



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

MARIANA GARCIA MENDONÇA LOPES

SIMULAÇÕES NUMÉRICAS E IMPRESSÕES 3D DE DISTRIBUIDORES DE
VAZÃO PARA O ESCALONAMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL EM
MILIRREACTORES.

NUMERICAL SIMULATION AND 3D PRINTING OF FLOW DISTRIBUTORS
FOR NUMBERING-UP OF BIODIESEL SYNTHESIS IN MILLIREACTORS.

CAMPINAS

2018

MARIANA GARCIA MENDONÇA LOPES

SIMULAÇÕES NUMÉRICAS E IMPRESSÕES 3D DE DISTRIBUIDORES DE
VAZÃO PARA O ESCALONAMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL EM
MILIRREATORES.

Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Mestra em
Engenharia Química.

Orientador: PROF. DR. OSVALDIR PEREIRA TARANTO

Coorientador: DR. HARRSON SILVA SANTANA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA
MARIANA GARCIA MENDONÇA LOPES, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. OSVALDIR PEREIRA TARANTO

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2016/20842-4

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

L881s Lopes, Mariana Garcia Mendonça, 1991-
Simulações numéricas e impressões 3D de distribuidores de vazão para o escalonamento da síntese de biodiesel em milirreatores / Mariana Garcia Mendonça Lopes. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Osvaldir Pereira Taranto.
Coorientador: Harrson Silva Santana.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Processos químicos. 2. Biodiesel. 3. Escalonamento de processos. 4. Escalonamento de produção. I. Taranto, Osvaldir Pereira, 1963-. II. Santana, Harrson Silva, 1984-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Numerical simulation and 3D printing of flow distributors for numbering-up of biodiesel synthesis in millireactors

Palavras-chave em inglês:

Chemical processes
Biodiesel
Scheduling of processes
Production scheduling

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Osvaldir Pereira Taranto [Orientador]
Lucimara Gaziola de La Torre
João Lameu da Silva Júnior

Data de defesa: 20-02-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Mariana Garcia Mendonça Lopes e aprovada em 20 de fevereiro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

(Orientador)

Prof^a. Dr^a. Lucimara Gaziola de la Torre

Prof. Dr. João Lameu da Silva Júnior

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais, João e Alda, e ao meu irmão Cleon, por apoiar as minhas escolhas, pelos conselhos e pelo amor incondicional.

Ao meu namorado Gustavo pela paciência e compreensão nos momentos difíceis, e principalmente pelo companheirismo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto, pelos ensinamentos e por acreditar na minha capacidade.

Ao meu coorientador, Dr. Harrison Silva Santana, pela paciência, ensinamentos, conselhos, incentivo e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. João Lameu Silva Jr pelos ensinamentos do ANSYS CFX e do ICEM.

Aos alunos de iniciação científica Vinícius e Felipe, pela ajuda nos ensaios experimentais.

Aos colegas de laboratório, pelo apoio, incentivo e por contribuir no meu aprendizado.

Aos amigos e família, pela compreensão e pelo auxílio em vários momentos.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho. Muito obrigada!

RESUMO

A microplanta química realiza o aumento da produção pela paralelização de micro/milirreatores. O escalonamento está diretamente relacionado com a distribuição uniforme de fluxo através dos micro/milirreatores, feita pelo distribuidor de vazão. Sendo que uma má distribuição, causada por designs inadequados de distribuidores, reduz a performance da microplanta. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi aplicar impressoras 3D e simulações numéricas no desenvolvimento de distribuidores de vazão e projetar e fabricar uma estrutura de suporte e milirreatores para o escalonamento da síntese de biodiesel. Além de obter dados sobre escoamento, uniformidade de fluxo e rendimento reacional através de ensaios experimentais e computacionais. A metodologia consistiu do design dos distribuidores, da estrutura de suporte e dos milirreatores; da fabricação das peças em impressora 3D; e dos testes experimentais e computacionais de vazão e reação. Nas simulações numéricas, foram utilizadas duas abordagens: escoamento multicomponente (MF) e volume de fluido (VOF). Inicialmente, foram testados nove distribuidores de fluxo, divididos em distribuidor retangular (RD), distribuidor cônico com obstáculo (DCO) e distribuidor cônico sem obstáculo (DCS). Os valores do coeficiente de fluxo de não uniformidade (Φ) foram obtidos para cada distribuidor em testes com água. O design do distribuidor influenciou na uniformidade de fluxo e os distribuidores DCO com 13 mm de altura (DCO13), o DCO com 52 mm de altura (DCO52) e DCS com 26 mm de altura (DCS26) apresentaram melhor desempenho atingindo Φ abaixo de 1%. Nas simulações com água, o VOF foi o mais adequado para representar o escoamento. Os distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26 foram testados experimental e computacionalmente para os ensaios com etanol, óleo de girassol e a mistura. De forma geral, as abordagens computacionais não se mostraram adequadas na representação dos dados experimentais. O DCS26 e DCO52 apresentaram melhor desempenho ($\Phi < 1\%$) para o escoamento de etanol e óleo de girassol, respectivamente. Para a mistura foram obtidos altos valores de Φ e também foi observada a ocorrência de reação no distribuidor. Portanto, o escalonamento foi realizado utilizando a configuração com dois distribuidores (DCS26 e DCO52). No escalonamento, as tubulações utilizadas para o óleo e para o etanol seguiram a razão L/D (comprimento pelo diâmetro) de 39 e de 113, respectivamente, que ofereceram menor perda de carga. O desvio na uniformidade de fluxo obtido para a microplanta foi de 4,2% e o rendimento reacional global foi de 42%. Biodiesel foi produzido a uma taxa de 126,4 mL min⁻¹. Conclui-se que a microplanta desenvolvida utiliza estratégias eficientes para o escalonamento da produção de biodiesel.

ABSTRACT

Micro-chemical plants are chemical plants that use micrometric structures using the numbering-up of microdevices. The flow uniformity distribution through these microdevices are made by the flow distributor. Inadequate designs reduce the micro-chemical plant performance. The present research aims to perform the 3D printing and numerical simulations of flow distributor designs and manufacture a support structure and millireactors for numbering-up of biodiesel synthesis. Also, evaluate the flow uniformity and the reaction yield obtained from experimental and numerical tests. The methodology consists of distributor, support structure and millireactor designs; 3D printing; and experimental tests and numerical simulations of flow and biodiesel synthesis. In the numerical simulations, two approaches were used: single-phase flow and volume of fluid (VOF). Initially, nine flow distributors divided into rectangular distributor (DR), conical distributor with obstacle (DCO) and conical distributor without obstacle (DCS) were tested with water flow. The non-uniformity flow coefficient values (Φ) were obtained for each distributor. The distributor design influenced flow uniformity and DCO with 13 mm height (DCO13), DCO with 52 mm height (DCO52) and DCS with 26 mm height (DCS26) had a better performance, reaching Φ below 1%. The VOF was the most adequate to represent the distributors flow. The DCO13, DCO52 and DCS26 distributors were numerically and experimentally tested for ethanol, sunflower oil and mixture. In general, the numerical approaches were not adequate in representation of experimental data. DCS26 and DCO52 presented best performance ($\Phi < 1\%$) for the ethanol and sunflower oil, respectively. High Φ values were obtained for the mixture tests and were observed reaction occurred in the distributor. Therefore, the numbering-up was performed with two distributors (DCS26 and DCO52). The numbering-up used L/D configuration (length by diameter) of 39 and 113 for oil pipes and ethanol pipes, respectively, which showed less pressure drop. The deviation in flow uniformity for the micro-chemical plant was 4.2% and the overall reaction yield was 42%. Biodiesel was produced at a flow rate of $126.4 \text{ mL min}^{-1}$. It is concluded that the developed micro-chemical plant uses efficient strategies for the numbering-up of biodiesel synthesis.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviaturas

3D	3 dimensões
ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
PLA	Ácido polilático
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i>
DCO	Distribuidor cônico com obstáculo
DCS	Distribuidor cônico sem obstáculo
RD	Distribuidor Retangular
MF	Escoamento monofásico
MC	Escoamento multicomponente
VOF	Volume de fluido
TG	Triglicerídeos
A	Álcool
GL	Glicerol
E	Etil éster

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos	
A	Área dos picos de ácido graxos
C	Concentração molar, mol m ⁻³
D _{1, 2, ..., n}	Diâmetro, mm
D _i	Coefficiente de difusão, m ² s ⁻¹
FAEE	Percentagem de ésteres etílicos, %
G, g	Gravidade, m s ⁻²
H	Altura, mm
\vec{k}	Constante da taxa de reação direta
\bar{k}	Constante da taxa de reação reversa
L	Comprimento, mm
M _w	Massa molecular, kg kmol ⁻¹
N	Número total de saídas/ milirreatores
p	Pressão, kg m ⁻¹ s ⁻²
Q	Vazão, mL min ⁻¹
r	Taxa de reação, m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
Re	Número de Reynolds
S	Fonte de massa
U, u	Velocidade, m s ⁻¹
v'	Coefficiente de estequiometria dos reagentes
v''	Coefficiente de estequiometria dos produtos
Y	Fração mássica
α	Fração volumétrica
β	Razão de escoamento
$\bar{\beta}$	Razão de escoamento média
Δp	Queda de pressão, Pa
μ	Viscosidade, kg m ⁻¹ s ⁻¹
ρ	Massa específica, kg m ⁻³
Φ	Coefficiente de não-uniformidade de fluxo, %
Subscritos	
i	Saída / Milirreator
global	Modulo
m	Média

SUMÁRIO

1.	Introdução e Justificativa.....	11
1.1	Objetivos.....	12
1.2	Contribuição para área.....	13
2.	Revisão Bibliográfica.....	13
2.1	Microfluídica e síntese de biodiesel.....	13
2.2	Microplantas.....	15
2.3	Distribuidores de vazão.....	19
2.4	Impressão 3D aplicada a micro e macrossistemas.....	25
3.	Materiais e métodos.....	31
3.1	Designs e fabricação de dispositivos.....	31
3.2	Ensaio experimentais.....	37
3.3	Uniformidade de fluxo.....	42
3.4	Metodologia computacional.....	43
4.	Resultados.....	48
4.1	Avaliação dos distribuidores de vazão em ensaios com água.....	48
4.2	Resultados dos ensaios experimentais e computacionais com etanol.....	59
4.3	Resultados dos ensaios experimentais e computacionais com óleo de girassol.....	64
4.4	Resultados dos ensaios experimentais e computacionais com a mistura de etanol e óleo de girassol.....	69
4.5	Síntese de biodiesel em milirreatores.....	83
4.6	Escalonamento da síntese de biodiesel.....	85
5.	Conclusão.....	93
5.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	94
6.	Referências Bibliográficas.....	96
	ANEXOS.....	102

1. Introdução e Justificativa

A microfluídica é a ciência que estuda escoamento de fluidos em estruturas com dimensões de micrômetros e suas principais vantagens são a utilização de menor quantidade de reagente e amostra, menor tempo de reação, baixo custo de fabricação, maior área superficial e elevada transferência de calor (Wirth, 2013; Whitesides, 2006). Na literatura, os estudos da aplicação de microdispositivos (microrreatores) na síntese de biodiesel, (i.e., reação de transesterificação do álcool com triglicerídeo formando biodiesel e glicerol) estão relacionados com o desenvolvimento de microdispositivos, com foco no rendimento da reação, e não no aumento da produção utilizando vários desses microdispositivos (Aghel et al., 2014; Schwarz et al., 2013; Santacesaria et al., 2012; Sun et al., 2010).

O aumento da produção de um determinado produto pelo aumento da quantidade de microdispositivos é conhecido como escalonamento. O escalonamento pode ser realizado pela utilização de vários micro/milirreatores dispostos paralelamente e pela multiplicação desses microdispositivos. O aumento de produção utilizando microdispositivos é conhecido como microplanta química. Um exemplo de microplanta química que utiliza a multiplicação de microdispositivos iguais é apresentada por Billo et al. (2015) para a produção de biodiesel, em que são empregados 14000 microrreatores a uma taxa de produção de $2,47 \text{ L min}^{-1}$.

A microplanta química pode ser desenvolvida, também, a partir da configuração de escalonamento que utiliza micro/milirreatores dispostos paralelamente (Han et al., 2017; Su et al., 2016; Togashi et al., 2009). Essa configuração permite trabalhar com diferentes temperaturas e pressões e são flexíveis na substituição de suas unidades. Para isso é necessário um dispositivo que faça a distribuição uniforme de fluxo, conhecido por distribuidor de vazão, e uma estrutura de suporte que permita agrupar paralelamente os micro/milirreatores e que seja flexível de acordo com a demanda de produção. Designs inadequados de distribuidores de vazão causam a má distribuição de fluxo, que reduz a performance da microplanta (Tonomura et al., 2012). Dessa forma, o distribuidor de vazão tem o objetivo de manter a uniformidade de fluxo para que o desempenho e performance da unidade de escalonamento (microplanta) seja compatível com o rendimento de um único microrreator (Saber et al., 2010).

A avaliação da uniformidade de fluxo de um distribuidor de vazão pode ser feita por simulação numérica. Por exemplo, Zhang et al. (2011) simularam o escoamento em

três tipos de distribuidores utilizando o programa ANSYS CFX e testaram, também, a influência do tipo de alimentação (entrada de líquido) no distribuidor de vazão. A validação das simulações foi realizada através de um teste experimental de escoamento de água em um dos modelos de distribuidores. Liu et al. (2010) e Gomes et al. (2009) desenvolveram diferentes tipos de distribuidores de vazão e apresentaram sua performance tanto experimental, como computacional. Os modelos que foram desenvolvidos para os testes experimentais foram construídos em acrílico e teflon com aço inoxidável e foram utilizados para validação dos ensaios computacionais.

A simulação numérica é uma das formas de se observar o comportamento do escoamento dos fluidos nos distribuidores de vazão, mas precisa ser confirmada através de experimentos. Para isso, é necessário construir e testar experimentalmente esses distribuidores. A impressão 3D possibilita, em poucas horas, a produção do dispositivo utilizando material de baixo custo, além de proporcionar liberdade para projetar os dispositivos (Cooper, 2011 e Kitson et al., 2012).

A impressão 3D consiste na fabricação camada por camada de objetos físicos diretamente de objetos digitais e pode ser uma maneira mais fácil, rápida e econômica de fabricar os distribuidores de vazão, a estrutura de suporte e os microrreatores. Zhang et al. (2016) apresentaram algumas vantagens do uso da impressora 3D para produção de microdispositivos em relação aos métodos convencionais de fabricação 3D de microrreatores (e.g., litografia macia). Além disso, Bara et al. (2013) e Mardani et al. (2016) enfatizaram que essa técnica permite fabricar peças de maneira rápida, com economia de material e também projetar designs personalizados, com partes remontáveis que facilitam a substituição de peças de acordo com a demanda.

Diante disso, este trabalho visa realizar o aumento da produção de biodiesel através do escalonamento de microrreatores em paralelo. Desenvolver distribuidores de vazão aplicando técnicas de impressão 3D e simulações numéricas. Projetar e fabricar uma estrutura de suporte (suporte para os microrreatores) e microrreatores para o escalonamento da síntese de biodiesel.

1.1 Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo geral contribuir para o desenvolvimento de distribuidores de vazão aplicando técnicas de impressão 3D e simulações numéricas; projetar e fabricar uma estrutura de suporte e microrreatores para o escalonamento da síntese de biodiesel. Como objetivos específicos têm-se:

- Aplicação de impressoras 3D na fabricação de distribuidores, estrutura de suporte e milirreatores;
- Testar experimentalmente diferentes designs de distribuidores de vazão com água e eleger os de melhor desempenho para a realização de simulações numéricas;
- Analisar experimental e numericamente a uniformidade de fluxo para o etanol, o óleo de girassol e a mistura de etanol e óleo dos distribuidores de melhor desempenho;
- Obtenção de dados sobre escoamento, uniformidade de fluxo, na unidade de escalonamento através de ensaios experimentais com etanol e óleo de girassol;
- Realização da síntese de biodiesel na unidade de escalonamento (microplanta);

1.2 Contribuição para área

Neste trabalho propõe-se a aplicação de impressoras 3D e simulações numéricas no desenvolvimento de distribuidores de vazão e o projeto e a fabricação de uma estrutura de suporte e de milirreatores para o escalonamento da síntese de biodiesel. A utilização de impressão 3D e modelagem e simulação no desenvolvimento dessa unidade são as principais inovações desse estudo. Por fim, acredita-se que esse estudo possa contribuir de forma significativa para a construção de microplantas químicas baseada em micro/milirreatores em paralelo para produção em grande escala.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Microfluídica e síntese de biodiesel

A microfluídica é a ciência que estuda pequenas quantidades de fluidos, utilizando estruturas com dimensões de dezenas a centenas de micrômetros (Whitesides, 2006). As principais vantagens dos sistemas microfluídicos são a utilização de menor quantidade de reagente e amostra, baixo custo de fabricação, área superficial elevada em relação ao volume que minimiza os efeitos de resistência a transferência de massa e calor e que permite que prevaleça a cinética de reação, acarretando em menor tempo de reação (Wirth, 2013; Whitesides, 2006). As aplicações dessa área incluem espectroscopia de massa, biologia celular, partículas poliméricas, microanálises e produção de biocombustíveis, em especial o biodiesel (Tonomura et al., 2002; Whitesides, 2006; Billo et al., 2015).

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, produzido por matérias-primas renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais. A micro-emulsão, o craqueamento térmico e a transesterificação são alguns dos métodos utilizados para a produção de biodiesel (Maher e Bressler, 2007; Vivek e Gupta, 2004; Schuchardt et al., 1998). A reação de transesterificação é o método mais comum de produção de biodiesel e consiste na reação de um álcool com o triglicerídeo (óleo vegetal), formando ésteres (biodiesel) e glicerol, sendo realizada na presença de catalisadores ácidos, alcalinos ou enzimáticos. Essa reação tem como principal objetivo reduzir a viscosidade dos óleos vegetais e assim utilizar o biodiesel diretamente nos motores, sem a necessidade de grandes alterações (Meher et al., 2006).

As matérias primas utilizadas na reação de transesterificação são o óleo vegetal, o álcool e o catalisador. Os óleos vegetais são obtidos de sementes de soja, algodão, girassol, pinhão manso entre outros vegetais (Ramos et al., 1999). O metanol e o etanol, álcoois de cadeia curta, são geralmente utilizados na produção de biodiesel. O metanol é o mais utilizado na maior parte dos países produtores de biodiesel, porém é um material tóxico. Já o etanol é um produto renovável, biodegradável e não tóxico (Ramos et al., 1999). A reação de transesterificação normalmente acontece na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Apesar da catálise heterogênea favorecer a separação do biodiesel do glicerol, a catálise homogênea alcalina (hidróxido de sódio) apresenta maior viabilidade econômica (Ramos et al., 1999).

Na macroescala, a reação de transesterificação ocorre geralmente em reatores em batelada, porém para alcançar altos índices de conversão são necessários alguns minutos ou horas de reação (Jachuck et al., 2011). Os microrreatores se apresentam como uma alternativa à síntese de biodiesel, pois possuem algumas vantagens em relação aos reatores em batelada, como, por exemplo, baixo tempo de residência para atingir elevadas conversões. Santana et al. (2017) desenvolveram um microrreator com elementos estáticos, no qual foi alcançado 99,53% de FAEE (porcentagem de ésteres etílicos), a uma temperatura de 50 °C, com uma razão molar etanol/óleo de girassol de 9, com concentração de 1% de NaOH em etanol (catalisador) e com tempo de residência aproximado de 12 s. Nos últimos anos foram realizados diversos estudos sobre a síntese de biodiesel em microrreatores que exploram a influência do tipo de geometria e os efeitos das variáveis de processo (temperatura, concentração de catalisador e razão molar) na eficiência reacional (Pontes et al., 2017; Aghel et al., 2014; Schwarz et al., 2013; Santacesaria et al., 2012; Sun et al., 2010).

Porém, esses trabalhos focam no desenvolvimento de microrreatores e não na avaliação do aumento da produção de biodiesel. Billo et al. (2015) publicaram um artigo reportando o processo de fabricação e montagem de uma produção completa de biodiesel utilizando microrreatores, conforme Figura 1. A taxa de produção de biodiesel reportada foi de 2470 mL min^{-1} , atingindo uma capacidade de 1,2 milhões de litros por ano. Para alcançar essa produção, foram empregadas 14000 unidades de polietileno com microcanais de $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ de profundidade e largura, respectivamente. A estrutura continha no total 35 *manifolds*, os quais possuíam um conjunto de entradas e saídas e 8 módulos cada um. Em cada módulo foi agrupado 50 microdispositivos. O processo de fabricação das unidades consistiu de 7 etapas e durou 3 meses. Essa planta de produção de biodiesel reportada por Billo et al. (2015) utilizando microrreatores é denominada como microplanta química.



Figura 1. Visão geral de 18 *manifolds* (7200 microdispositivos) da microplanta utilizada na produção de biodiesel. Fonte: Billo et al., 2015.

2.2 Microplantas

Microplantas químicas podem ser entendidas como plantas químicas que utilizam estruturas micrométricas principalmente microrreatores, micromisturadores e microtrocaadores de calor (Hasebe, 2004). No desenvolvimento de uma microplanta química ocorrem as etapas de design, implementação, instrumentação e controle da microplanta. Entretanto, a literatura apresenta poucos exemplos de utilização de microplantas química para produção comercial, sendo seu potencial pouco explorado

pelas empresas. Han et al. (2017) apresentam um conceito de *factory-in-chip* (fabrica em chip) que propõe atingir produção industrial utilizando uma estratégia de expansão multidimensional baseada na integração de módulos, conforme a Figura 2. Portanto, para realizar a ampliação, N microcanais seriam paralelizados em uma matriz bidimensional, e as matrizes M seriam empilhadas de forma reconfigurável como um módulo. A integração dos módulos Q formariam um sistema com uma taxa de produção proporcional a escala $N \times M \times Q$.

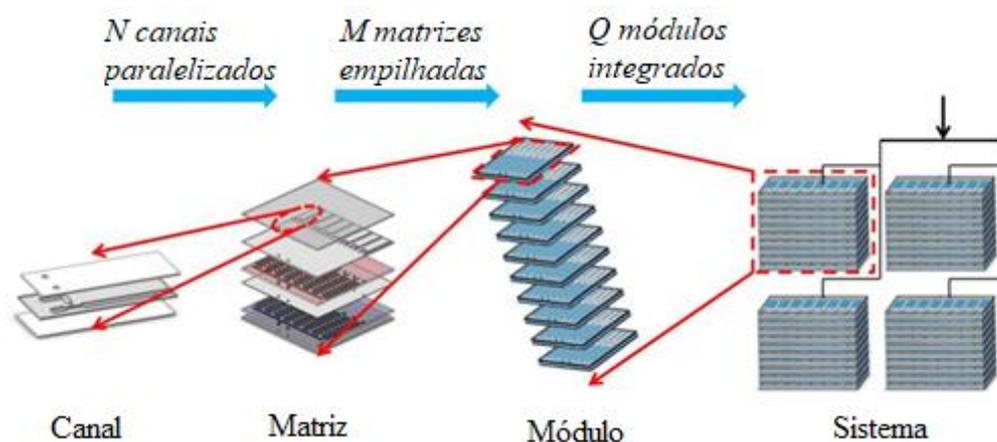


Figura 2. Estratégia multidimensional de *scale-up*. Adaptado de Han et al. (2017).

Portanto o aumento da produção de um determinado produto em uma microplanta química pode ser realizado através da utilização de várias unidades micrométricas (*numbering up* – escalonamento), sendo ela normalmente dada em dois diferentes tipos de configuração. A primeira envolve o uso de um dispositivo composto de várias unidades micrométricas dispostas paralelamente, e a segunda configuração envolve a multiplicação de microestruturas iguais.

Iwasaki et al. (2006) demonstraram a aplicação de uma microplanta química para a polimerização do metil metacrilato composta de 8 reatores tubulares. A unidade responsável pelo processo de polimerização consistia de 5 camadas. A primeira camada tinha a função de dividir a corrente de entrada em oito subcorrentes e na última camada essas subcorrentes eram reagrupadas. As camadas 2-4 possuíam os microrreatores tubulares. O diâmetro interno dos tubos de aço inoxidável nas camadas 2, 3 e 4 foram 500, 500 e 1000 μm , respectivamente. Além das camadas de reação, a microplanta ainda contava com tanques de armazenamento, bombas e sistema de controle de temperatura. A planta foi operada por 6 dias ininterruptos, sem o aumento da pressão e da temperatura do reator a uma taxa máxima de produção de 1,83 mL min^{-1} .

Snytnikov et al. (2010) desenvolveram um dispositivo composto de 26 reatores de microcanais para a oxidação preferencial do CO (reação catalítica para remoção de CO de uma corrente de hidrogênio). Os 26 reatores de microcanais (4 mm x 14 mm x 50 mm) foram dispostos em 9 camadas dentro do dispositivo e foram operados utilizando uma taxa de fluxo total de 1000 a 3000 mL min⁻¹.

Yap et al. (2017) avaliaram o rendimento de uma reação trifásica de hidrogenação em um módulo composto por 8 milirreatores de 1 mm de diâmetro interno e 30 m de comprimento. Nesse sistema foram utilizados três distribuidores do tipo bifurcação para cada uma das fases (fase líquida aquosa, líquida orgânica e gasosa). Os distribuidores apresentaram desvios menores que 1% devido ao sistema de regulação da pulsação da bomba peristáltica. A uniformidade de fluxo foi avaliada também em toda a microplanta, sendo os desvios de 5% e 7% para os sistemas bifásico e trifásico sem reação, respectivamente. Nessas condições o sistema alcançou rendimento médio de 83% com vazões de 20 µL min⁻¹, 40 µL min⁻¹ e 2,9 mL min⁻¹ para as fases orgânica, aquosa e gasosa, respectivamente.

Han et al. (2017) formaram um sistema composto por 5 módulos, sendo que cada módulo consistia de 10 matrizes de canais, totalizando 400 microcanais, conforme a Figura 2. Esse sistema foi utilizado para o tratamento de água residuais utilizando a técnica de gotejamento, em que cada módulo foi submetido a uma vazão total de 100 mL min⁻¹ (80 mL min⁻¹ fase contínua e 20 mL min⁻¹ da fase dispersa). A vazão total do sistema foi de 500 mL min⁻¹ e a eficiência de remoção de 65,3% foi alcançada. Todos esses estudos se enquadram na primeira configuração de escalonamento de uma microplanta química.

Um exemplo da segunda configuração pode ser visto na microplanta desenvolvida por Billo et al. (2015). Outros exemplos de multiplicação de microestruturas, para se elevar a produção, são apresentados pela empresa CORNING. As microplantas fornecidas pela empresa são compatíveis com uma grande variedade de reagentes químicos que podem ser operadas em meios ácidos e básicos a elevadas temperaturas. Elas são constituídas de módulos fluídicos, nos quais ocorrem a mistura e a reação dos reagentes, além das unidades de distribuição e coleta dos produtos. O reator CORNING G1 SiC apresentado na Figura 3, por exemplo, apresenta uma taxa de escoamento de 30 a 200 mL min⁻¹. Os módulos fluídicos contêm 10 mL de volume interno e podem ser operados -60 °C a 200 °C e 0 a 18 bar.

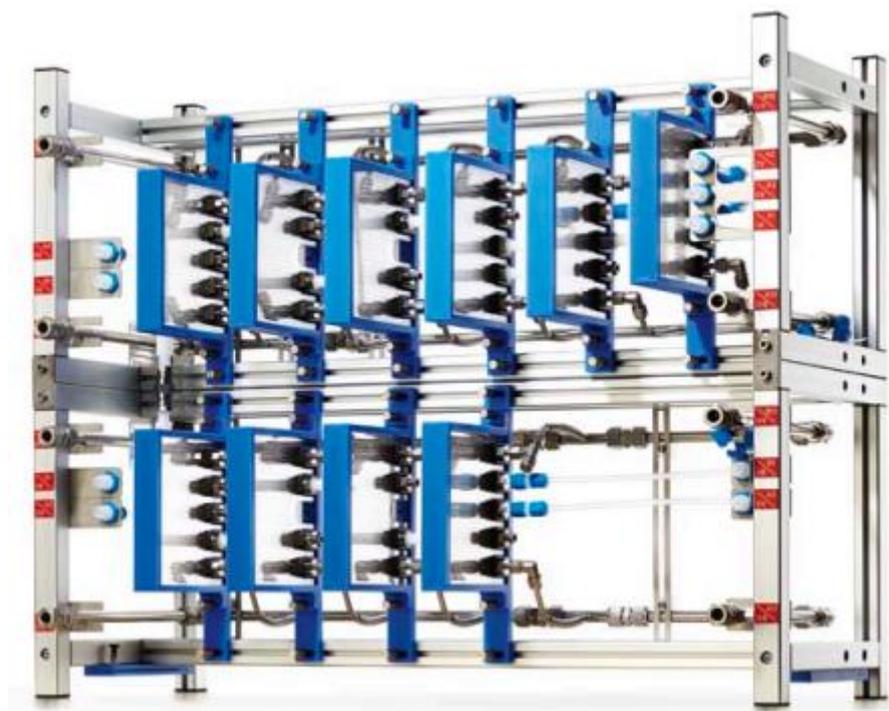


Figura 3. Reator CORNING G1 SiC. Fonte: Corning, 2016.

Togashi et al. (2009) utilizaram 20 microrreatores para conduzir as três seguintes reações: bromação de dimetilfenol, nitração de fenol e uma reação redutiva de hidreto de diisobutilalumínio. Os microrreatores foram rearranjados em paralelo formando uma estrutura com 5 microrreatores e a unidade de produção foi organizada com 4 dessas estruturas em paralelo. A microplanta também contava com um sistema de controle de fluxo, de temperatura reacional e um sistema de monitoramento. A uniformidade do fluxo paralelo e da taxa de fluxo foram avaliadas por 4 horas em operação contínua em que a perda de carga permaneceu constante e a taxa de produção foi de 10 mL min^{-1} .

Como visto nos exemplos anteriores, há diferentes tipos de estruturas de microplantas que são utilizadas para aumentar a capacidade de produção. Dessa maneira, técnicas de modelagem e simulação e impressão 3D podem ajudar pesquisadores e engenheiros a testarem de maneira mais fácil, rápida e econômica os diferentes designs de microplantas. Porém, para o funcionamento correto das microplantas químicas, geralmente é necessário que ocorra uma uniformidade de fluxo nas unidades de microdispositivos (Hasebe, 2004). Essa uniformidade de fluxo é realizada normalmente através de um distribuidor de vazão, que tem como objetivo garantir a uniformidade de fluxo em cada microdispositivo, tornando o design da microplanta completo e operacional. Nas próximas seções serão apresentados, além de uma revisão de

distribuidores, estudos que mostram como modelagem e simulação e impressão 3D podem ajudar no desenvolvimento de distribuidores eficientes.

2.3 Distribuidores de vazão

O escalonamento de uma microplanta química está diretamente relacionado com a distribuição uniforme de fluxo através dos microdispositivos em paralelo, feita pelo distribuidor de vazão. A má distribuição é causada por designs inadequados dos distribuidores de vazão, os quais reduzem a performance da microplanta (Tonomura et al., 2012). Wang et al. (2016) abordam a dificuldade de manter as características de transporte e reação obtidas para um único microrreator quando se realiza o escalonamento de uma microplanta, ressaltando a importância de um design de distribuidor de vazão adequado. Dessa forma, o distribuidor de vazão tem o objetivo de manter a uniformidade de fluxo para que a performance da unidade de escalonamento (microplanta) seja compatível com o rendimento de um único microrreator (Saber et al., 2010).

Para resolver esse problema, vários tipos de distribuidores foram desenvolvidos. Wang et al. (2016) apresentam duas categorias nas quais os distribuidores podem ser enquadrados, conforme a Figura 4.

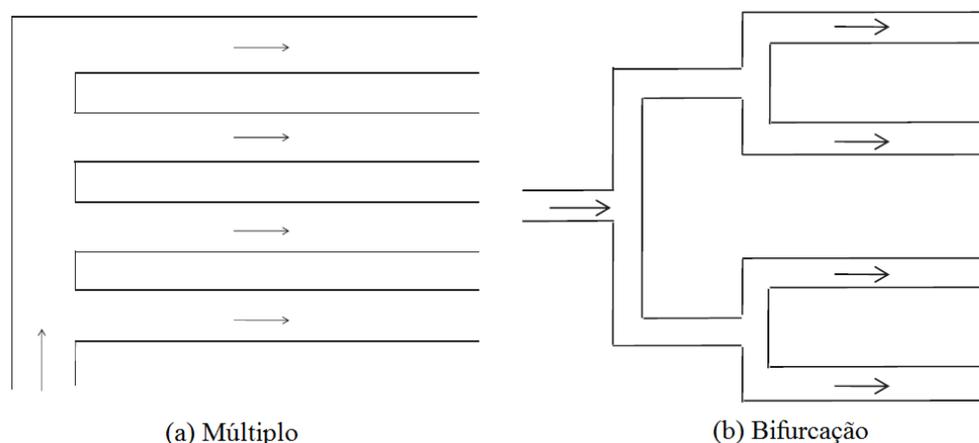


Figura 4. Categoria de distribuidores de vazão. Adaptado de Wang et al., 2016.

O distribuidor de vazão tipo múltiplo (Figura 4a) possui uma entrada direta que abastece perpendicularmente os outros canais (*manifold*). Já o distribuidor de vazão tipo bifurcação (Figura 4b) realiza a alimentação na posição central e tem a corrente principal dividida em outras duas subcorrentes. Na pesquisa realizada por Wang et al. (2016) foi relatado que o comprimento e a forma do distribuidor de vazão múltiplo, a largura e a

localização da entrada e da saída do microrreator são os parâmetros que mais influenciam a uniformidade de fluxo nos microcanais.

Liu et al. (2010) apresentaram três distribuidores de fluxos do tipo bifurcação que foram desenvolvidos no programa SOLIDWORKS (Figura 5a, 5b e 5c). As simulações numéricas dos designs projetados foram realizadas no programa FLUENT e resultados foram validados experimentalmente por um teste de velocidade de fluxo de ar nos canais do distribuidor fabricado em Plexiglas® (acrílico). Após a validação, analisaram a influência dos três diferentes distribuidores na uniformidade de fluxo. O distribuidor com canto arredondado (Figura 5b) apresentou melhor resultado, com um coeficiente de não-uniformidade de fluxo (desvio padrão da vazão de cada uma das saídas do distribuidor em relação a vazão total das saídas) de fluxo menor que 1%. Analisaram também o efeito da variação do parâmetro de dimensão L/D (razão entre o comprimento e a largura) do canal da bifurcação na uniformidade de fluxo. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que para uma razão L/D igual a 5 para todas as bifurcações a distribuição de fluxo é melhor. De uma forma geral, todos os distribuidores tiveram decréscimo na uniformidade de fluxo com o aumento dos valores de Reynolds (aumento da velocidade).



Figura 5. Canal de fluxo do tipo bifurcação com a) canto com quinas, b) canto arredondado e c) circular. Adaptado de Liu et al., 2010.

Zhang et al. (2011) simularam três tipos de distribuidores utilizando o programa ANSYS CFX, conforme a Figura 6. O primeiro, Distribuidor I, foi um tubo reto com 10,3 m de comprimento, 203 mm de diâmetro e com 12 orifícios de 55 mm de diâmetro para a saída de água. O Distribuidor II foi a combinação de um tubo reto com 11,5 m de comprimento, 240 mm de diâmetro e 10 orifícios com uma calha (segunda distribuição de líquido) de 0,72 m de largura e 0,75 m de profundidade contendo 8 saídas de água (4 de cada lado da calha) de 0,3 m de largura e 0,35 m de profundidade. Por fim, o Distribuidor III que consistiu de um tubo de 11,5 m de comprimento com 4 saídas de 229 mm de diâmetro que alimentavam água para 4 calhas na posição central. As 4 calhas

tinham dimensões de 0,6 m de largura e 0,45 m de profundidade, porém apresentavam diferentes comprimentos e números de saídas. As calhas 1 e 4 possuíam 7,78 m de comprimento e 17 saídas e as calhas 2 e 3 tinham 10,16 m de comprimento e 21 saídas. Os distribuidores estudados por Zhang et al. (2011) podem ser enquadrados nas categorias apresentadas na Figura 4, sendo que o Distribuidor I segue o design do distribuidor de vazão tipo múltiplo e o Distribuidor III o design do distribuidor de vazão tipo bifurcação. Os autores testaram a influência do tipo de alimentação (entrada de líquido) do distribuidor de vazão na uniformidade de fluxo nas saídas do distribuidor. O design que apresentou uma distribuição mais uniforme na saída dos orifícios foi com alimentação central vertical (Figura 6d).

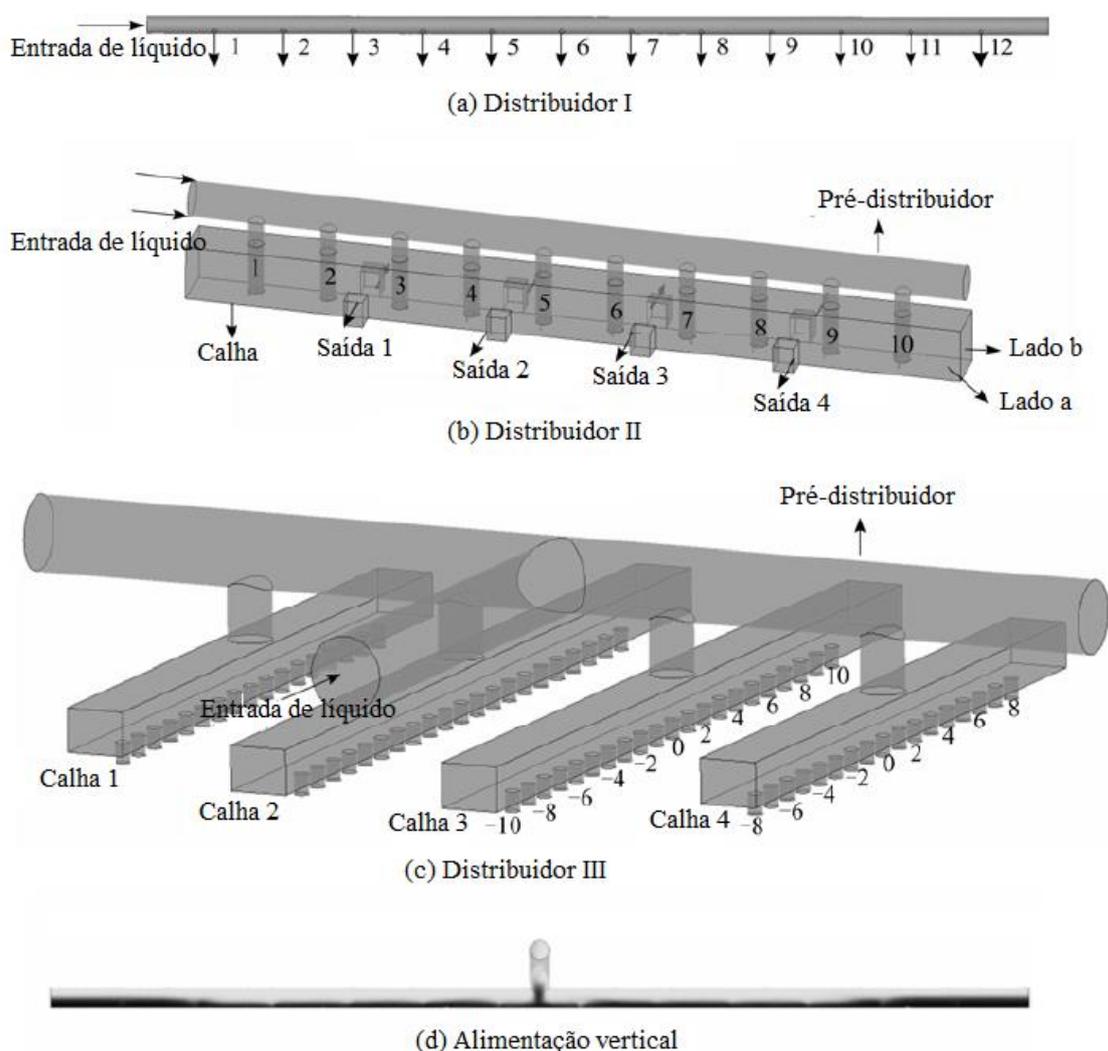


Figura 6. Distribuidores de vazão. Adaptado de Zhang et al., 2011.

Outros tipos de distribuidores de vazão foram desenvolvidos para melhorar a uniformidade do fluxo nos microrreatores. Tonomura et al. (2012) apresentaram o

distribuidor SRFD (*slit-and-recombine-type flow distributor* – Figura 7) que consiste em canais com um comprimento L (mm) e largura D (mm). Os comprimentos definidos pelos autores foram $L_1 = L_4 = L$ e $L_2 = L_3 = \alpha L$, em que α é determinado por simulação CFD e introduzido para alcançar a distribuição uniforme do fluxo entre os microrreatores em paralelo. O programa COMSOL Multiphysics® 3.4 foi utilizado nas simulações para estimar a distribuição de fluxo da água a 293 K no distribuidor SRFD. Foram avaliados a influência da razão L/D juntamente com o aumento do número de Reynolds na variação da uniformidade do fluxo. Os autores concluíram que para números de Reynolds menores que 100 a uniformidade do fluxo era independente da razão L/D . Já para Reynolds maiores que 100 a diferença da velocidade de fluxo entre o Canal 1 e o Canal 2 (Figura 7) aumentou, sendo necessária a alteração do design do distribuidor para alcançar a distribuição uniforme do fluxo. Uma alternativa seria a utilização de controladores de fluxo, porém sua instalação nos canais requer alto custo e espaço extra, segundo os autores.

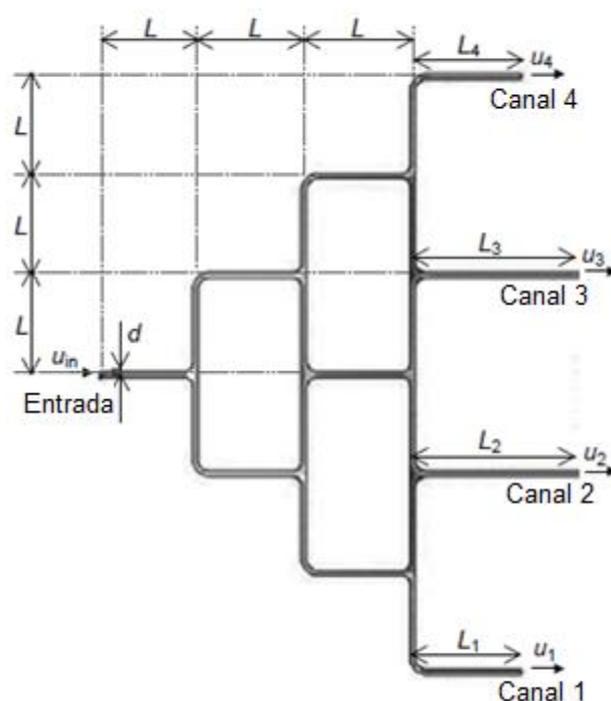


Figura 7. O distribuidor de fluxo SRFD. Adaptado de Tonomura et al., 2012.

Nagaki et al. (2016) alteraram o design do distribuidor SRFD adicionando mais um canal para atender o projeto com 5 microrreatores em paralelo. A pesquisa analisou experimentalmente o desempenho da reação de síntese de um intermediário do *Valsartan* (fármaco utilizado no tratamento de hipertensão arterial) a 120 °C com a utilização do

distribuidor de vazão SRFD combinado com 5 microrreatores em paralelo. Para isso, realizou-se a otimização do design do SRFD e, baseado nesses resultados, o distribuidor foi construído em aço inoxidável. Em seguida, avaliou-se experimentalmente a uniformidade de fluxo do distribuidor utilizando uma mistura de solventes (tetrahydrofurano e metanol) e obteve-se uma variação da vazão menor que 5% na saída de cada microrreator. Na análise de otimização dos parâmetros de reação, o melhor resultado apresentado para o tempo de residência foi de 4 min e para o rendimento foi de 85%, ambos referentes a taxa de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Após otimização do design do distribuidor SRFD e dos parâmetros de reação foi realizada a montagem da microplanta, conforme a Figura 8. Os microrreatores foram imersos em um banho de óleo a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ para controle da temperatura de reação. A microplanta operou continuamente por 1,5 horas e teve um aumento na produtividade de 49 mg h^{-1} para 184 mg h^{-1} .

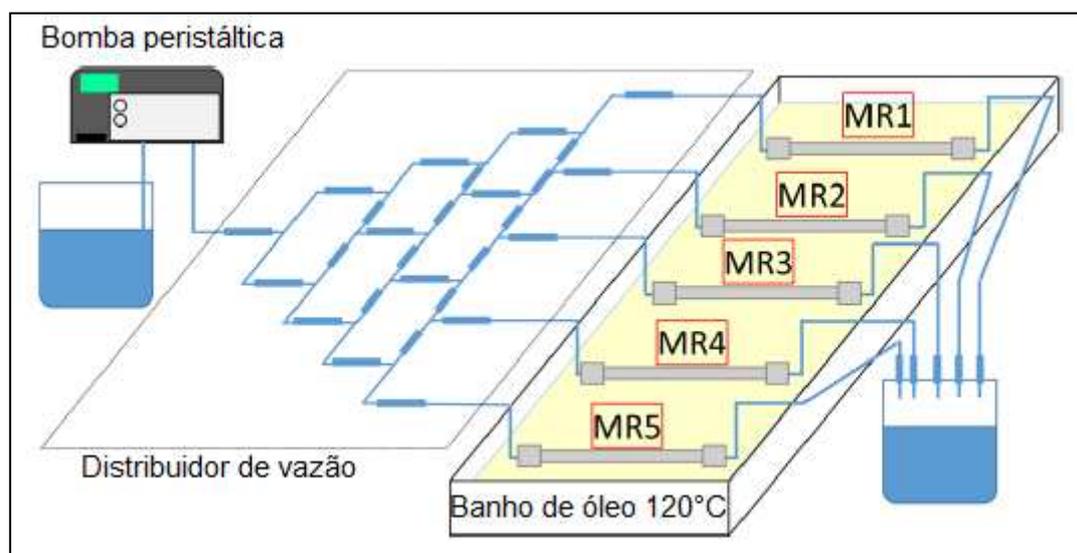


Figura 8. O distribuidor de fluxo SRFD conectado a cinco microrreatores em paralelo. Adaptado de Nagaki et al., 2016.

Su et al. (2016) analisaram experimentalmente o desempenho da reação fotocatalítica de uma mistura gás-líquido no escalonamento dos microrreatores em paralelo utilizando um distribuidor de vazão tipo bifurcação (Figura 9). O microrreator foi construído utilizando capilares de PFA (Perfluoro-alcóxi-alcano) com $0,5 \text{ mm}$ de diâmetro interno, $2,15 \text{ m}$ de comprimento e $0,95 \text{ mL}$ de volume. O escalonamento foi realizado utilizando 1, 2, 4 e 8 microrreatores em paralelo, em que foram apresentados dados de uniformidade de fluxo para cada canal individualmente. A distribuição de fluxo foi analisada para dois casos, com e sem reação fotocatalítica para várias vazões de

entrada. Os autores concluíram que em ambos os casos houve uma boa distribuição de fluxo, sendo os desvios padrão nas saídas do distribuidor para o caso sem reação e com reação de 5% e 10%, respectivamente (desvios padrão são normalmente maiores que 10% para estudos hidrodinâmicos de mistura gás-líquido (Su et al., 2016)). A queda de pressão no distribuidor foi um fator importante para assegurar uma boa distribuição de fluxo. Assim, o rendimento de cada microrreator no escalonamento foi compatível com o rendimento para um único dispositivo de reação, deixando evidente a uniformidade de fluxo obtida com o distribuidor.



Figura 9. Sistema de escalonamento com 8 microrreatores capilares. Fonte: Su et al., 2016.

Na literatura foi observado também um design de distribuidor de geometria cônica. O distribuidor, desenvolvido por Gomes et al. (2009), possuía 15 saídas conectadas ao reator NETmix® e era composto por duas partes: uma parte superior cônica oca e outra inferior com um obstáculo cônico. Assim as duas partes eram encaixadas de forma a proporcionar uma distribuição de fluxo radial (Figura 10a). As simulações CFD foram realizadas para escoamento de água nas vazões de 15, 50 e 150 L h⁻¹, utilizando programa FLUENT. A validação das simulações foi realizada por ensaios experimentais para as mesmas vazões de água utilizando o distribuidor cônico construído em teflon e aço inoxidável. Nesses ensaios experimentais os autores constataram o mesmo perfil de distribuição de fluxo que aquele obtido na simulação (Figura 10b). O desvio da vazão de

cada saída em relação a vazão total de todas as saídas do distribuidor (uniformidade de fluxo nas saídas do distribuidor) experimental e computacional foram menores que 4% e 2%, respectivamente. Assim, Gomes et al. (2009) concluíram que o design apresentado é de um ótimo distribuidor de fluxo.

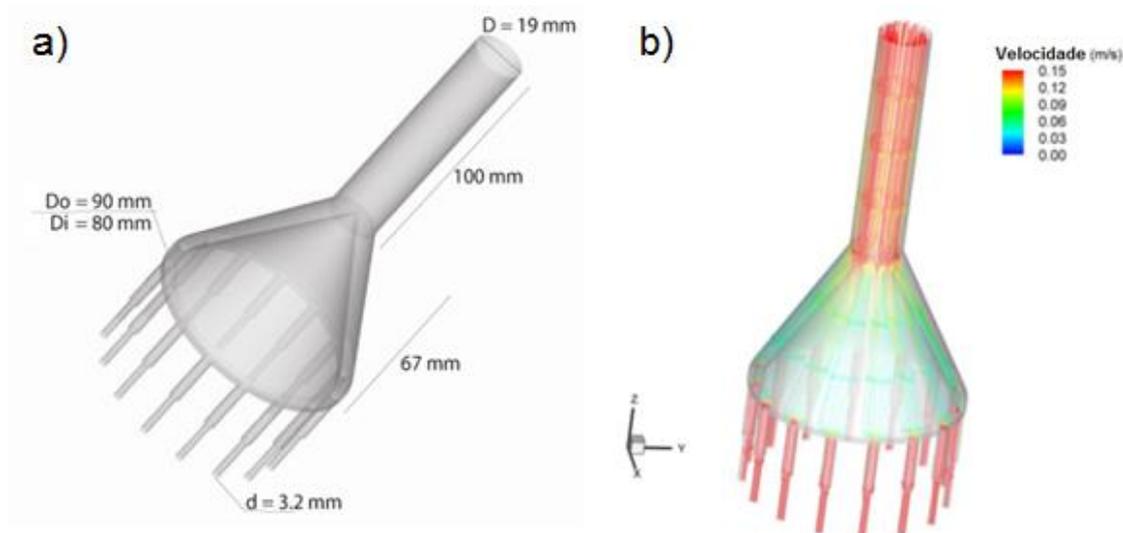


Figura 10. Distribuidor cônico: a) design e dimensões e b) linhas de corrente para vazão de teste de 150 L h^{-1} . Adaptado de Gomes et al., 2009.

A revisão bibliográfica apresentou alguns tipos de distribuidores de vazão e sua performance tanto experimental, como computacional. Para alguns casos da literatura, foi realizada a validação das simulações com ensaios experimentais utilizando modelos de distribuidores construídos, por exemplo, em acrílico e teflon com aço inoxidável (Liu et al., 2010; Gomes et al. 2009). A etapa de validação é realizada para que os resultados da simulação sejam comparados com os experimentais e, se os mesmos se apresentarem próximos, é possível utilizar a simulação para prever o comportamento de diferentes tipos de geometrias, sem a necessidade de realizar experimentos. Os ensaios experimentais estão relacionados diretamente com a fabricação de dispositivos que demandam tempo e recursos que muitas vezes não estão disponíveis. Dessa forma, a impressão 3D se apresenta como uma alternativa econômica e rápida para testar os vários designs de distribuidores e de estruturas de sustentação e milirreatores.

2.4 Impressão 3D aplicada a micro e macrossistemas

A impressão 3D consiste na fabricação camada por camada de objetos físicos diretamente de objetos digitais (Cooper, 2011). Essa técnica possibilita, em poucas horas,

a produção do dispositivo a partir do design inicial utilizando material de baixo custo, além de proporcionar liberdade para projetar os dispositivos (Kitson et al., 2012).

Zhang et al. (2016) apresentam algumas vantagens do uso da impressora 3D para produção de microdispositivos em relação aos métodos convencionais de fabricação (e.g., litografia macia), como: as impressoras 3D permitem o desenvolvimento de geometrias complexas em microescala; baixo custo de fabricação; economia no tempo de desenvolvimento; diversidade no tipo de material utilizado no desenvolvimento e designs personalizados.

Com o intuito de mostrar a versatilidade da impressão 3D, Kitson et al. (2012) imprimiram milirreatores para sínteses orgânicas e inorgânicas. Os designs dos dispositivos foram feitos utilizando o programa CAD e foram impressos em polipropileno (PP) utilizando a impressora 3DTouch™. Kitson et al. (2012) calcularam o custo de impressão por peça a partir do preço do polipropileno, sendo que cada um dos reatores R1, R2 e R3 custaram US\$ 0,09, 0,20 e 0,31 (R\$ 0,29, 0,64 e 0,99, para U\$ 1,00 igual a R\$ 3,20), respectivamente. O polipropileno se manteve inerte durante as reações orgânicas e inorgânicas nos milirreatores. Os designs dos reatores nos programas de desenho e os reatores R2 e R3 impressos, são apresentados na Figura 11.

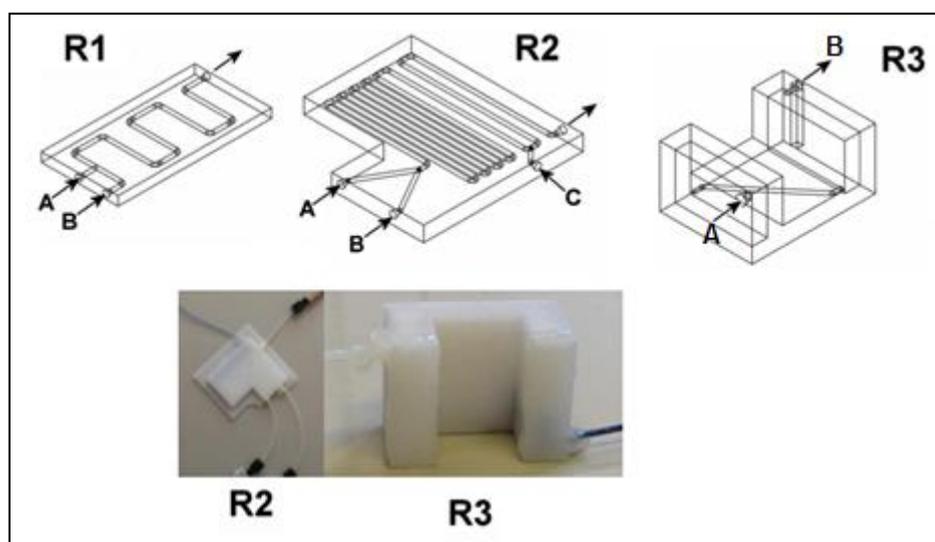


Figura 11. Geometrias dos reatores (R1, R2 e R3) apresentadas no programa de desenho e as geometrias impressas em 3D. Adaptado de Kitson et al. 2012.

A construção de dispositivos microfluídicos em impressora 3D também é apresentada por Bhattacharjee et al. (2016). Essa revisão sobre microfluídica mostra que uma das formas mais relevantes de fabricação 3D de dispositivos microfluídicos é pela

estereolitografia (solidificação de resina líquida por exposição a raios ultravioleta). Na Figura 12 são apresentados alguns dispositivos microfluídicos impressos utilizando essa técnica. Há um micromisturador (Figura 12a), uma microagulha oca (Figura 12b) e microcanal em espiral para separação de bactérias (Figura 12c). Além disso, são apresentadas outras técnicas de impressão 3D como modelagem por múltiplos jatos e modelagem por deposição de material fundido. Diante desses exemplos, constata-se que a impressão 3D na microfluídica é largamente aplicada, evidenciando as vantagens dessa técnica em relação aos métodos tradicionais de fabricação.

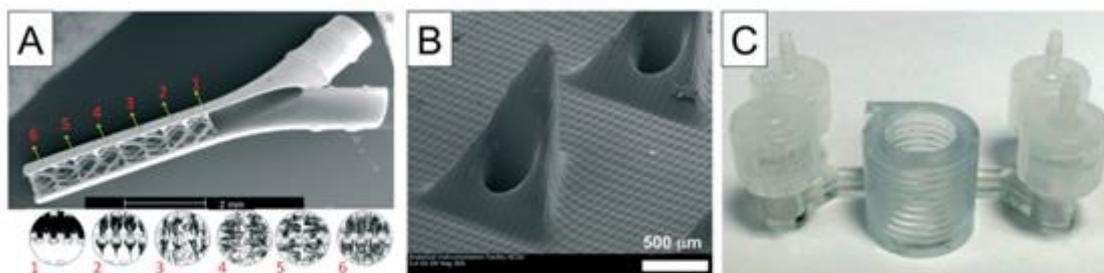


Figura 12. Dispositivos microfluídicos impressos em estereolitografia: a) micromisturador, b) microagulhas ocas e c) microcanal em espiral para separação de bactérias. Adaptado de Bhattacharjee et al. (2016).

A impressão 3D é também bastante utilizada nas áreas médica e farmacêutica. Na área médica o uso de impressora 3D é aplicado principalmente para a fabricação de tecidos e órgãos, na criação de próteses e implantes (Ventola, 2014). Na área farmacêutica, Norman et al. (2017) apresentaram três vantagens que impulsionaram o desenvolvimento de medicamentos em impressão 3D, que são o aumento da complexidade do produto, produtos personalizados e fabricação por demanda. O aumento da complexidade dos medicamentos pode reduzir os efeitos colaterais dos mesmos. Os produtos personalizados podem oferecer a dosagem correta para crianças e a fabricação por demanda pode ajudar um novo medicamento a chegar mais rápido para os consumidores. A FDA (Food and Drug Administration), responsável pelo controle e supervisão de fármacos nos Estados Unidos da América encoraja o uso de impressoras 3D na fabricação de medicamentos (Norman et al., 2017).

Tanto a microfluídica, quanto as áreas médica e farmacêutica, mostram pesquisas com a aplicação de impressoras 3D. Entretanto, as aplicações das impressoras 3D não ficam restritas a essas áreas. Wolf (2013) afirma que é crescente o uso dessa técnica nos laboratórios e que os pesquisadores estão utilizando as impressoras para fabricar

equipamentos para o próprio uso no laboratório, por um custo menor. Por isso, a impressão 3D tem um grande potencial para melhorar os processos na engenharia, por exemplo, na engenharia de separações (Bara et al., 2013).

Bara et al. (2013) desenvolveram anéis híbridos em impressora 3D para o empacotamento de uma coluna de absorção de CO₂. Os anéis foram fabricados com material de baixo custo e possuíam maior área superficial (promovendo maior contato entre a corrente gás-líquido) e maior flexibilidade para diferentes condições de processo. A Figura 13a apresenta 63 anéis híbridos de 15,9 mm de diâmetro e 12,7 mm de altura fabricados na impressora *Stratasys Dimension SST 1200*es utilizando o polímero ABS (Acrilonitrilo-butadieno-estireno). Isso mostra que a técnica de impressão 3D permite fabricar peças de maneira rápida e com economia de material, mostrando sua aplicabilidade em processos químicos.



Figura 13. Dispositivos desenvolvidos para absorção de CO₂: a) anéis híbridos fabricados a partir do polímero ABS, por meio de impressora 3D, b) design da coluna de pratos no programa SolidWorks e c) corpo e pratos da coluna fabricados em impressora 3D. Adaptado de Bara et al., 2013.

Bara et al. (2013) desenvolveram, também, uma coluna de pratos em impressora 3D utilizando o polímero ABS. A coluna possuía diâmetro interno de 50,8 mm, altura de 76,2 mm e poderia conter até 6 pratos com espaçamento de 12,7 mm. Um termopar foi instalado no corpo da coluna para monitorar o perfil de temperatura. Um sistema “chave-fechadura” foi projetado para o corpo da coluna e permitia que vários tipos de pratos fossem utilizados e testados, conforme Figura 13 (b e c). Para atingir as melhores condições, os pesquisadores desenvolveram uma metodologia em *lopping* baseada, primeiramente, na etapa de design, que consistia na aplicação dos conhecimentos de

processos químicos e no design da peça em um programa CAD, depois a fabricação da estrutura em impressora 3D, em seguida, a simulação CFD do processo e, por fim, o teste experimental.

Mardani et al. (2016) desenvolveram uma coluna de destilação em forma redonda/hexagonal, utilizando o programa Autodesk®, para a separação de uma mistura equimolar de hexano e cicloexano em modo contínuo, conforme a Figura 14. A coluna foi fabricada na impressora 3D *EnvisionTEC*, utilizando o polímero HTM140IV e possuía 11,2 cm comprimento, 7,9 cm de largura e 15,1 cm de altura. A coluna foi projetada de modo que fosse possível adicionar ou remover peças conforme a demanda. Assim, peças poderiam ser adicionadas para estender a coluna e, dessa forma, melhorar a separação. Esse tipo de estrutura permitiu também testar novos designs para um melhor desempenho na separação.

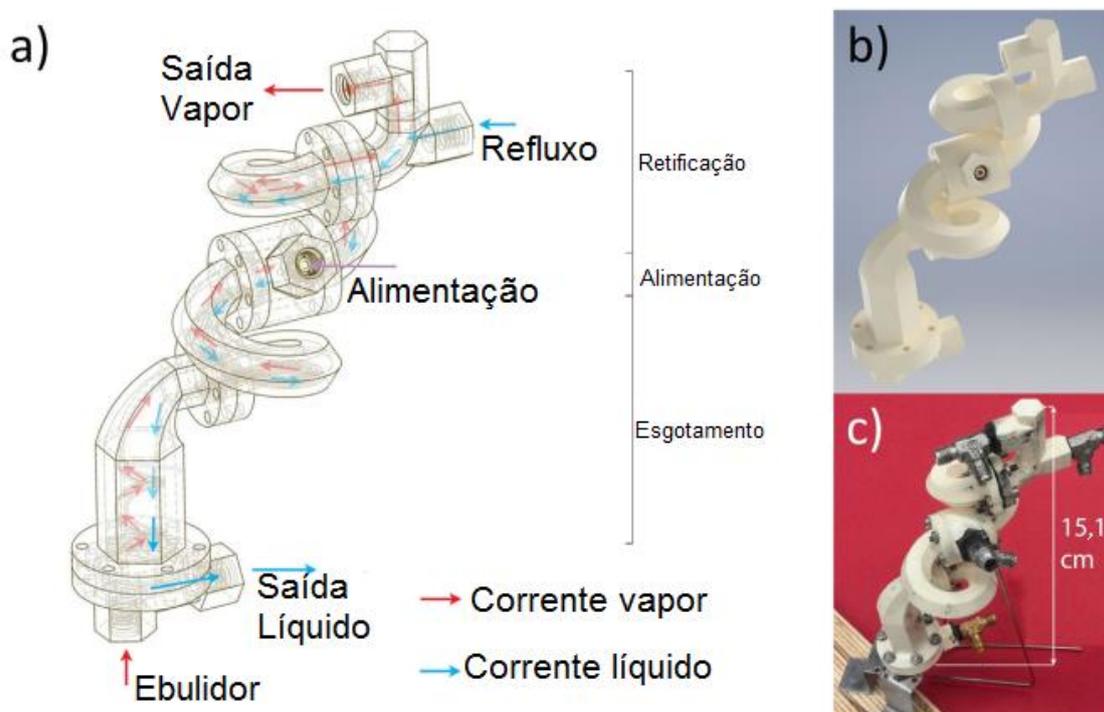


Figura 14. A coluna de destilação em forma redonda/hexagonal a) com a direção dos fluxos das correntes, b) o projeto da coluna em 3D e c) coluna fabricada em impressora 3D. Adaptado de Mardani et al. (2016).

Para o empacotamento dessa coluna foram analisados dois tipos de recheio: um fabricado em impressora 3D (utilizando o mesmo polímero da coluna) e outro em aço inoxidável. O recheio impresso em 3D possuía uma forma cúbica envolta por um círculo, para aumentar a área superficial e também dar resistência a peça. O outro recheio utilizado no empacotamento da coluna foi uma mola de aço inoxidável. Na Figura 15 são

apresentados os recheios utilizados no empacotamento da coluna. Os autores conseguiram atingir uma condição de estado estacionário na coluna de recheio, operando por 8 h a 9 h. Os autores consideraram o fato da coluna ser remontável uma peça chave para o sucesso, pois permitiu a substituição de peças defeituosas sem a troca de todo o equipamento e alteração do comprimento da coluna de acordo com a demanda de produção.

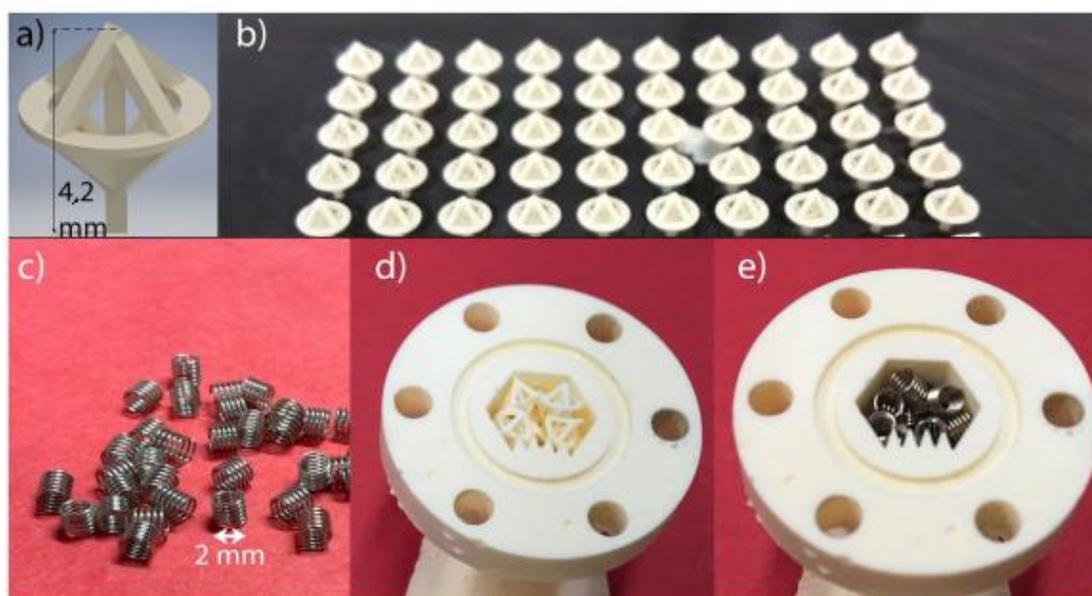


Figura 15. Recheios da coluna de destilação: a) modelo 3D, b) recheio fabricado em impressora 3D, c) recheio de mola de aço inoxidável, d) coluna preenchida com recheio fabricado em impressora 3D e e) coluna preenchida com recheio de mola de aço inoxidável. Adaptado de Mardani et al. (2016).

A aplicação de impressoras 3D na confecção de protótipos de colunas de destilação em laboratório de pesquisa, apresentado nos dois exemplos anteriores, mostra a abrangência dessa técnica de fabricação. Porém, a aplicação de impressora 3D não se restringe apenas ao laboratório, podendo ser aplicada em escalas maiores, como na área de construção civil (Gosselin et al., 2016). De uma forma geral, o trabalho de Gosselin et al. (2016) apresenta estruturas impressas em argamassa (sem suportes temporários) que são apoiadas por uma ferramenta computacional que é otimizada de acordo com o feedback experimental. Essa metodologia é bem próxima daquela apresentada por Bara et al. (2013), mostrando a relação benéfica entre design, impressão 3D, simulação e testes experimentais para a obtenção de peças e processos com melhores desempenhos. Também se observa que as impressoras 3D podem ser aplicadas no desenvolvimento de microdispositivos, equipamentos e peças, além de estruturas rígidas.

3. Materiais e métodos

A metodologia proposta apresenta como foram realizados o design e fabricação das peças utilizando impressora 3D; define os ensaios experimentais necessários para avaliar o desempenho de distribuidores de vazão, milirreatores e da microplanta em relação à uniformidade de fluxo e à síntese de biodiesel; e, por fim, apresenta a modelagem computacional utilizada na descrição do comportamento dos fluídos em distribuidores de vazão.

3.1 Designs e fabricação de dispositivos

A fabricação das peças em 3D foi realizada utilizando a impressora Sethi3D S3 (Sethi3D, Campinas, SP, Brasil), apresentada na Figura 16a. Primeiramente, a partir dos designs desenvolvidos em programas de desenho 3D (Figura 16b), realizou-se o fatiamento da peça (i.e. divisão do modelo 3D digital em várias camadas horizontais) utilizando o programa *Simplify3D*. Nessa etapa são criados suportes temporários, como podem ser observados na Figura 16c, que auxiliam na fase de fabricação da peça dando suporte, por exemplo, para a base do distribuidor. Após a impressão esses suportes podem ser removidos facilmente.

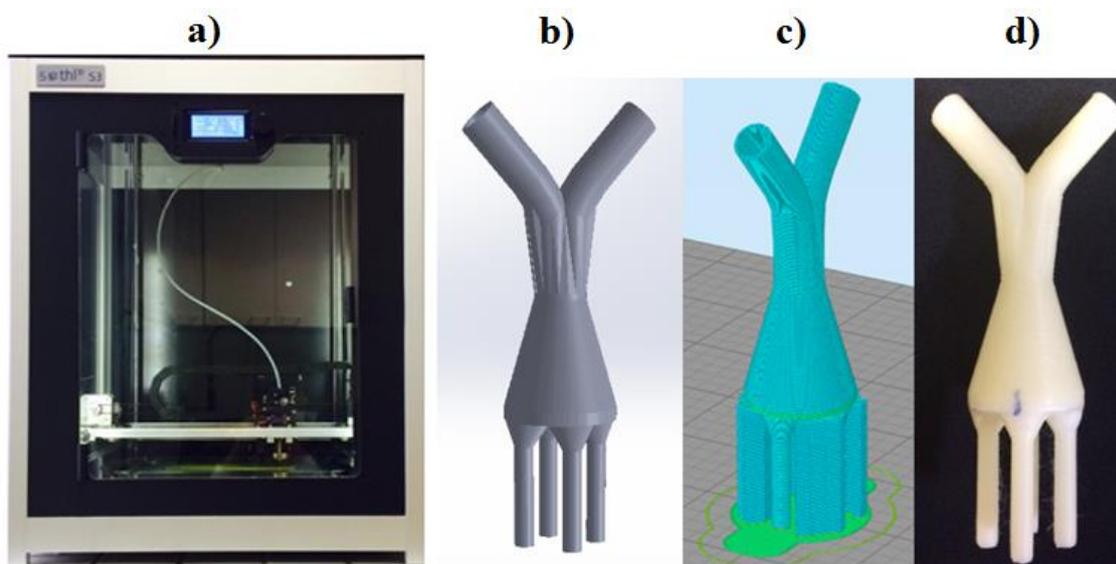


Figura 16. Impressão 3D: a) Impressora 3D Sethi3D S3, b) design da peça no programa SolidWorks, c) fatiamento da peça no programa Simplify3D e d) peça fabricada na impressora Sethi3D S3.

Para a impressão dos distribuidores de vazão e da estrutura de suporte foi utilizado o polímero ABS (Acrilonitrilo-butadieno-estireno) e para os milirreatores, o polímero PLA (Ácido Poliláctico). O processo de impressão das peças ocorreu pelo aquecimento do polímero a 235 °C e 205 °C, temperatura de fusão do polímero ABS e PLA, respectivamente, e por um extrusor presente na impressora o polímero foi depositado, camada por camada, até a completa confecção da peça, conforme Figura 16d. Essa técnica é conhecida por FDM (*Fused Deposition Modeling*) que realiza a deposição de material fundido por um extrusor em fluxo contínuo. A impressora Sethi3D S3 (Figura 16a), usa filamentos de 1,75 mm, possui bico com saída de 0,4 mm e apresenta resolução ajustável de 50 µm a 300 µm de altura de camada. A impressora possui um limite de impressão de 270 × 270 × 320 mm.

3.1.1 Distribuidores de vazão

Os distribuidores de vazão foram desenvolvidos utilizando o programa *SketchUp* e foram baseados em Zhang et al. (2011) e Gomes et al. (2009), podendo ser divididos em distribuidor retangular (DR), distribuidor cônico com obstáculo (DCO) e distribuidor cônico sem obstáculo (DCS). Ao total foram desenvolvidos 9 distribuidores que possuem 2 entradas centrais de 6,79 mm de diâmetro (D_1) e 4 saídas de 3,10 mm de diâmetro (D_2).

O DR, baseado no modelo apresentado por Zhang et al. (2011), apresenta 72,54 mm de comprimento (L) e 12 mm de largura (dimensão próxima a saída do distribuidor) (Figura 17a). O mesmo DR foi construído com 3 diferentes alturas (H) de 13 mm, 26 mm e 52 mm (DR13, DR26, DR52, respectivamente). Um exemplo de um distribuidor retangular é apresentado na Figura 17b. Os dados de impressão dos três distribuidores são apresentados na Tabela 1.

Os distribuidores cônicos foram desenvolvidos com base no distribuidor cônico de Gomes et al. (2009) (Figura 10), conforme as Figuras 18 e 19. O distribuidor cônico com obstáculo apresenta diâmetro da base de 23,56 mm (D_3) e obstáculo com 10,08 mm de diâmetro (D_4) que direciona o fluido para área apresentada correspondente a D_3 - D_4 (Figura 18a). O distribuidor cônico sem obstáculo apresenta o mesmo diâmetro da base (D_3) do distribuidor cônico com obstáculo (Figura 19a). Os distribuidores foram fabricados em 3 diferentes alturas (H) de 13 mm, 26 mm e 52 mm (Figuras 16b e 17b). A principal diferença entre os distribuidores é que DCO apresenta um obstáculo que tem o objetivo de direcionar o escoamento do fluido para as saídas do distribuidor, enquanto

que o DCS é caracterizado por um maior volume interno (parte cônica) por não possuir o obstáculo. Os dados de impressão dos seis distribuidores são apresentados na Tabela 1.

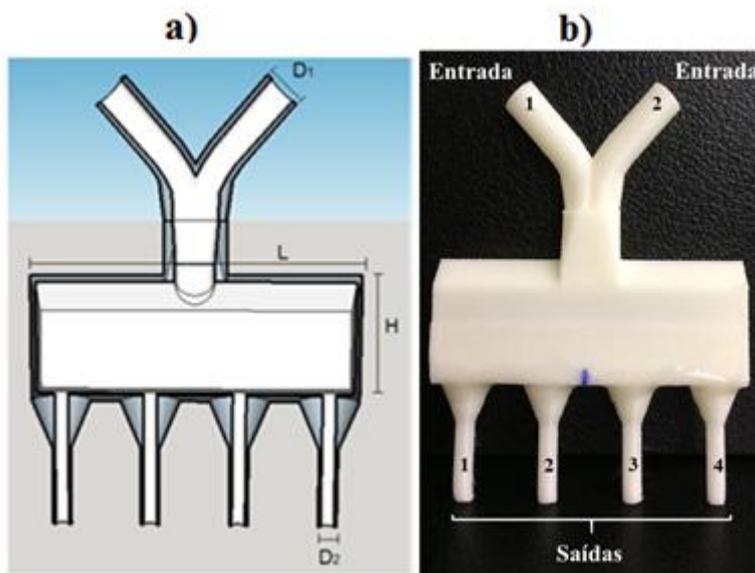


Figura 17. DR26: a) modelo digital com as dimensões indicadas e b) modelo fabricado na impressora Sethi3D S3 com as saídas e entradas numeradas.

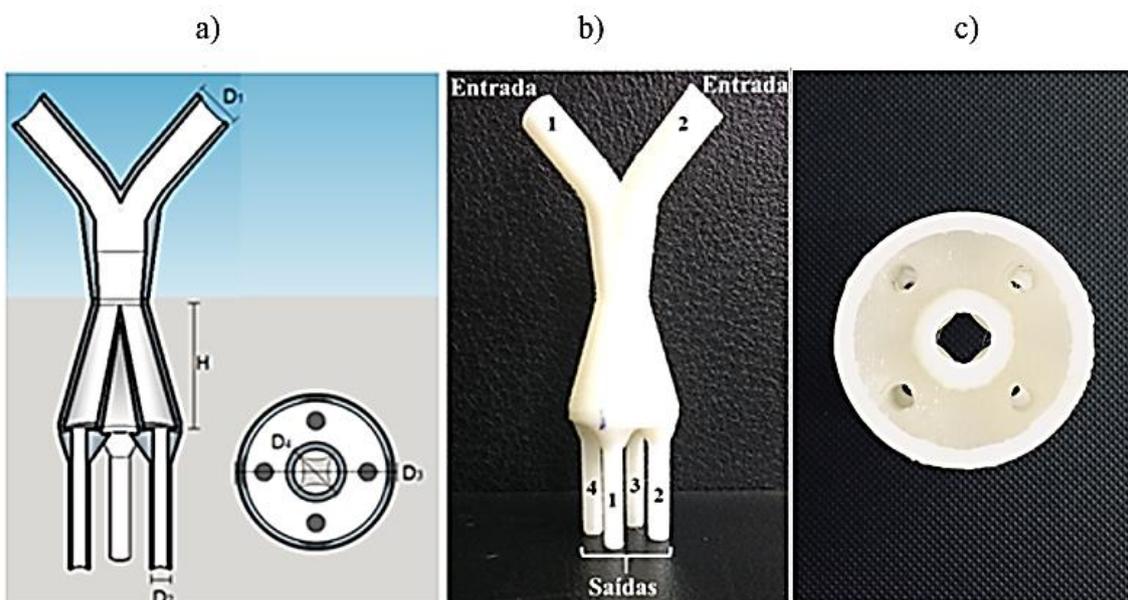


Figura 18. DCO26: a) modelo digital com as dimensões indicadas, b) modelo fabricado na impressora Sethi3D S3 com as saídas e entradas numeradas e c) modelo impresso com vista superior cortada para detalhamento do obstáculo.

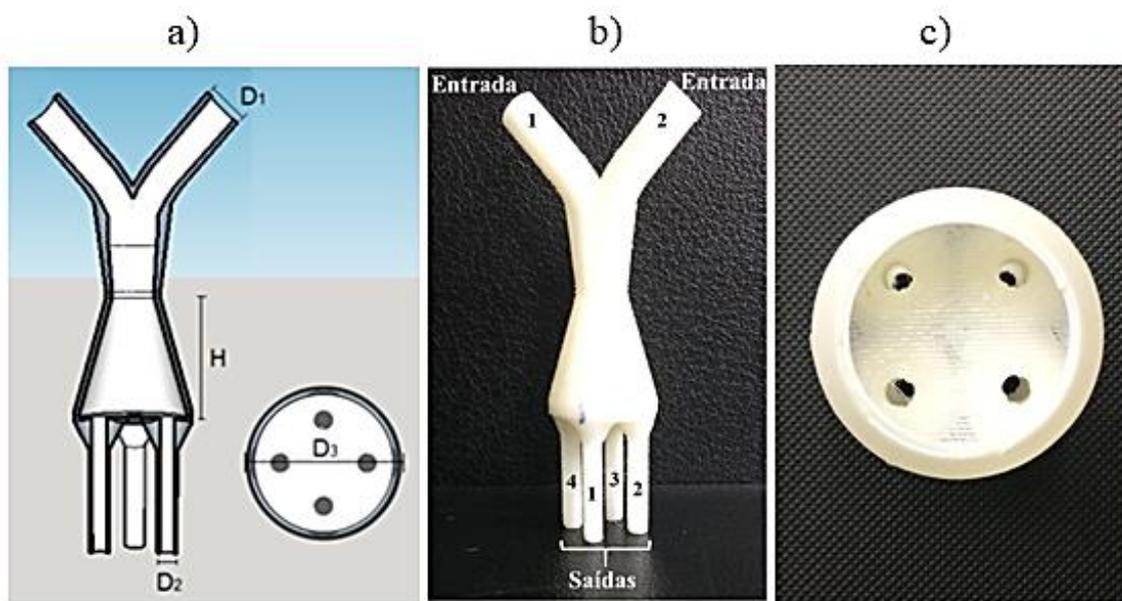


Figura 19. DCS26: a) modelo digital com as dimensões indicadas, b) modelo fabricado na impressora Sethi3D S3 com as saídas e entradas numeradas e c) modelo impresso com vista superior cortada para detalhamento da parte interna.

Tabela 1. Dados de impressão dos distribuidores.

Distribuidor	Dados da impressão 3D			
	Tempo de impressão	Massa de ABS*	Custo de ABS	
DR	H = 13 mm	56 min	20,42 g	R\$ 2,49
	H = 26 mm	68 min	24,10 g	R\$ 2,94
	H = 52 mm	87 min	29,62 g	R\$ 3,61
DCO	H = 13 mm	32 min	9,08 g	R\$ 1,11
	H = 26 mm	37 min	10,48 g	R\$ 1,28
	H = 52 mm	44 min	12,74 g	R\$ 1,55
DCS	H = 13 mm	32 min	9,19 g	R\$ 1,12
	H = 26 mm	34 min	9,91 g	R\$ 1,21
	H = 52 mm	46 min	13,90 g	R\$ 1,70

*Os valores podem variar devido a quantidade de suporte temporário utilizado na fabricação do distribuidor, contabilizada pelo programa Simplify3D durante o fatiamento.

3.1.2 Estrutura de suporte

A estrutura de suporte é uma base para sustentar os milirreatores utilizados no escalonamento da produção de biodiesel. A estrutura de suporte foi desenvolvida utilizando o programa *SketchUp* a partir do conceito de módulos, que permite a alteração do número de milirreatores de acordo com a demanda de produção, sem que seja necessário reimprimir por completo toda a estrutura. As dimensões e os detalhes da geometria da estrutura de suporte são apresentados no anexo (A1) nas Figuras A1, A2 e A3.

A estrutura foi dividida em três partes fundamentais: os pilares de sustentação, os suportes para os milirreatores e as hastes fixadoras. Cada prato da estrutura é composto por quatro blocos de pilares, um suporte de milirreator e duas hastes e comporta somente um milirreator, conforme a Figura 20.

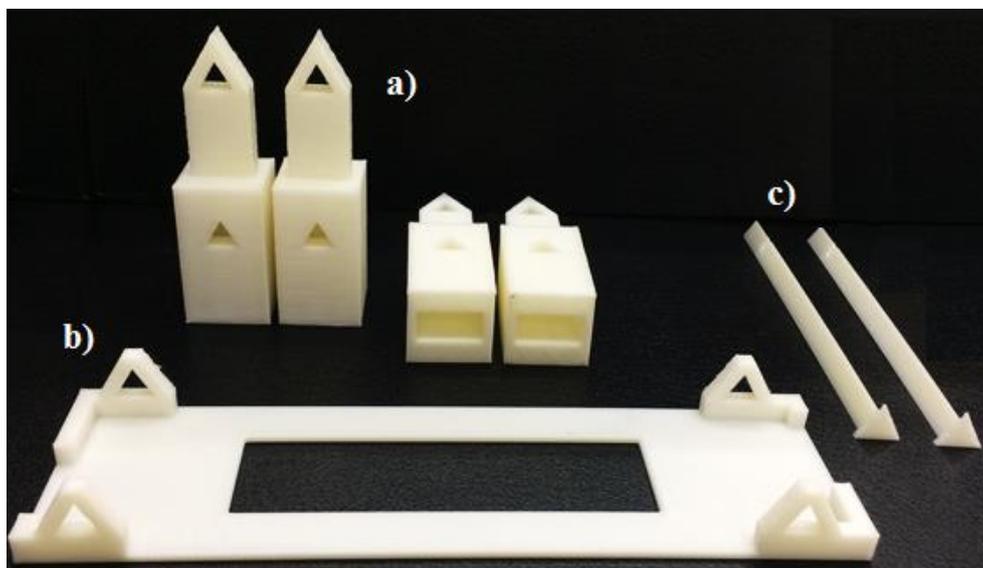


Figura 20. Módulo da estrutura de suporte: a) pilares de sustentação; b) suportes dos milirreatores; c) hastes fixadoras.

Os blocos que formam os pilares de sustentação possuem cavidades internas para a conexão de várias unidades. Os blocos possuem uma abertura triangular para a passagem das hastes. A haste fixa os suportes dos milirreatores nos blocos, formando um pilar de sustentação. O prato após montado fornece uma base estável para o escalonamento da estrutura de suporte, conforme a Figura 21. Como os distribuidores utilizados no escalonamento possuem 4 saídas, foi necessária a montagem de 4 pratos da estrutura de suporte para comportar os 4 milirreatores utilizados na síntese de biodiesel.

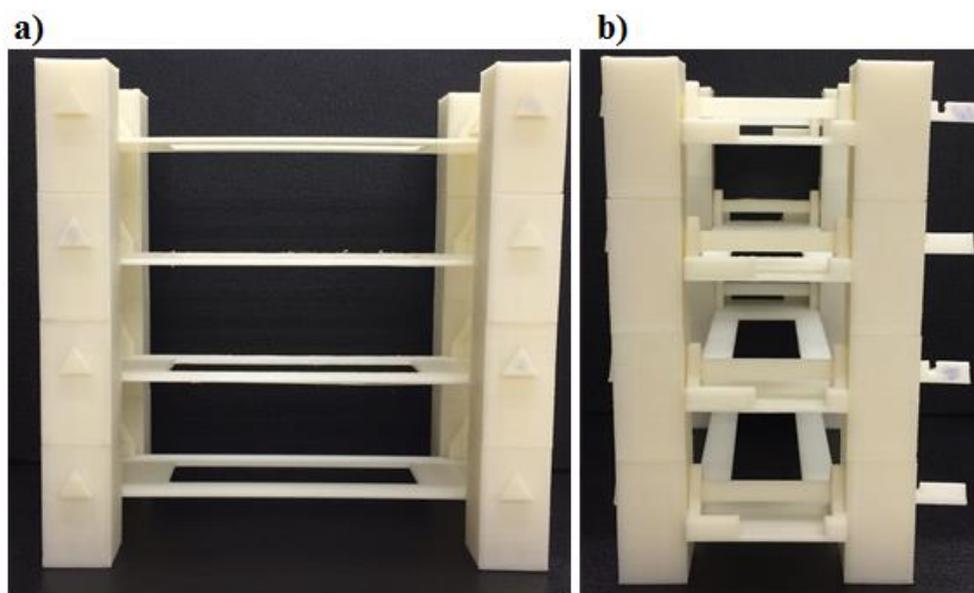


Figura 21. Estrutura modular de suporte com capacidade para 4 milirreatores: a) vista frontal e b) vista lateral.

A Tabela 2 apresenta os dados de impressão das peças que formam a estrutura de suporte dos milirreatores.

Tabela 2. Dados de impressão da estrutura de suporte

Peça (quantidade)	Tempo de impressão	Massa de ABS	Custo de ABS
Pilar de sustentação (2 unidades)	74 min	28,92 g	R\$ 3,53
Suportes dos milirreatores (1 unidade)	61 min	21,40 g	R\$ 2,61
Hastes fixadoras (2 unidades)	19 min	7,01 g	R\$ 0,86

3.1.3 Milirreator

Os milirreatores foram desenvolvidos utilizando o programa *SketchUp*. Esse design apresenta canais com uma seção transversal retangular inclinada em 45° , estratégia utilizada com a finalidade de melhorar a qualidade de impressão da peça. O milirreator possui 11 canais (Figura 22a) com 3 mm de largura, 2 mm de altura (Figura 22b), um diâmetro hidráulico de 2,4 mm, comprimento de canal de 195 mm e comprimento total de 2145 mm. O tempo de fabricação do milirreator da Figura 22c em impressora 3D foi de 6 horas e 14 minutos com um custo de polímero estimado em R\$ 11,50. As dimensões e os detalhes da geometria do milirreator estão apresentados em anexo na Figura A4.



Figura 22. Milirreator para a síntese de biodiesel: a) vista superior dos canais no SketchUp; b) vista da seção transversal do canal retangular com dimensões; c) vista superior da peça fabricada em impressora 3D.

3.2 Ensaios experimentais

Os ensaios experimentais foram divididos em teste de vazão e teste de reação. Cada teste foi realizado tanto nos distribuidores de vazão como na unidade de escalonamento, que consiste dos distribuidores, da estrutura de suporte e dos milirreatores. Os ensaios experimentais foram realizados utilizando os equipamentos e materiais disponíveis no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos.

3.2.1 Materiais

Os materiais utilizados para os testes de vazão e reação de transesterificação foram o óleo de girassol da Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais Ltda (São Bernardo do Campo, Brazil) com índice de acidez de 0,04 mg de KOH por g de óleo, o etanol (99,5% PA) da Dinâmica®, o hidróxido de sódio P.A (microperolas) da Êxodo Científica® e o hexano P.A da Anidrol®.

3.2.2 Distribuidor de vazão

Os testes de vazão nos distribuidores foram realizados para os fluídos água, etanol, óleo de girassol e para a mistura de etanol e óleo de girassol, conforme as configurações

apresentadas nas Figuras 23 e 24a. O teste de vazão nos distribuidores foi realizado através do bombeamento do fluido contido em béqueres de 1L por tubulações flexíveis Masterflex® (Tygon Lab - L/S 17) utilizando duas bombas peristálticas Masterflex® L/S®, conforme as Figuras 23a, 23b e 23c. O distribuidor foi colocado em uma haste de suporte com o auxílio de uma garra, para mantê-lo nivelado durante todo o teste e para possibilitar a coleta das amostras. As vazões de teste de 50, 100, 120, 150, 170 e 200 mL min⁻¹ foram ajustadas para cada uma das bombas e as vazões de saída foram medidas com o auxílio de provetas de 10 mL e cronômetro. As medidas de vazão das saídas do distribuidor foram realizadas em triplicatas a temperatura ambiente.

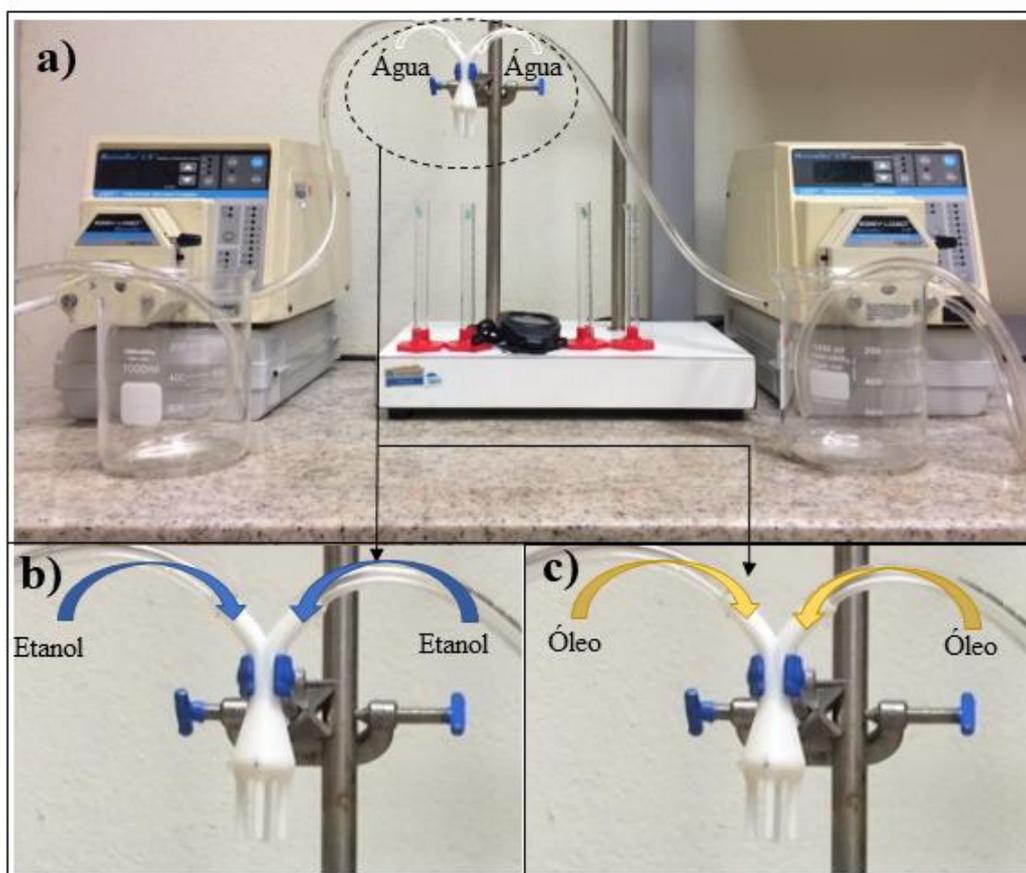


Figura 23. Aparato experimental para teste de vazão dos distribuidores: a) aparato geral para teste de vazão de água, b) teste de vazão de etanol e c) teste de vazão de óleo de girassol.

No teste de vazão no distribuidor para a mistura de etanol e óleo de girassol, as vazões ajustadas nas bombas correspondiam a uma razão molar etanol/óleo de 9. Portanto, as vazões de etanol de 30, 50, 100, 120, 150, 170 e 200 mL min⁻¹ e as de óleo de girassol de 50, 90, 180, 220, 270, 310 e 360 mL min⁻¹ foram ajustadas para cada uma das bombas. Sendo as vazões totais da mistura de 80, 140, 280, 340, 420, 480 e 560 mL

min^{-1} . Como o etanol e óleo de girassol formam uma mistura imiscível, as frações volumétricas de cada espécie foram determinadas visualmente nas saídas do distribuidor com o auxílio de provetas de 10 mL e corante alimentício azul adicionado ao etanol, conforme a Figura 24b. As medidas de vazão nas saídas do distribuidor foram realizadas utilizando proveta de 10 mL e cronometro. Os valores apresentados são referentes a médias das triplicatas em temperatura ambiente.

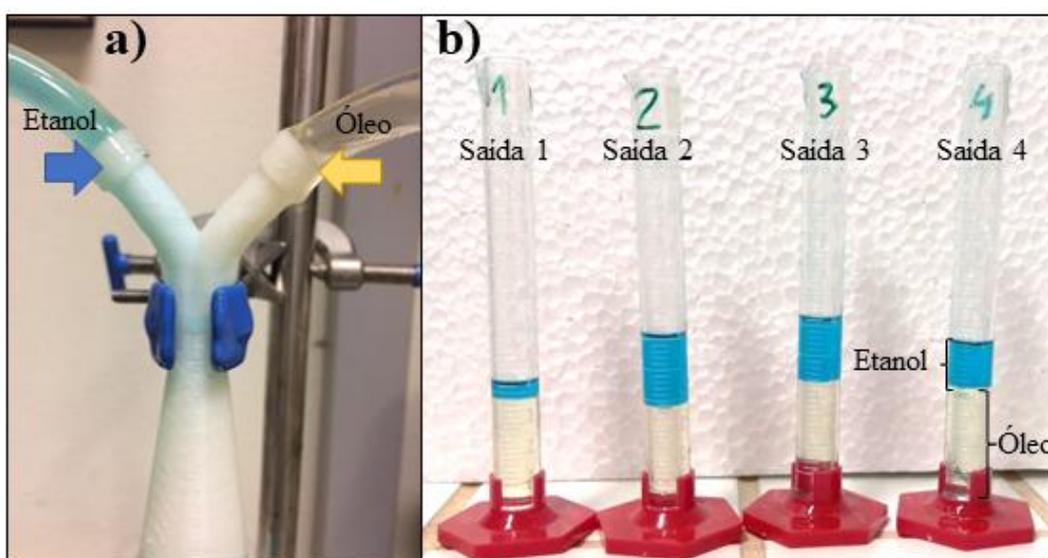


Figura 24. Teste de vazão para a mistura de etanol e óleo de girassol: a) configuração de admissão dos fluídos e b) determinação visual da fração volumétrica de etanol para cada saída do distribuidor.

O teste de reação de transesterificação no distribuidor foi realizado para uma razão molar etanol/óleo de 9 e uma solução de etanol com 1% de hidróxido de sódio, de acordo com as condições apresentadas por Santana et al. (2017). As vazões de óleo de girassol e da solução referentes a razão molar de 9 e as temperaturas reacionais estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Variáveis e os valores correspondentes dos testes de reação no distribuidor.

Variáveis	Valores	
Vazão da solução de etanol/NaOH (mL min^{-1})	30	200
Vazão de óleo de girassol (mL min^{-1})	50	360
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25	50

A temperatura foi mantida constante durante a reação pela utilização de duas chapas de aquecimento (Modelos: Novatecnica e IKA® C-MAG HP7) para os béqueres contendo o óleo e a solução de etanol e hidróxido de sódio. Ao total foram realizados 4

ensaios variando a vazão e a temperatura, conforme a Tabela 3. As amostras da reação foram coletadas nas saídas dos distribuidores, em triplicata, e posteriormente analisadas.

3.2.3 Milirreator

A reação de transesterificação no milirreator ocorreu através do bombeamento de óleo e uma solução de etanol com hidróxido de sódio nos microcanais utilizando as bombas peristálticas, conforme Figura 25. Duas chapas de aquecimento foram utilizadas para manter a temperatura do óleo e da solução constantes durante a reação. Na Tabela 4 são apresentadas as condições de razão molar etanol/óleo, temperatura e concentração de catalisador utilizados nos ensaios de reação no milirreator considerando um tempo de residência de 10 s.



Figura 25. Aparato experimental geral utilizado nos ensaios de reação no milirreator.

Tabela 4. Conjunto de valores das variáveis testadas.

Variáveis	Valores
Razão etanol/óleo	5, 7, 9,5, 12 e 14
Concentração de catalisador (%)	0,2, 0,46, 0,85, 1,25 e 1,5
Temperatura (°C)	25, 40, 50, 60 e 68
Vazão de etanol (mL min ⁻¹)	18, 23, 28, 32 e 35
Vazão de óleo de girassol (mL min ⁻¹)	57, 52, 47, 43 e 40

3.2.4 Microplanta química

Primeiramente realizou-se montagem e conexão das peças impressas para formar a microplanta, conforme a Figura 26. Através de tubos flexíveis Tygon Masterflex uniu-se as saídas dos distribuidores (cada uma com sua numeração correspondente) com as entradas dos milirreatores. Os milirreatores foram acoplados na estrutura de suporte. Todas as conexões foram seladas com adesivo plástico para PVC para impedir vazamento dos reagentes durante o teste. Nos distribuidores, uma das entradas foi responsável pela admissão do fluido no distribuidor e a outra permaneceu fechada.



Figura 26. Microplanta para a produção de biodiesel: a) bombas peristálticas; b) DCS26; c) DCO52; d) tubulações flexíveis Tygon; e) estrutura de suporte; f) milirreatores; g) solução etanol e hidróxido de sódio; h) óleo de girassol; i) chapas de aquecimento.

O teste de vazão na microplanta foi realizado para a mistura de etanol e óleo de girassol com o objetivo de determinar a fração volumétrica de etanol em cada milirreator. As vazões de 140 mL min^{-1} de etanol e de 160 mL min^{-1} de óleo de girassol foram ajustadas em cada uma das bombas, correspondentes a uma razão molar etanol/óleo de 14. As frações volumétricas de cada espécie na saída dos milirreatores foram determinadas visualmente com o auxílio de provetas de 10 mL e corante alimentício azul adicionado ao etanol, conforme Figura 24b. As medidas de vazão nas saídas do distribuidor foram realizadas utilizando proveta de 10 mL e cronometro. Os valores apresentados são referentes a médias das triplicatas.

A reação de transesterificação na microplanta foi realizada utilizando uma solução de etanol com 0,85% de NaOH a uma razão molar etanol/óleo de 14 a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Inicialmente a solução de etanol e hidróxido de sódio e o óleo de girassol foram aquecidos a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ com o auxílio de duas chapas de aquecimentos e bombeados a 140 mL min^{-1} e 160 mL

min⁻¹, respectivamente. Os distribuidores DCS26 e DCO52 fizeram a distribuição da solução e do óleo de girassol, respectivamente, para os quatro milirreatores presentes na estrutura de suporte. As amostras da reação de transesterificação na microplanta foram coletadas nas saídas de cada milirreator em triplicatas e posteriormente analisadas.

3.2.5 Determinação da porcentagem de ésteres etílicos

O procedimento de coleta e preparação das amostras para determinação da quantidade de biodiesel foi o mesmo para os ensaios de reação no distribuidor, no milirreator e na microplanta. As amostras coletadas foram resfriadas em recipiente com gelo para interromper a reação. Após essa etapa, as amostras passaram por um processo de evaporação para eliminar o excesso de etanol em estufa a 105 °C. Em seguida as amostras foram centrifugadas (1000 rpm) por 20 minutos e armazenadas sob refrigeração. Depois foram diluídas em hexano em uma razão molar de 1:10. A identificação da quantidade de ésteres (biodiesel) nas amostras diluídas foi realizada por cromatográfica gasosa, com um detector de massa GC-2010 (Shimatzu) utilizando uma coluna capilar Stabilwax de 30 m, 0,25 mm diâmetro interno, 0,25 µm. Para a eletroionização, utilizou-se 70 eV e hélio como fase móvel a uma pressão de 15 psi, split 1/50, o injetor a 250 °C e o detector a 300 °C. A rampa de temperatura para a coluna foi: 50 °C durante 2 min, gradiente de 5 °C/min até atingir 180 °C, mantendo-se durante 5 min em 180 °C, gradiente de 5 °C/min até atingir 240 °C, totalizando 32 minutos de cromatografia. O volume injetado para cada análise foi de 1 µL. Os resultados foram expressos em porcentagem de ésteres etílicos (FAEE), em relação à área dos picos dos ácidos graxos palmítico, linoleico e oleico, de acordo com a Equação 1.

$$FAEE = \frac{\sum A_i}{\sum A} \cdot 100 \quad (1)$$

em que $\sum A_i$ é o somatório sobre todas as áreas de pico de ácidos graxos e $\sum A$ é o somatório em todas as áreas de pico.

3.3 Uniformidade de fluxo

A uniformidade de fluxo foi quantificada pelo coeficiente de não-uniformidade de fluxo (Φ) definido por Chiou (1982) utilizando o conceito de desvio padrão. Assim, o coeficiente de não-uniformidade de fluxo é dado por:

$$\Phi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\beta_i - \bar{\beta})^2}{N}} \quad (2)$$

Em que β_i é a razão de escoamento para cada saída do distribuidor, $\bar{\beta}$ é a média das razões de escoamento de todas as N subcorrentes da saída do distribuidor e N é o número total de saídas do distribuidor. Assim, a razão de escoamento para cada saída do distribuidor é dada por:

$$\beta_i = \frac{Q_i}{Q} \quad (3)$$

Em que Q_i é a vazão para cada uma das N subcorrentes da saída (mL min^{-1}) e Q é a vazão total de todas as saídas do distribuidor (mL min^{-1}). A média das razões de escoamento de todas as N subcorrentes da saída do distribuidor é:

$$\bar{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n \beta_i}{N} \quad (4)$$

As vazões obtidas nos ensaios experimentais e computacionais foram utilizadas para o cálculo de β_i e, conseqüentemente, de Φ . Conforme Hassan et al. (2014) a uniformidade de fluxo aumenta com a diminuição do valor do coeficiente de não-uniformidade de fluxo (Φ).

O mesmo conceito de desvio padrão da média foi utilizado para calcular o desvio das frações mássicas e volumétricas dos ensaios com a mistura de etanol e óleo de girassol. O termo referente a vazão foi substituído pela fração de etanol (mássica ou volumétrica) nas saídas do distribuidor, conforme Equação 5.

$$\beta_i = \frac{\text{Fração de etanol}_i}{\sum_{i=0}^n \text{Fração de etanol}_i} \quad (5)$$

A mesma abordagem de avaliação da uniformidade de fluxo foi aplicada a unidade de escalonamento para os valores de fração volumétrica obtidos em cada milirreator.

3.4 Metodologia computacional

A seção de modelagem computacional aborda as equações utilizadas no programa ANSYS CFX para avaliar a uniformidade de fluxo para os seguintes sistemas de escoamento no distribuidor de vazão: água/água, etanol/etanol, óleo de girassol/óleo de girassol e etanol/óleo de girassol sem reação e com reação.

O design do distribuidor em 3D é submetido ao processo de discretização da geometria (subdivisão da geometria/domínio em um número finito de volumes de controle), utilizando elementos tetraédricos, realizado no programa ANSYS ICEM 17.2 (Figura 27). Nas simulações numéricas realizadas no programa ANSYS CFX 17.2 foram consideradas as hipóteses de regime laminar, estado estacionário e escoamento incompressível e isotérmico. As condições de contorno para as equações descritas nas

seções foram: entradas de fluido com velocidades constantes baseadas nas vazões experimentais; saídas com pressão média relativa zero; condição de não deslizamento nas paredes do distribuidor. Para a resolução numérica, esquemas de interpolação de alta resolução foram utilizados. O critério de convergência estabelecido RMS (*root mean square*) foi de 1×10^{-5} e o número de iterações foi configurado entre 500 e 5000. As simulações foram resolvidas em processamento paralelo no LMSPQ (Laboratório de Modelagem e Simulação de Processos Químicos). Os nós de computador são compostos de 8 processadores Intel Xeon de 3 GHz com 16 GB de RAM, que utilizam o sistema operacional Suse Linux de 64-bits.

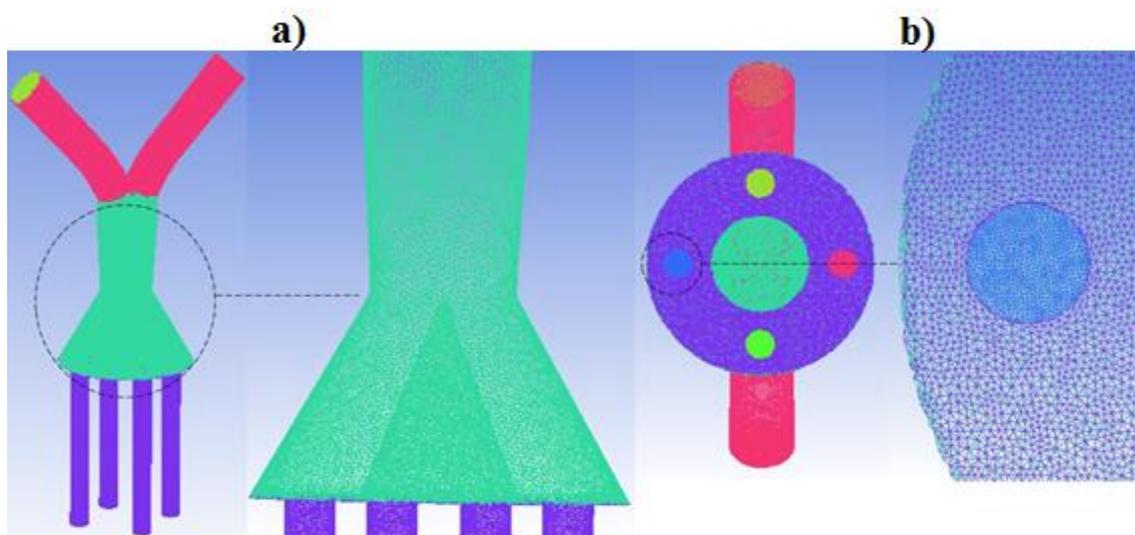


Figura 27. Elementos tetraédricos do distribuidor DCO13: a) visão frontal e b) visão interior.

3.4.1 Sistema monofásico (MF)

Nas simulações para o sistema monofásico foram solucionadas as equações da continuidade (balanço de massa total) (Equação 6) e de Navier-Stokes (Equação 7). Essas equações de momento descrevem o escoamento dos fluidos no distribuidor de vazão.

$$\nabla \cdot (\rho U) = 0 \quad (6)$$

$$\rho[(U \cdot \nabla)U] = -\nabla p + \mu \nabla^2 \cdot U + \rho g \quad (7)$$

Em que ρ é a massa específica (kg m^{-3}), U é o vetor velocidade (m s^{-1}), p é a pressão ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$), μ é a viscosidade dinâmica ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$) e g aceleração da gravidade (m s^{-2}).

3.4.2 Sistema multicomponente (MC)

Na abordagem multicomponente, as propriedades (massa específica e viscosidade) do sistema são calculadas utilizando as médias ponderadas das frações mássicas de cada espécie presente no sistema. Além da equação da continuidade (Equação 6) e de Navier-Stoke (Equação 7) foi utilizada a seguinte expressão para conservação da massa para a espécie química i :

$$\rho(U \cdot \nabla Y_i) = \rho D_i \nabla^2 \cdot Y_i + S_i \quad (8)$$

Em que Y_i é a fração mássica da espécie química i , D_i é o coeficiente de difusão da espécie química i ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) e S_i é a fonte de massa da espécie i devido a reações químicas.

3.4.3 Abordagem multifásica VOF (Volume of Fluid)

Outro modelo matemático utilizado nas simulações para sistemas multifásicos é baseado na abordagem VOF (Volume of Fluid). Nessa abordagem o programa CFX calcula uma equação da continuidade para cada fase, sendo cada uma ponderada pela fração volumétrica de cada fase presente no volume de controle. Já para Navier-Stokes é utilizado um modelo homogêneo, ou seja, considerada somente uma equação em que o campo de velocidade e pressão é compartilhado entre as fases. Como somente uma equação de Navier-Stokes é utilizada, as propriedades (massa específica e viscosidade) desse modelo homogêneo são ponderadas pela fração volumétrica que cada fase ocupa no volume de controle.

A principal diferença entre os dois modelos é que o multicomponente resolve apenas uma equação da continuidade (Equação 6), enquanto que para o VOF calcula-se a equação da continuidade para cada uma das fases.

Em condições de estado estacionário, a equação da continuidade para a abordagem VOF é dada por:

$$\nabla \cdot (\alpha_k \rho_k U) = 0 \quad (9)$$

Em que α é a fração volumétrica e o subscrito k indica a k -ésima fase. Note que a equação da continuidade na abordagem VOF é resolvida para cada fase. O balanço de quantidade de movimento dado por Navier-Stokes (Equação 7) é o mesmo apresentado na seção 3.4.1. Isto ocorre pela consideração de um modelo homogêneo, recomendado para simulações VOF no pacote computacional ANSYS CFX.

As propriedades dos fluidos, ρ e μ que estão presentes na Equação 7, para a abordagem VOF são ponderadas pela fração volumétrica de cada fase:

$$\rho = \sum_{k=1}^{n_p} \alpha_k \rho_k \quad (10)$$

$$\mu = \sum_{k=1}^{n_p} \alpha_k \mu_k \quad (11)$$

3.4.4 Modelagem da reação

A modelagem da reação de síntese do biodiesel em microdispositivos foi desenvolvida anteriormente por Santana et al. (2016) e foi a mesma utilizada nesse trabalho. Além das equações da continuidade (Equação 6) e de Navier-Stokes (Equação 7), um termo de fonte de massa (S_i) devido às reações químicas (Equação 8), é considerado no balanço de massa das espécies químicas (Equações 14 a 17), sendo modelado conforme a Equação 12.

$$S_i = M_{Wi} \left(\sum_{r_r}^{n_r} v_i'' r_r - \sum_{r_r}^{n_r} v_i' r_r \right) \quad (12)$$

Em que M_{Wi} é a massa molecular da espécie química i (kg kmol⁻¹), v'' e v' são os coeficientes de estequiometria dos produtos e dos reagentes, respectivamente e r_r é a taxa de reação (m³ mol⁻¹ s⁻¹).

Os coeficientes de estequiometria dos produtos e dos reagentes foram obtidos pela reação de transesterificação, apresentada na Equação 13:



Em que TG são os triglicerídeos (óleo vegetal), A o álcool, GL o glicerol e E o etil éster (biodiesel).

A taxa de reação do triglicerídeo foi expressa como (r_{TG}) e a conservação da massa para os componentes óleo vegetal, álcool, glicerol e biodiesel foi dada por:

$$\rho(U \cdot \nabla Y_{TG}) = \rho D_{TG} \nabla^2 \cdot Y_{TG} + M_{WTG}(r_{TG}) \quad (14)$$

$$\rho(U \cdot \nabla Y_A) = \rho D_A \nabla^2 \cdot Y_A + M_{WA}(3r_{TG}) \quad (15)$$

$$\rho(U \cdot \nabla Y_{GL}) = \rho D_{GL} \nabla^2 \cdot Y_{GL} + M_{WGL}(-r_{TG}) \quad (16)$$

$$\rho(U \cdot \nabla Y_E) = \rho D_E \nabla^2 \cdot Y_E + M_{WE}(-3r_{TG}) \quad (17)$$

Na simulação da reação foi incluído um óleo inerte para assegurar a restrição da Equação 18 (soma igual a 1).

$$\sum_i^{n_i} Y_i = 1 \quad \therefore \quad Y_{\text{ÓLEOINERTE}} = 1 - Y_{TG} - Y_A - Y_{GL} - Y_E \quad (18)$$

Em que M_{WTG} , M_{WA} , M_{WGL} e M_{WE} são iguais as massas moleculares do óleo vegetal, álcool, glicerol e biodiesel, respectivamente.

A cinética de reação utilizada por Santana et al. (2016) foi baseada no trabalho de Marjanovic et al. (2010) dada pela Equação 19.

$$(-r_{TG}) = -\frac{dC_{TG}}{dt} = \vec{k}C_{TG}C_A - \tilde{k}C_EC_{GL} \quad (19)$$

Em que $(-r_{TG})$ é a velocidade de reação de triglicerídeo ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$), \vec{k} e \tilde{k} são as constantes da taxa de reação para a reação direta e reversa, respectivamente, C_{TG} , C_A , C_E e C_{GL} são as concentrações molares de triglicerídeo, álcool, biodiesel e glicerol, respectivamente.

A modelagem computacional foi utilizada nas simulações para avaliar a uniformidade de fluxo e reação no distribuidor de vazão.

4. Resultados

Os desafios científicos e tecnológicos presentes nesta dissertação englobam diferentes áreas do conhecimento. Dentre essas áreas, pode-se citar as engenharias das reações químicas, conceitos de fenômenos de transporte em microescala, aspecto relacionados à modelagem e simulação de distribuidores de vazão e a técnica de fabricação em impressora 3D dos distribuidores de vazões, da estrutura de suporte e dos milirreatores.

A síntese de biodiesel em microdispositivos vem sendo realizada com sucesso em escala laboratorial. Porém, ainda é necessário o desenvolvimento de uma metodologia que englobe uma rota rápida e economicamente viável de otimização e implementação de microplantas químicas para o aumento da produção de biodiesel utilizando microdispositivos. Assim, deseja-se agora expandir o conhecimento na área de microfluídica aplicando ferramentas computacionais na modelagem e simulação de distribuidores de vazão, além de entender o processo de fabricação de dispositivos em impressora 3D para a avaliação experimental da performance da microplanta.

4.1 Avaliação dos distribuidores de vazão em ensaios com água

Os distribuidores DR, DCO e DCS fabricados em impressora 3D foram submetidos a ensaios experimentais com água e os resultados das vazões em cada uma das saídas dos distribuidores estão apresentadas em forma de tabelas no anexo A3 (Tabelas A1 a A9). O objetivo desse teste foi observar a influência do design do distribuidor (retangular, cônico com e sem obstáculo para diferentes alturas) na uniformidade de fluxo, já apontada por Tonomura et al. (2012) como um fator importante para a performance da microplanta. Os resultados obtidos nos testes com água foram avaliados e comparados com a literatura disponível para, posteriormente, os distribuidores serem testados com os fluídos etanol e óleo de girassol utilizados na produção de biodiesel.

4.1.1 Distribuidores retangulares em ensaios com água

A uniformidade de fluxo do distribuidor de vazão foi avaliada pelo coeficiente de não-uniformidade de fluxo. Esse parâmetro foi calculado para os três distribuidores retangulares e os resultados estão apresentados na Figura 28 e na Tabela A10 em anexo. Para a vazão total de 100 mL min^{-1} , o valor do coeficiente de não-uniformidade de fluxo é alto para todos os distribuidores DR, ou seja, há uma grande diferença nos valores de

vazão obtidos para cada uma das saídas do distribuidor. Nessa vazão de teste (100 mL min^{-1}), o volume bombeado não é suficiente para preencher completamente o distribuidor com água, sendo possível visualizar bolhas de ar no interior do distribuidor. A presença de ar no distribuidor ocasiona altos desvios nas vazões de saída, como observado pelo alto valor do coeficiente de não-uniformidade de fluxo. Com o aumento da vazão total de entrada se observa a diminuição do coeficiente de não-uniformidade de fluxo, pois, o distribuidor é completamente preenchido por água, não ocorrendo a presença de bolhas de ar que poderiam prejudicar a uniformidade de fluxo nas saídas do distribuidor. Assim, quanto maior a vazão melhor/menor é a uniformidade de fluxo nas saídas dos distribuidores. Su et al. (2016) em seus ensaios experimentais com uma mistura gás-líquido, também observaram que altas vazões contribuem para uma boa uniformidade de fluxo.

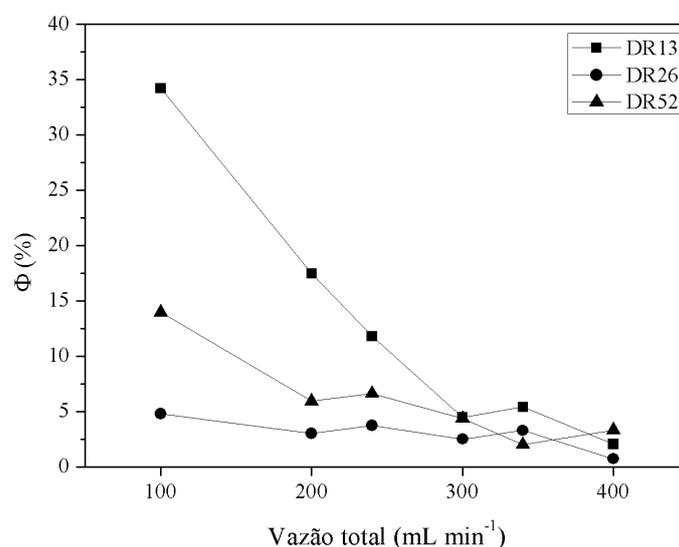


Figura 28. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para os distribuidores DR nos ensaios experimentais com água.

Também da Figura 28, é possível fazer uma análise da influência da altura do distribuidor na uniformidade de fluxo para o distribuidor retangular. Pode-se observar que o coeficiente de não-uniformidade de fluxo é menor para o distribuidor DR26, sendo que para a vazão de 400 mL min^{-1} esse valor é de $0,73\%$, desvio menor que 1% (Tabela A10). O distribuidor DR52 possui valores de coeficiente de não-uniformidade de fluxo menores do que o distribuidor DR13. Então pode-se inferir que para o distribuidor retangular a menor altura pode causar uma maior recirculação do fluido devido a colisão do fluido com as paredes do distribuidor, causando maior desvio das vazões nas saídas do distribuidor. Entretanto, observa-se que o DR52 possui maiores desvios de vazão que

o DR26. O DR52 possui um volume interno maior permitindo, possivelmente, que a água escoe por caminhos preferenciais, causando maiores desvios. Portanto, a altura de 26 mm se apresenta como o melhor valor de altura para esse tipo de distribuidor para a faixa de vazão estudada.

4.1.2 Distribuidores cônicos com obstáculo em ensaios com água.

Os resultados para o coeficiente de não-uniformidade de fluxo dos distribuidores cônicos com obstáculo estão apresentados na Figura 29 e na Tabela A10 em anexo. Assim como para o distribuidor retangular, para a vazão de entrada de 100 mL min^{-1} , o valor do coeficiente de não-uniformidade de fluxo do DCO é maior em relação as outras vazões de teste devido a presença das bolhas de ar no distribuidor. Observa-se também que com o aumento da vazão de teste, os valores de coeficiente de não-uniformidade de fluxo diminuem, aumentando, portanto, a uniformidade de fluxo.

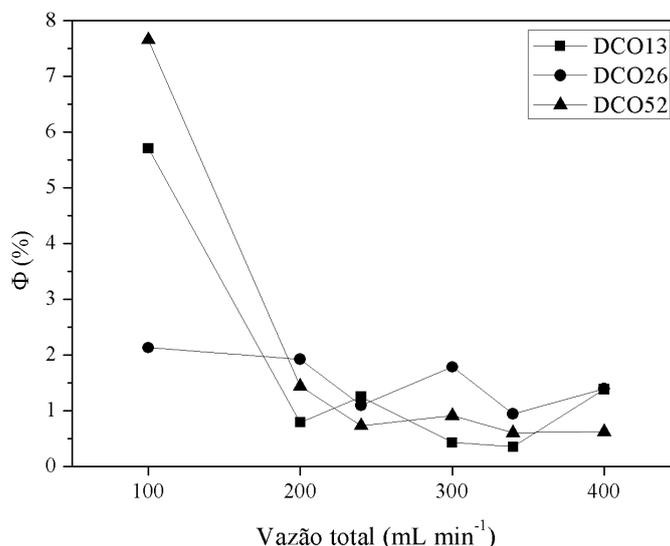


Figura 29. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para os distribuidores DCO nos ensaios experimentais com água.

Nota-se uma melhora significativa na uniformidade de fluxo quando se compara o desempenho dos distribuidores DR com os DCO. Enquanto o DR apresenta valor máximo de Φ de 34,22% para o coeficiente de não-uniformidade de fluxo, o distribuidor DCO possui no máximo 7,66% de desvio das vazões de saída (Tabela A10). Em relação ao valor mínimo de Φ , o DR apresenta 0,73% de desvio e o DCO apenas 0,35% de desvio (Tabela A10). Conclui-se que o design cônico do DCO direciona melhor o escoamento da água que entra no distribuidor, promovendo uma melhor distribuição do fluido, proporcionando menores desvios.

A altura do distribuidor não influencia na uniformidade de fluxo para o DCO. Pois, com exceção da vazão total de entrada de 100 mL min^{-1} , observa-se que os valores do coeficiente de não-uniformidade de fluxo são próximos para diferentes alturas do distribuidor, sendo os desvios menores que 2%. Esses desvios estão em conformidade com Gomes et al. (2009), os quais obtiveram valores de desvios abaixo de 3% para ensaios experimentais com um distribuidor cônico com obstáculo de 15 saídas para a vazão 150 L h^{-1} (2500 mL min^{-1}).

4.1.3 Distribuidor cônico sem obstáculo em ensaios com água.

Os valores de Φ obtidos para os distribuidores cônico sem obstáculo são apresentados na Figura 30 e na Tabela A10 em anexo. Para a vazão total de entrada de 100 mL min^{-1} , são obtidos valores altos de Φ para todos os distribuidores DCS, ou seja, há maiores desvios das vazões nas saídas do distribuidor, mesmo fenômeno da presença de bolhas de ar já observado nos outros dois tipos de distribuidores. Com o aumento da vazão total de entrada o coeficiente de não-uniformidade tende a diminuir, até a vazão total de entrada de 400 mL min^{-1} em que ocorre novamente um aumento de Φ . Esse comportamento pode estar relacionado com o aumento da recirculação de fluido no interior do distribuidor proporcionada pelo aumento da vazão, ocasionando maiores desvios nessa vazão.

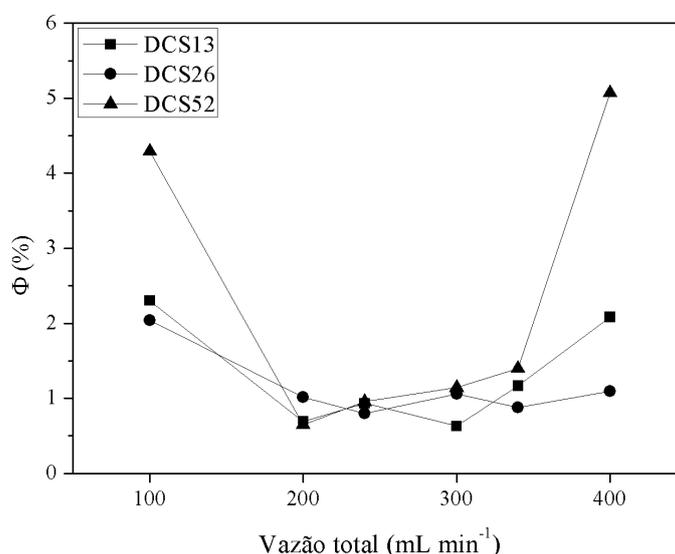


Figura 30. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para os distribuidores DCS nos ensaios experimentais com água.

Nota-se que os valores Φ , quando se compara o desempenho dos distribuidores DCO e DCS, são próximos. O DCO possui no máximo 7,66% de desvio das vazões de

saída e o DCS apresenta valor máximo de 5,06% (Tabela A10). Em relação ao valor mínimo, o distribuidor DCO apresenta 0,35% de desvio e o DCS apresenta 0,63% (Tabela A10). Assim, ambos os distribuidores DCO e DCS apresentam baixos desvios de vazão. Portanto para os distribuidores cônicos a presença ou não do obstáculo não é um diferencial de design que influencia na uniformidade de fluxo, conforme foi observado para o distribuidor retangular e o distribuidor cônico para os ensaios experimentais com água. A altura do distribuidor DCS não influencia na uniformidade de fluxo para a faixa de vazão estudada. Com exceção das vazões de teste de 100 e 400 mL min⁻¹, observa-se que os valores de Φ são próximos para diferentes alturas do distribuidor DCS, permanecendo abaixo de 2%.

Após os ensaios experimentais com água dos distribuidores DR, DCO e DCS foi realizada uma análise do desempenho dos mesmo em relação ao coeficiente de não-uniformidade de fluxo. Analisando as Figuras 28, 29 e 30 e a Tabela A10 em anexo, observa-se que para a vazão de 100 mL min⁻¹, os valores de Φ são bem maiores em relação as demais vazões de teste, devido a presença de bolhas de ar nos distribuidores. As vazões de teste foram determinadas de acordo com os limites da bomba peristáltica utilizada nos ensaios experimentais, sendo, portanto, uma variável passível de mudança de acordo com as análises dos resultados obtidos para os distribuidores. Além disso, a vazão é o parâmetro que influencia diretamente nos valores de Φ . Dessa forma, a avaliação do desempenho dos distribuidores foi realizada desconsiderando a vazão de 100 mL min⁻¹, a qual não é recomendada para esses distribuidores no estudo do escoamento de água. A média dos valores de Φ para todas as vazões de teste, desconsiderando a vazão de 100 mL min⁻¹, são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Média dos valores de Φ do DR, DCO e DCS nos experimentos com água.

Distribuidor	Φ média (%)
DCO13	0,84 ± 0,42
DCO52	0,86 ± 0,31
DCS26	0,97 ± 0,11
DCS13	1,10 ± 0,53
DCO26	1,43 ± 0,38
DCS52	1,84 ± 1,63
DR26	2,65 ± 1,04
DR52	4,46 ± 1,69
DR13	8,24 ± 5,64

Pela Tabela 5, pode-se observar que os distribuidores cônicos obtiveram valores médios de Φ menores que os distribuidores DR, ou seja, os distribuidores cônicos apresentaram melhor desempenho do que o retangular devido ao seu design. Foram obtidos também para os distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26 valores de coeficiente de não-uniformidade de fluxo médios menores que 1%.

Na literatura foram obtidos valores de desvios das vazões de 1% para o fluxo de ar (Liu et al., 2010), de 5% e 10% para uma mistura gás-líquido, sem e com reação, respectivamente (Su et al., 2016) e de 3% e 2% para fluxo de água em ensaios experimentais e computacionais, respectivamente (Gomes et al., 2009). Para Gomes et al. (2009), os desvios obtidos foram considerados baixos e o distribuidor cônico foi considerado ótimo. Assim, conclui-se que distribuidores com os valores médios de Φ menores que 1% promovem uma boa uniformidade de fluxo e podem ser considerados, portanto, ótimos distribuidores de vazão. Dessa forma, para os ensaios computacionais foram avaliados somente o desempenho dos distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26, que apresentaram valores médios de Φ menores que 1%.

4.1.4 Ensaios computacionais com água

A malha da geometria é composta de elementos tetraédricos onde são realizados os cálculos das equações de balanço e reação. Assim, quanto mais refinada for a malha, maior o número de elementos e mais precisos são os resultados obtidos. Portanto, é necessário realizar um teste da malha para que o refinamento seja adequado e apresente resultados finais confiáveis. O teste de independência da malha foi realizado para o CDO52 para o modelo VOF a uma vazão total de entrada de 400 mL min^{-1} . A Figura 31 apresenta os resultados obtidos nas simulações para 5 tipos de malha. Os perfis de velocidade de água foram obtidos em um plano horizontal próximo a junção das duas entradas do distribuidor.

As malhas testadas possuem aproximadamente $0,4 \times 10^6$, $1,2 \times 10^6$, $1,5 \times 10^6$, $2,2 \times 10^6$ e $4,3 \times 10^6$ elementos, sendo a malha mais refinada, aquela que possui maior número de elementos. Observa-se uma diferença nos valores de velocidade da malha mais refinada ($4,3 \times 10^6$ elementos) e da menos refinada ($0,4 \times 10^6$), mostrando que o refinamento foi um fator determinante na diferença dos resultados. A diferença das velocidades se torna menor para as malhas de $1,5 \times 10^6$ e $2,2 \times 10^6$ elementos. Sendo a malha de $2,2 \times 10^6$ elementos a que apresenta um perfil mais próximo ao obtido para a de $4,3 \times 10^6$ elementos. Analisou-se também o desvio da queda de pressão em relação a entrada e saídas do

distribuidor para as malhas em relação a $4,3 \times 10^6$ elementos. Os valores de 0,08%, 0,13%, 0,16% e 0,05% foram obtidos para as malhas de $0,4 \times 10^6$, $1,2 \times 10^6$, $1,5 \times 10^6$ e $2,2 \times 10^6$ elementos, respectivamente. Observa-se que a malha de $2,2 \times 10^6$ é a que possui menor desvio em relação a malha mais refinada.

A malha de $4,3 \times 10^6$ elementos, por ser muito refinada, possui um custo computacional alto, levando o dobro do tempo de convergência do que a malha de $2,2 \times 10^6$ elementos. Isso justifica a correta escolha da malha para a realização das simulações, pois se não for refinada o suficiente, a malha apresentará desvios dos valores, e se for muito refinada elevará o custo computacional das simulações. Portanto, é possível justificar a escolha da malha de $2,2 \times 10^6$ elementos para a realização das simulações numéricas. Os parâmetros de geração dessa malha foram expandida para os demais distribuidores.

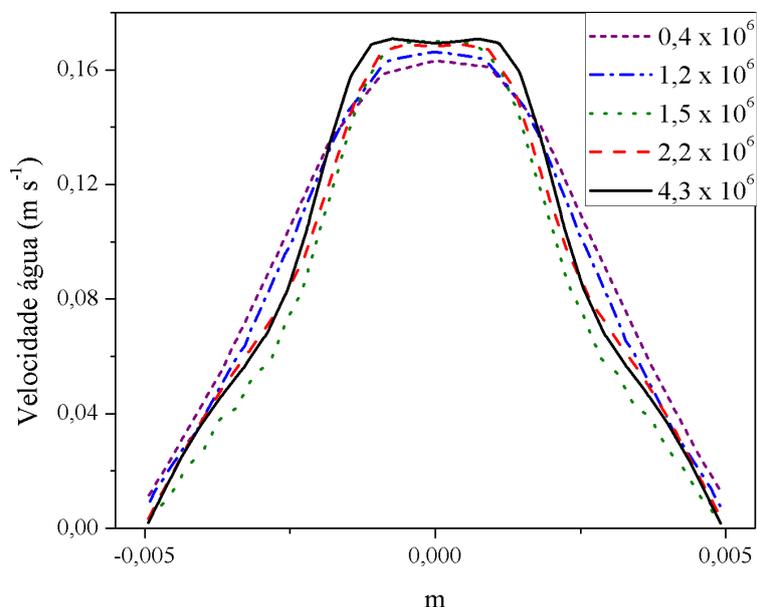


Figura 31. Distribuição da velocidade da água na parte central do CDO52.

Os distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26, por apresentarem melhor desempenho nos ensaios experimentais, foram utilizados para a realização dos ensaios computacionais. As simulações foram realizadas utilizando as abordagens MF e VOF para o escoamento de água. Na abordagem MF foi considerado somente um componente (água), enquanto que na VOF foram avaliadas um escoamento multifásico, sendo uma fase gasosa (ar) e outra líquida (água). Os perfis de escoamento da água para a vazão de 100 mL min^{-1} são apresentados nas Figuras 32 e 33. Os dados referentes as vazões nas saídas dos distribuidores dos ensaios computacionais para as abordagens MF e VOF podem ser consultados em anexo nas Tabelas A12, A13, A14, A16, A17 e A18.

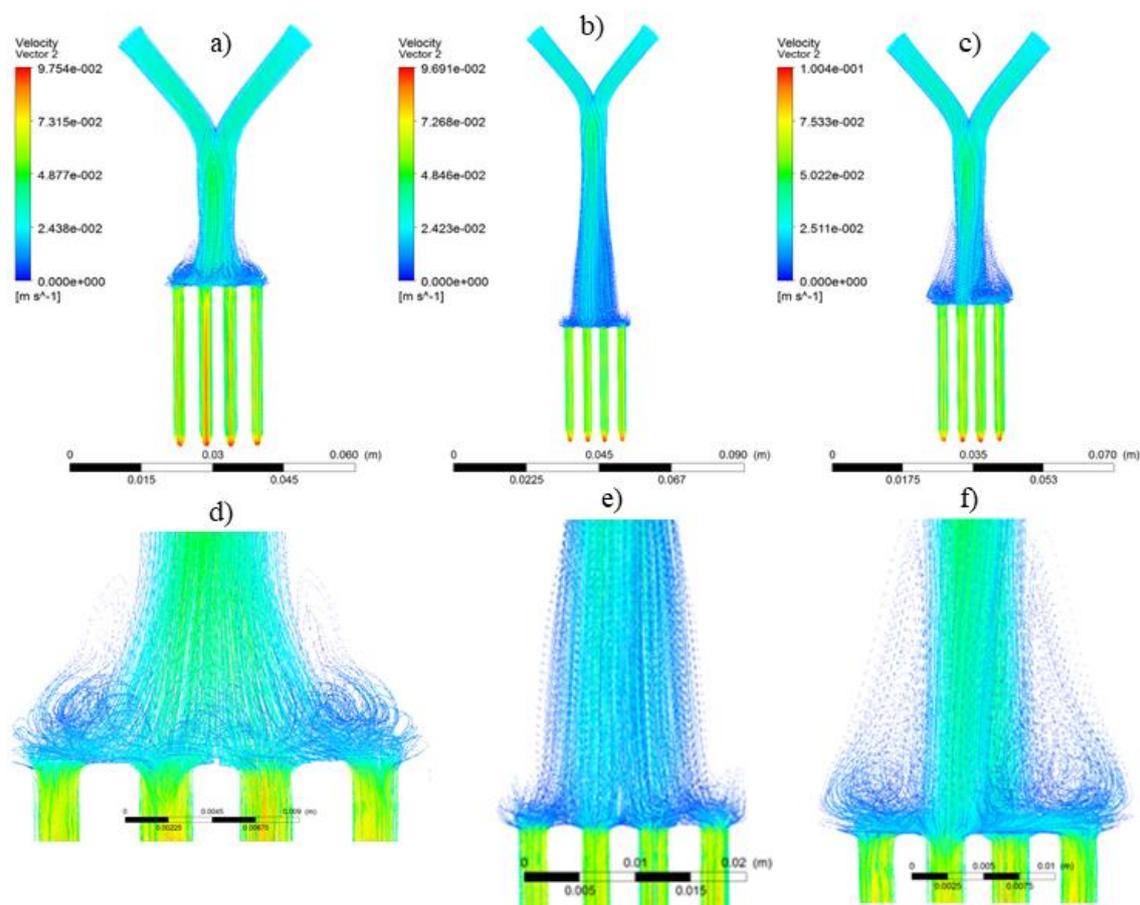


Figura 32. escoamento de água para a vazão de 100 mL min^{-1} para a abordagem MF do: a) DCO13; b) DCO52; c) DCS26; d) DCO13 visão ampliada; e) DCO52 visão ampliada e f) DCS26 visão ampliada.

A avaliação do escoamento da água das simulações foi realizada para a vazão de 100 mL min^{-1} , pois foi a vazão que apresentou maiores desvios nos ensaios experimentais. Na abordagem MF, para a vazão de 100 mL min^{-1} , observa-se um escoamento de água uniforme nos distribuidores (Figuras 32). Além disso, pelas imagens é possível notar que o distribuidor está completamente preenchido com água e há poucas zonas de recirculação de fluido.

Na abordagem VOF, observa-se a presença de ar no escoamento no distribuidor (Figuras 33), principalmente nas entradas. Nota-se também que ocorre uma intensa recirculação de fluido, que pode contribuir para os altos desvios nas vazões de saída dos distribuidores nessa vazão. Além disso, quanto maior a altura do distribuidor, maior são as zonas de recirculação do fluido. É possível confirmar essas hipóteses com os valores de coeficiente de não-uniformidade de fluxo que são de 1,64%, 7,25% e 2,81% para os distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26, respectivamente (Tabela A19). Assim, é

possível concluir que quanto maior o volume do distribuidor, maior a quantidade de ar (maior recirculação de fluido) e, portanto, maior o desvio observado nas saídas dos distribuidores.

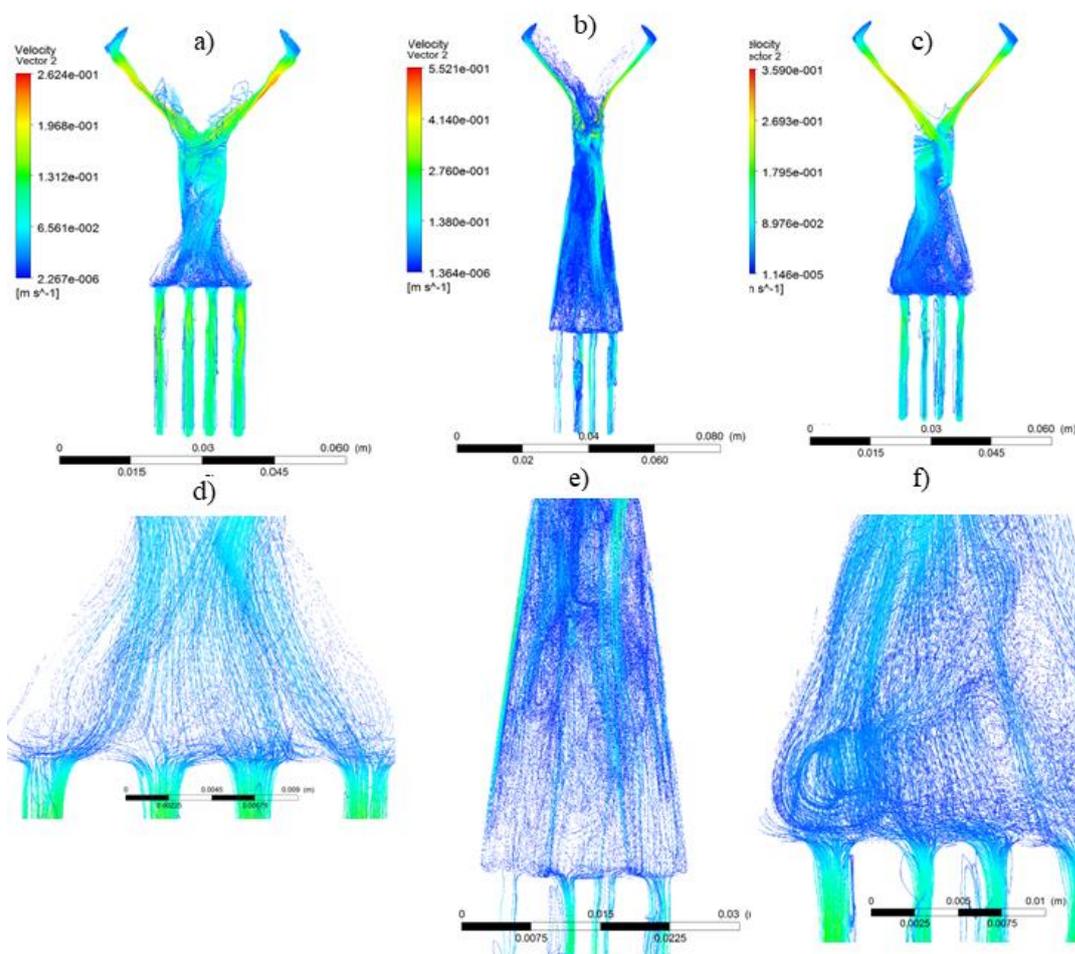


Figura 33. Escoamento de água para a vazão de 100 mL min^{-1} para a abordagem VOF do: a) DCO13; b) DCO52; c) DCS26; d) DCO13 visão ampliada; e) DCO52 visão ampliada e f) DCS26 visão ampliada.

Os valores de Φ obtidos nos ensaios experimentais e computacionais MF e VOF para o DCO13, o DCO52 e para o DCS26 são apresentados na Figura 34 (Tabelas A10, A15 e A19). Nos ensaios experimentais do DCO13, para a vazão de 100 mL min^{-1} , é observado alto valor de Φ de 5,7% devido a presença de ar no distribuidor. Para essa mesma vazão, o valor de Φ da abordagem computacional VOF é de 1,64%, que se aproxima mais dos valores experimentais do que a abordagem MF com 0,23% de desvio, conforme a Figura 34a. Isso se deve a consideração assumida no sistema VOF de que há uma fase líquida (água) e outra gasosa (ar) que influenciam no escoamento e, conseqüentemente, na uniformidade de fluxo do distribuidor. Já a abordagem MF assume

somente o escoamento de um único componente (água). Para vazões de teste de 200, 300 e 340 mL min⁻¹, os valores de Φ experimentais e computacionais (MF e VOF) são próximos, permanecendo abaixo de 1%. Isso ocorre, pois, para essas vazões de testes é observado, nos ensaios experimentais, um perfil uniforme de distribuição de fluxo próximo daquele observado nos ensaios computacionais. Observa-se um aumento de Φ da vazão de 340 para a de 400 mL min⁻¹ nos ensaios experimentais e também nos ensaios computacionais VOF. Já para a abordagem MF o comportamento é oposto ao do experimental. Baseado nos perfis da Figura 34a e na comparação dos dados obtidos nos ensaios experimentais e computacionais é possível concluir que a abordagem VOF é mais adequada para representar o escoamento no distribuidor DCO13.

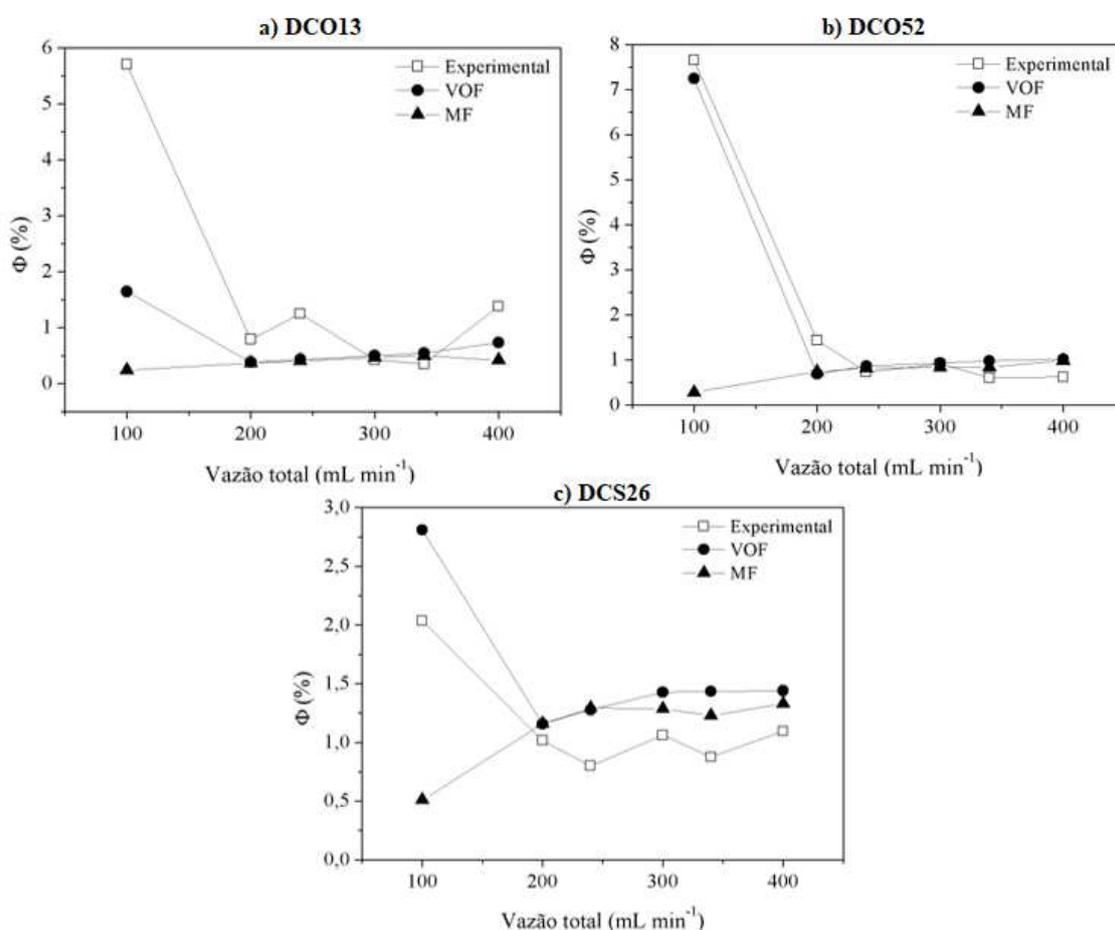


Figura 34. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para os ensaios experimentais e computacionais (MF e VOF) com água do: a) DCO13; b) DCO52 e c) DCS26.

Para o distribuidor DCO52, na vazão total de 100 mL min⁻¹, o valor de Φ do ensaio experimental e computacional MF e VOF é de 7,66%, 0,28% e 7,25%, respectivamente. Assim, nota-se que o valor de Φ da abordagem VOF é mais próximo daquele obtido experimentalmente. Essa aproximação dos valores se deve a consideração de duas fases

(uma líquida e outra gasosa) assumida para as simulações da abordagem VOF. Para as demais vazões, os valores de Φ experimentais e computacionais (MF e VOF) não diferem significativamente, ficando abaixo de 2%. Outra característica observada nos perfis da Figura 34b é que o valor de Φ reduz drasticamente com o aumento da vazão de 100 para 200 mL min⁻¹ para os ensaios experimentais e para a abordagem VOF. Já para a abordagem MF esse comportamento não é observado, devido as condições assumidas nas simulações. Portanto, a partir da análise realizada é possível concluir que a abordagem VOF representa, de forma mais adequada, o escoamento no distribuidor DCO52.

Para o DCS26, os valores de Φ experimentais e computacionais (MF e VOF) se apresentam abaixo de 3%, conforme Figura 34c. Na vazão de 100 mL min⁻¹, o valor de Φ do ensaio experimental e computacional MF e VOF é de 2,04%, 0,51% e 2,81%, respectivamente. Assim, nota-se que o valor de Φ da abordagem VOF é mais próximo daquele obtido experimentalmente. Para as outras vazões de teste os valores de Φ experimentais e computacionais MF e VOF ficam próximos, como observado nos perfis da Figura 34c. Novamente, para a abordagem VOF, o valor de Φ reduz drasticamente (da vazão de 100 para 200 mL min⁻¹), depois eleva-se gradativamente com o aumento da vazão de entrada. A partir dos perfis da Figura 34c e da comparação dos dados obtidos nos ensaios experimentais e computacionais observa-se que a abordagem VOF é mais adequada para representar o escoamento no distribuidor DCS26.

Nota-se que, para os ensaios computacionais VOF, quanto maior a altura do distribuidor maior é o desvio obtido para a vazão de 100 mL min⁻¹. Porém, nos ensaios experimentais é observado que, para essa mesma vazão, o maior desvio é obtido para o DCO52, depois para o DCO13 e por fim para o DCS26. Apesar da abordagem VOF representar de forma mais adequada o escoamento nos distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26 em relação a abordagem MF, ainda é necessário refinar as simulações (condições de contorno e considerações) para que as diferenças sejam minimizadas.

O estudo realizado com água permitiu avaliar os designs de distribuidores em relação a uniformidade de fluxo, em que o design cônico apresentou melhores resultados que o distribuidor retangular. Além disso, foi possível realizar a comparação com a literatura e apresentar, dentre os 9 distribuidores testados, 3 de melhor desempenho, com valores de Φ menores que 1%.

Assim, inicia-se o estudo com os fluídos etanol e óleo de girassol utilizados no escalonamento da produção de biodiesel. Esse estudo está dividido em duas partes. A primeira consta do desempenho dos distribuidores em relação aos fluídos etanol e óleo,

individualmente, e também em relação a mistura. A partir desse estudo será possível determinar a configuração da microplanta que poderá utilizar 1 distribuidor para a mistura ou 2 distribuidores um para cada fluido. A segunda parte, que ocorre após a determinação da configuração da microplanta, constitui dos testes e da avaliação do desempenho da microplanta.

4.2 Resultados dos ensaios experimentais e computacionais com etanol

Os distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26 apresentaram melhor desempenho nos ensaios experimentais de fluxo de água (Φ menores que 1%). Portanto, foram os distribuidores selecionados para realizar os experimentos e as simulações do escoamento de etanol. Os resultados das médias das vazões em cada uma das saídas dos distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26 estão apresentados em forma de tabelas em anexo (Tabelas A20 a A25).

4.2.1 Resultados dos ensaios experimentais com etanol

Os valores do coeficiente de não-uniformidade de fluxo (Φ) foram calculados a partir das vazões obtidas nos ensaios experimentais com etanol para os distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26 e estão apresentados na Figura 35 e na Tabela A26, em anexo.

Os distribuidores apresentaram um bom desempenho no escoamento de etanol com desvios abaixo de 3%. Gomes et al. (2009) apresentaram valores de desvios abaixo de 3% em ensaios experimentais com água para um distribuidor cônico, sendo o mesmo considerado como ótimo. Portanto, o DCO13, o DCO52 e o DCS26 que apresentam valores médios de Φ de 0,95%, 0,38% e 0,36%, respectivamente, podem ser considerados ótimos distribuidores de vazão promovendo uma boa uniformidade de fluxo no escoamento de etanol na faixa de vazão estudada.

No distribuidor DCO13 é observado que os valores de Φ diminuem com o aumento da vazão de teste, ou seja, maior uniformidade de fluxo com o aumento da vazão. Para vazões de teste de 300, 340 e 400 mL min⁻¹, são alcançados valores de Φ abaixo de 0,5%. O distribuidor DCO52 apresenta valor inicial de Φ de 1,1% em 100 mL min⁻¹, sendo que com o aumento da vazão total de entrada Φ diminui para 0,14% em 340 mL min⁻¹. No distribuidor DCS26, Φ aumenta de 0,19% para 0,65% de 100 a 240 mL min⁻¹ e depois diminui gradativamente para 0,2% em 400 mL min⁻¹.

Nos distribuidores DCO13 e DCO52 é observado o mesmo comportamento de Φ em relação a vazão, sendo os maiores desvios de 2,64% e 1,1% para o DCO13 e DCO52,

respectivamente, obtidos para a vazão de 100 mL min^{-1} . Já para o distribuidor DCS26, o maior desvio de $0,65\%$ é obtido para a vazão de 240 mL min^{-1} . Essa diferença no comportamento do escoamento (maiores desvios para baixa vazão) pode estar relacionada com o obstáculo presente nos distribuidores DCO13 e DCO52, já que o DCS26, que não possui obstáculo, não apresenta essa característica.

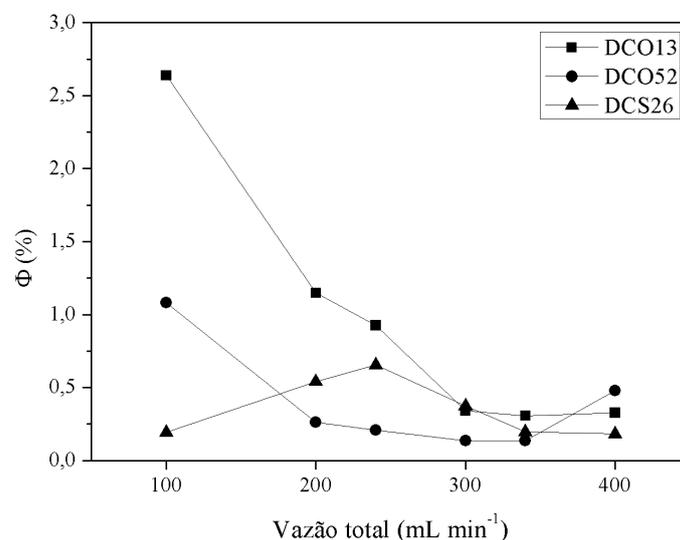


Figura 35. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para os distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26 nos ensaios experimentais com etanol.

Nos ensaios experimentais com etanol foi observado uma diferença entre a vazão de entrada ajustadas nas bombas peristáltica e a vazão total de saída medida experimentalmente, conforme a Tabela 6.

Tabela 6. Vazão de etanol dos ensaios experimentais com DCO13, DCO52 e DCS26.

Vazão de etanol (mL min^{-1})	Distribuidor		
	DCO13	DCO52	DCS26
100	$91,01 \pm 1,34$	$90,13 \pm 0,43$	$93,44 \pm 0,54$
200	$182,11 \pm 0,76$	$178,44 \pm 0,76$	$200,83 \pm 1,63$
240	$218,17 \pm 1,65$	$210,09 \pm 2,15$	$234,84 \pm 2,42$
300	$268,52 \pm 1,62$	$262,09 \pm 2,59$	$287,34 \pm 1,57$
340	$300,55 \pm 3,76$	$294,92 \pm 2,02$	$325,86 \pm 5,45$
400	$353,17 \pm 0,93$	$348,22 \pm 5,64$	$381,48 \pm 2,27$

As vazões de entrada e saída não são iguais no sistema de escoamento do etanol devido possivelmente a evaporação do fluido no distribuidor, conforme apresentado na Figura 36.

Os acidentes (curvas, altura do distribuidor na haste de fixação, altura do recipiente contendo o etanol) presentes na tubulação que alimenta o distribuidor podem causar uma diminuição da pressão. Essa pressão pode diminuir até alcançar valores abaixo da pressão de vapor do etanol na temperatura ambiente (7999,3 Pa a 26 °C) contribuindo para que ocorra evaporação. Santos et al. (2009) em seus experimentos utilizaram uma placa de orifício para causar a evaporação do etanol para produzir biodiesel por cavitação hidrodinâmica. Os autores intencionalmente vaporizam o etanol pelo efeito gerado pelo acidente (placa de orifício) colocado na tubulação. Observa-se também que quanto maior a vazão maior é a quantidade de etanol que evapora.



Figura 36. Evaporação de etanol na tubulação de entrada do distribuidor.

Observa-se na Tabela 6 que a altura e a presença do obstáculo do distribuidor influenciam na quantidade de etanol que é vaporizada. Nos distribuidores DCO13 e DCO52, que possuem obstáculo, a diferença do balanço de massa é maior se comparado com o DCS26 que não possui obstáculo. Em relação à altura do distribuidor, quanto maior, maior é a quantidade de etanol que evapora. Portanto, conclui-se que o DCS26 é o distribuidor de melhor desempenho para o escoamento de etanol, pois possui menor coeficiente de não-uniformidade de fluxo médio de 0,36% e também menor diferença no balanço de massa no distribuidor.

Assim, concluímos que os distribuidores testados obtiveram melhores performances no escoamento de etanol do que para a água. Além disso, o design do distribuidor que melhor se adequa a um tipo de fluido é diferente, sendo o DCS26 para o etanol e o DCO13 para a água. Isso se deve as diferentes características físico-química dos fluidos, sendo a principal delas a viscosidade e a volatilidade.

4.2.2 Resultados dos ensaios computacionais com etanol

As simulações foram realizadas utilizando somente a abordagem MF para o escoamento de etanol. Na abordagem MF foi considerado somente um componente (etanol), já que não foi observado a presença de ar no escoamento desse fluido nos ensaios experimentais. Os perfis de escoamento de etanol para a vazão de 400 mL min^{-1} são apresentados na Figura 37. Os dados referentes as vazões nas saídas dos distribuidores dos ensaios computacionais para a abordagem MF podem ser consultados em anexo nas Tabelas A23, A24 e A25.

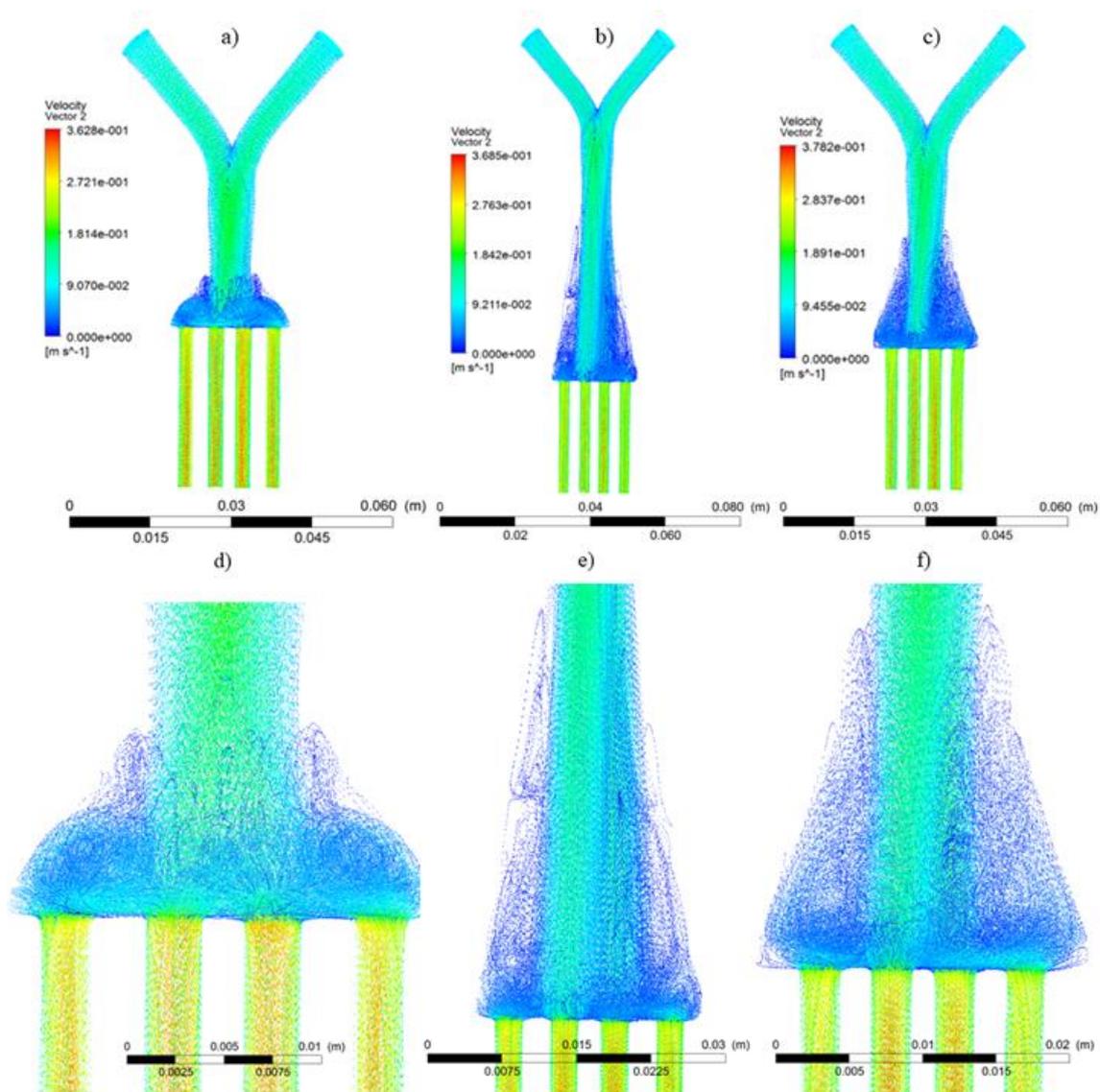


Figura 37. Escoamento de etanol para a vazão de 400 mL min^{-1} dos distribuidores: a) DCO13; b) DCO52; c) DCS26; d) DCO13 com visão ampliada; e) DCO52 com visão ampliada e f) DCS26 com visão ampliada.

Na Figura 37 observa-se as características do escoamento de etanol para cada um dos distribuidores na vazão de 400 mL min^{-1} . A recirculação de fluido está presente no escoamento dos três distribuidores, onde é mais intensa para o DCO13, em seguida para o DCO52 e por fim para o DCS26. Como os distribuidores DCO13 e DCO52 apresentam um obstáculo para o direcionamento do escoamento em seu design, a recirculação de fluido tende a ser mais intensa. Outra observação é que quanto menor a altura do distribuidor mais intensa é a recirculação.

O coeficiente de não-uniformidade de fluxo foi calculado para os ensaios experimentais e computacionais com etanol para o DCO13, DCO52 e para o DCS26 e os resultados estão apresentados na Figura 38 e na Tabela A26, em anexo.

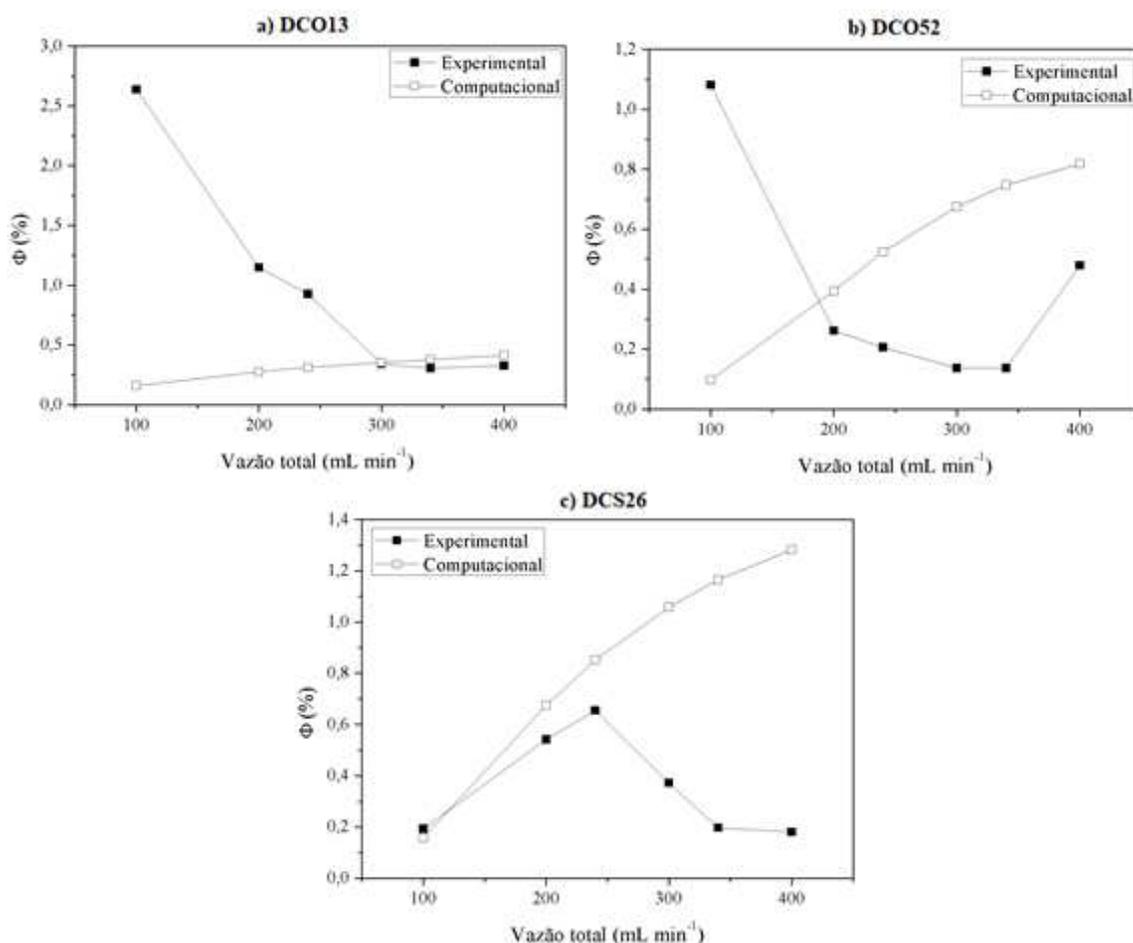


Figura 38. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para os ensaios experimentais e computacionais com etanol do distribuidor: a) DCO13; b) DCO52 e c) DCS26.

No distribuidor DCO13, para as vazões de 100, 200 e 240 mL min^{-1} os desvios de vazão nos ensaios computacionais MF são baixos, ficando distantes dos ensaios experimentais. Porém, para vazões de 300, 340 e 400 mL min^{-1} , os valores de Φ experimentais e computacionais são próximos, abaixo de 0,5%, conforme a Figura 38a.

Observa-se que os valores de Φ aumentam gradativamente com o aumento da vazão nos ensaios computacionais, ou seja, menor é a uniformidade de fluxo para maiores vazões. Já para os ensaios experimentais ocorre o oposto. Os valores de Φ diminuem com o aumento da vazão de teste, sendo a uniformidade de fluxo maior com o aumento da vazão.

Para o DCO52 os valores de Φ diminuem de 1,08% para 0,14% com o aumento da vazão de 100 para 340 mL min⁻¹ nos ensaios experimentais (maior uniformidade de fluxo para maiores vazões). Já para os ensaios computacionais MF, Φ aumenta de 0,1% para 0,82% com o aumento da vazão de 100 para 400 mL min⁻¹, ou seja, menor uniformidade de fluxo para maiores vazões. Portanto, os ensaios experimentais e computacionais apresentam comportamento opostos em relação a uniformidade de fluxo.

Para o DCS26, os valores de Φ experimentais e computacionais se apresentam abaixo de 1,4%. Para as vazões de 100, 200 e 240 mL min⁻¹ a diferença entre os valores de Φ computacionais e experimentais são baixas, sendo de no máximo 0,2%. Após a vazão de 240 mL min⁻¹ a diferença aumenta com o aumento da vazão, alcançando valores de até 1,1%. Em relação a uniformidade de fluxo, nos ensaios computacionais MF os valores de Φ aumentam com o aumento da vazão. Esse mesmo comportamento é observado nos ensaios computacionais do DCO13 e do DCO52 para o etanol. Para os ensaios experimentais do DCS26, os valores de Φ aumentam para 0,65% na vazão de 240 mL min⁻¹ e depois diminuem gradualmente para 0,18% na vazão de 400 mL min⁻¹.

As simulações utilizando a abordagem MF não apresentam o fenômeno de evaporação dos ensaios experimentais. Para que as simulações representem o comportamento experimental de forma mais adequada, seria necessário incluir modelagem multifásica com mudança de fase. Além disso, a simulação analisa somente o volume de controle do distribuidor e não todo o sistema de tubulações, conexões e bombas apresentado nos experimentos. Isso explica também porque não se observa a evaporação do etanol nas simulações. Essas mudanças podem ser realizadas em trabalhos futuros, utilizando como base o estudo computacional preliminar do escoamento de etanol realizado nessa dissertação.

4.3 Resultados dos ensaios experimentais e computacionais com óleo de girassol

4.3.1 Resultados dos ensaios experimentais com óleo de girassol

A Figura 39 apresenta os resultados experimentais de uniformidade de fluxo para o escoamento de óleo de girassol. As Tabelas A27, A28 e A29 apresentam os valores

médios das vazões de óleo de girassol para os distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26, respectivamente.

Os valores médios de Φ dos distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26 são de 1,25%, 0,34% e 0,89%, respectivamente. Assim, é possível concluir que os distribuidores promovem uma boa uniformidade de fluxo e podem ser considerados também ótimos distribuidores de vazão para o escoamento de óleo pois apresentam baixos valores de Φ . Nesse caso, o obstáculo não influencia na uniformidade de fluxo nos distribuidores. Entretanto, observa-se que quanto maior a altura do distribuidor, menor é o valor médio de Φ , portanto melhor é a uniformidade de fluxo. Assim, conclui-se que o DCO52 é o distribuidor de melhor desempenho no escoamento de óleo de girassol com valor médio de Φ de 0,34%.

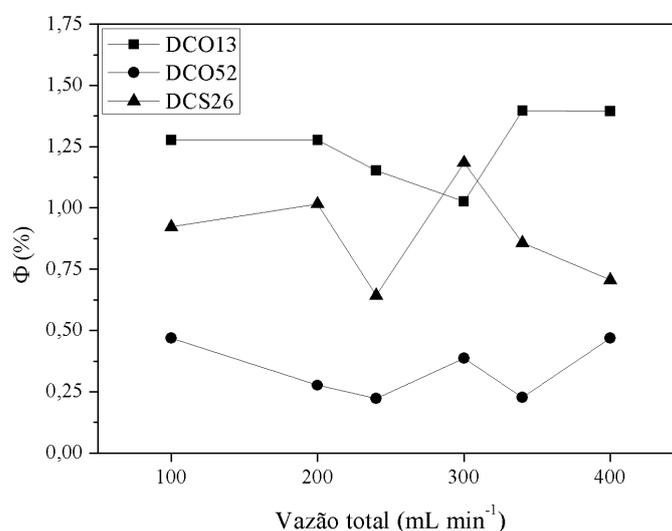


Figure 39. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para os distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26 nos ensaios experimentais com óleo de girassol.

No escoamento de óleo não é possível observar um padrão de comportamento dos valores de Φ com o aumento da vazão de teste para os distribuidores testados, conforme Figura 39. Portanto, calculou-se o número de Reynolds para saber a influência da viscosidade na uniformidade de fluxo no escoamento do óleo, conforme a Equação 20.

$$Re = \frac{4\rho Q}{\pi\mu D} \quad (20)$$

Em que ρ é a massa específica em kg m^{-3} , Q a vazão total em $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, D o diâmetro da seção transversal de escoamento (próximo a junção das duas entradas do distribuidor) em m e μ a viscosidade dinâmica em Pa s . As propriedades dos fluidos foram obtidas a 25°C (etanol: massa específica = 786 kg m^{-3} e viscosidade dinâmica = $0,0011 \text{ Pa s}$; óleo de girassol: massa específica = $914,96 \text{ kg m}^{-3}$ e viscosidade dinâmica = $0,0549 \text{ Pa s}$).

Analisando os valores de Reynolds apresentados na Tabela 7 é possível notar a dominância das forças viscosas sobre as forças inerciais para o escoamento do óleo de girassol. Apesar da vazão aumentar de 100 para 400 mL min⁻¹, os valores de Reynolds passam de 4 para 16, permanecendo com valores muito baixos, caracterizando um escoamento essencialmente laminar. Portanto, a vazão não é um parâmetro que tem grande influência na uniformidade de fluxo no escoamento do óleo de girassol, devido a sua alta viscosidade.

A partir da comparação dos valores de Reynolds do óleo com o do etanol fica ainda mais evidente a diferença das forças viscosas dos dois fluidos analisados. Como o etanol não apresenta viscosidade alta, é possível observar a influência da vazão no escoamento e, conseqüentemente, na uniformidade de fluxo desse fluido, conforme observado na análise do escoamento do etanol no tópico 4.2.

Tabela 7. Número de Reynolds para os ensaios experimentais com etanol e óleo de girassol.

Reynolds	Vazão (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
Óleo	3,91	7,81	9,37	11,72	13,28	15,62
Etanol	167,44	334,87	401,85	502,31	569,29	669,75

4.3.2 Resultados dos ensaios computacionais com óleo de girassol

Novamente, as simulações foram realizadas utilizando somente a abordagem MF para o escoamento de óleo de girassol, pois não foi observado a presença de ar no escoamento desse fluido nos ensaios experimentais que justificasse a presença de uma segunda fase. Os perfis de escoamento de óleo para a vazão de 400 mL min⁻¹ são apresentados na Figura 40. Os dados referentes as vazões nas saídas dos distribuidores dos ensaios computacionais para a abordagem MF podem ser consultados em anexo nas Tabelas A30, A31 e A32.

Na Figura 40 observa-se as características do escoamento de óleo de girassol para cada um dos distribuidores analisados para a vazão de 400 mL min⁻¹. Diferente das simulações obtidas para o etanol e a água, os ensaios computacionais com óleo de girassol não apresentam o fenômeno de recirculação de fluido, devido a sua elevada viscosidade. Por isso é possível observar uma elevada uniformidade de fluxo para todos os distribuidores testados nas simulações, conforme a Tabela A33 em anexo. Conclui-se que

o fenômeno de recirculação de fluido das simulações está associado ao design do distribuidor e ao tipo de fluido utilizado no escoamento.

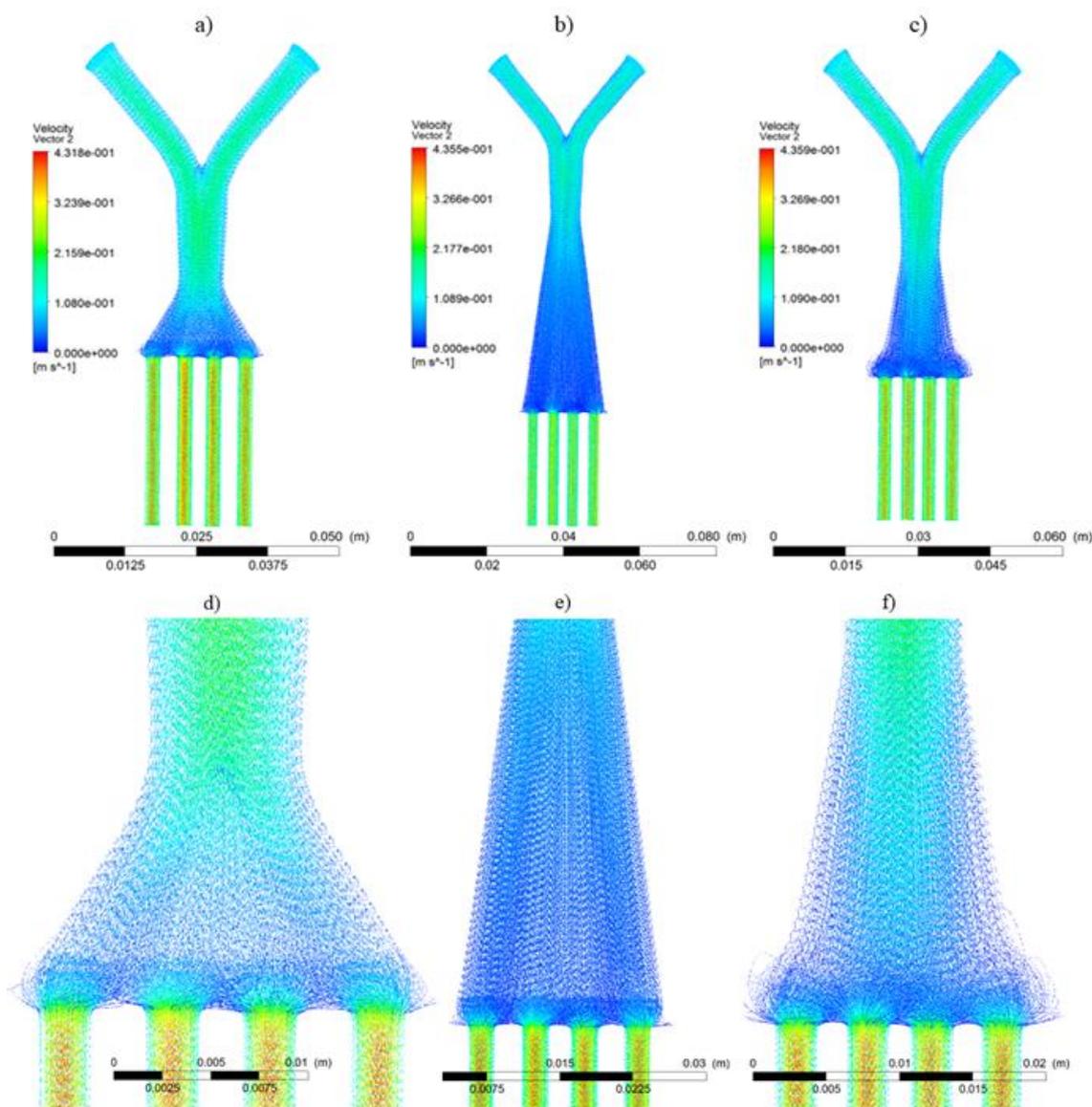


Figura 40. Escoamento de óleo de girassol para a vazão de 400 mL min^{-1} dos distribuidores: a) DCO13; b) DCO52; c) DCS26; d) DCO13 com visão ampliada; e) DCO52 com visão ampliada e f) DCS26 com visão ampliada.

O coeficiente de não-uniformidade de fluxo foi calculado para os ensaios experimentais e computacionais MF com óleo de girassol para o DCO13, DCO52 e para o DCS26 e os resultados estão apresentados na Figuras 41 e na Tabela A33, em anexo.

Para o DCO13, o valor máximo de Φ nos ensaios experimentais é de 1,4% e o valor mínimo é de aproximadamente 1%. Para os ensaios computacionais esses valores de Φ ficam abaixo de 0,2%. Nos ensaios experimentais foi discutido que a vazão não é

um parâmetro que influencia na uniformidade de fluxo para o óleo devido a sua alta viscosidade. Isso também é observado nas simulações, já que os valores de Φ se mantêm praticamente constantes com o aumento da vazão.

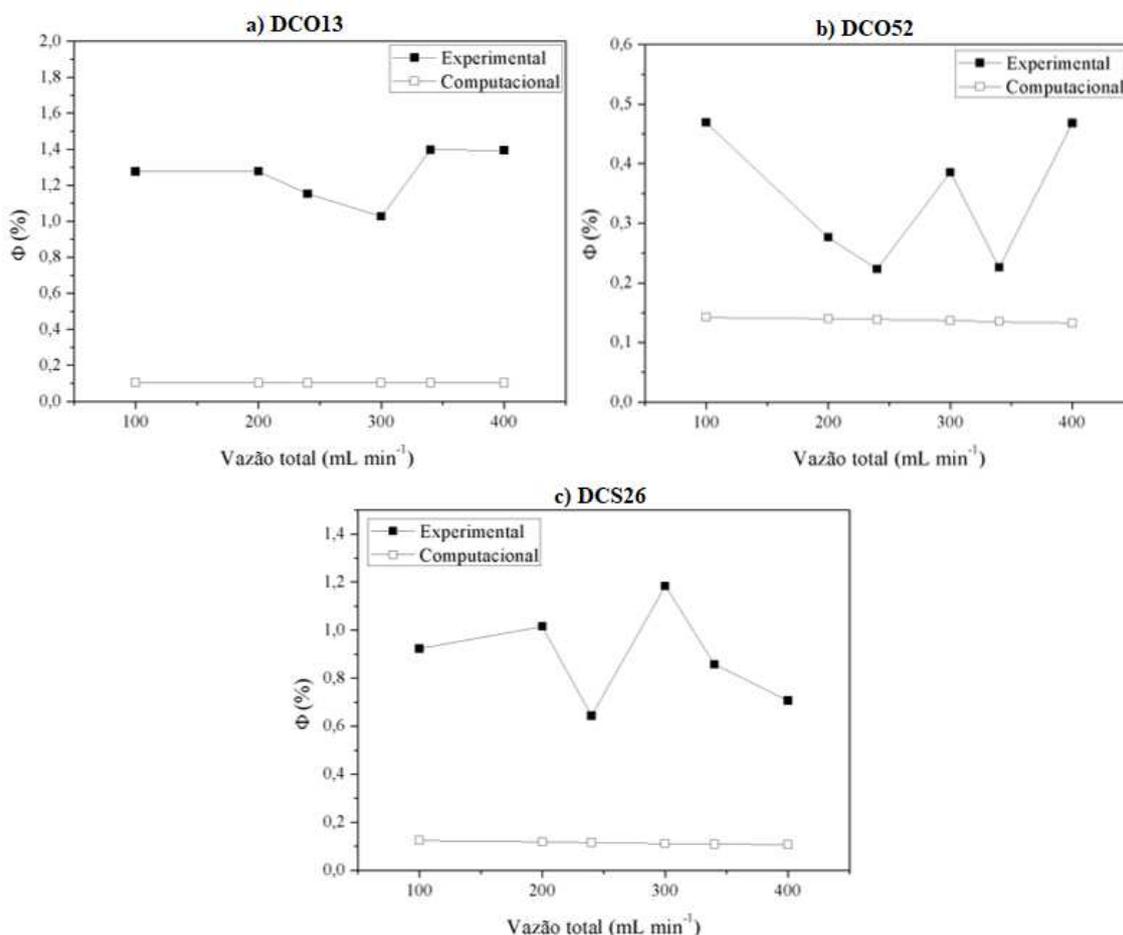


Figura 41. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para os ensaios experimentais e computacionais com óleo de girassol do: a) DCO13; b) DCO52 e c) DCS26.

Para o DCO52, os valores de Φ experimentais e computacionais ficam abaixo de 0,5%. A diferença dos valores de Φ para as vazões de 240 e 340 mL min^{-1} , dos ensaios computacionais e experimentais são menores que 0,1%. Para os ensaios computacionais MF, os valores de Φ diminuem ligeiramente de 0,142% para 0,132% com o aumento da vazão, ou seja, maior uniformidade de fluxo para maiores vazões. Esse comportamento, aumento da uniformidade de fluxo com o aumento da vazão, é o oposto daquele observado para a água e o etanol, evidenciando o efeito da característica do fluido (alta viscosidade) no escoamento no distribuidor.

Os valores de Φ experimentais e computacionais para o DCS26 se apresentam abaixo de 1,2%. A menor diferença entre os valores de Φ dos ensaios experimentais e computacionais é observada para a vazão de 240 mL min^{-1} (diferença de 0,53%). Para as

outras vazões a diferença dos valores de Φ experimentais e computacionais são maiores, sendo de no máximo 1,1%. Nos ensaios computacionais os valores de Φ diminuem ligeiramente com o aumento da vazão, ou seja, maior uniformidade de fluxo para maiores vazões (0,12% para 0,11%). O mesmo comportamento relacionado a viscosidade do óleo que foi observado nos ensaios computacionais do DCO52.

Para os ensaios experimentais, não foi observado um padrão de comportamento dos valores de Φ com o aumento da vazão, portanto a vazão foi considerada como um parâmetro que não influencia diretamente na uniformidade de fluxo no escoamento do óleo para a faixa de vazão estudada. Apesar de se observar o mesmo comportamento nas simulações (ausência de recirculação de fluido e baixa variação de Φ com o aumento da vazão), é necessário um refinamento das simulações, pois podem haver outros fatores que estejam perturbando o escoamento nos distribuidores, fazendo com que se observe desvios maiores nos experimentos. Esses desvios podem estar novamente relacionados com as tubulações, conexões e bombas agregadas em todo o sistema e a simulação considera apenas o volume de controle do distribuidor. Esse refinamento pode ser realizado em trabalhos futuros, utilizando como base o estudo computacional preliminar do escoamento de óleo de girassol realizado nessa dissertação.

Nas seções 4.2 e 4.3 foi possível observar o comportamento do escoamento do etanol e do óleo de girassol nos distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26 tanto nos ensaios experimentais, quanto nos computacionais MF. Após a análise dos resultados, os distribuidores DCS26 e DCO52 foram eleitos como distribuidores de melhor desempenho para o etanol e o óleo de girassol, respectivamente. A próxima etapa é avaliar como será a distribuição da mistura de etanol e óleo de girassol nas saídas de cada um dos distribuidores nos ensaios experimentais e computacionais.

4.4 Resultados dos ensaios experimentais e computacionais com a mistura de etanol e óleo de girassol

4.4.1 Resultados experimentais com a mistura etanol e óleo

Os ensaios com a mistura de etanol e óleo de girassol têm o objetivo de avaliar a distribuição de cada um dos componentes nas saídas dos distribuidores. O etanol foi o fluido que apresentou maior variação de volume nas amostras coletadas durante os experimentos, por isso os resultados experimentais estão em valores de fração volumétrica e mássica de etanol. A fração mássica foi calculada a partir do volume

amostral coletado nos experimentos (Figura 24b), ponderados pela massa específica de cada componente, conforme equação 21.

$$\text{Fração mássica de etanol} = \frac{V_{\text{etanol}} \cdot \rho_{\text{etanol}}}{(V_{\text{etanol}} \cdot \rho_{\text{etanol}} + V_{\text{óleo}} \cdot \rho_{\text{óleo}})} \quad (21)$$

Em que ρ é a massa específica em kg m^{-3} e V é o volume em m^3 . As propriedades dos fluidos foram obtidas a 25°C (etanol: massa específica = 786 kg m^{-3} ; óleo de girassol: massa específica = $914,96 \text{ kg m}^{-3}$). Os resultados de fração volumétrica e mássica estão apresentados nas Tabelas A34, A35, A36, A38, A39 e A40, em anexo.

As Figura 42 e 43 apresentam os resultados de fração volumétrica e mássica de etanol em função das saídas dos distribuidores.

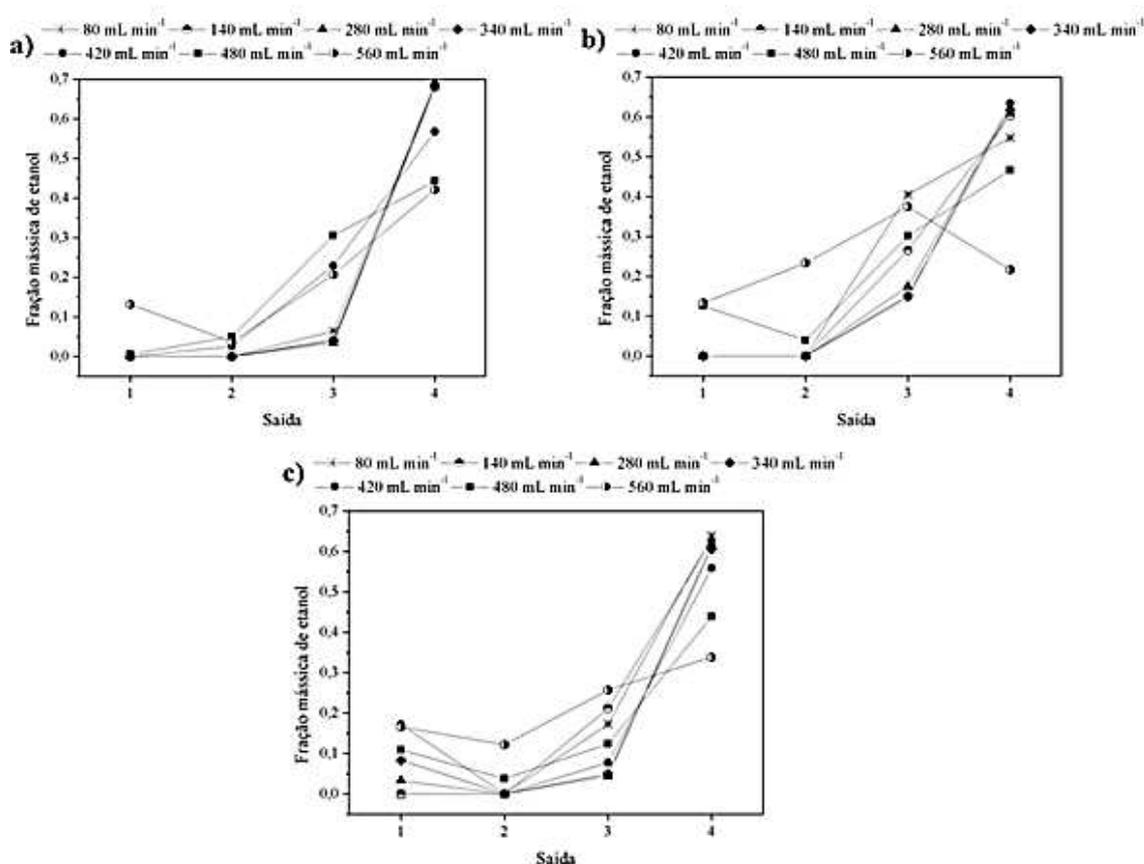


Figura 42. Valores de fração volumétrica de etanol nas saídas do distribuidor: a) DCO13; b) DCO52 e c) DS26.

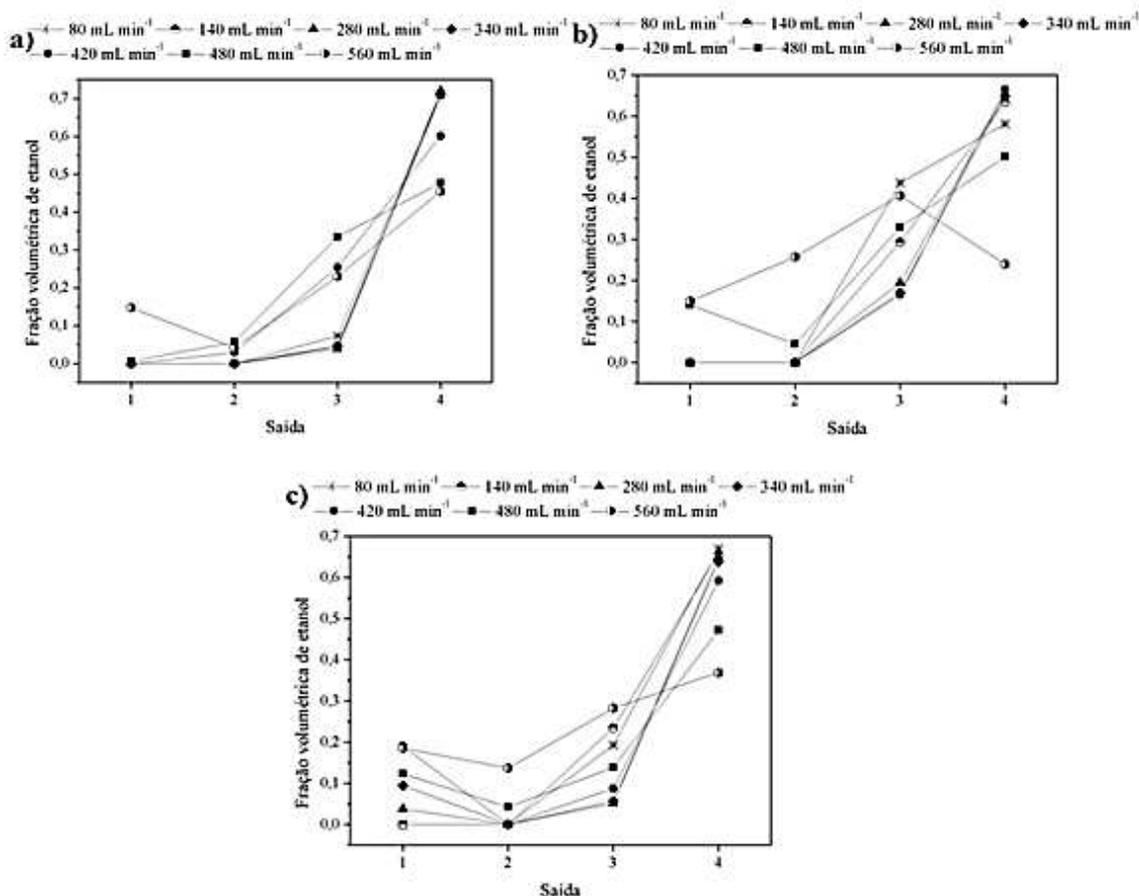


Figura 43. Valores de fração volumétrica de etanol nas saídas do distribuidor: a) DCO13; b) DCO52 e c) DS26.

Os perfis de distribuição obtidos para a fração mássica e volumétrica de etanol são muito próximos. Portanto, a análise experimental será feita somente em valores de fração volumétrica de etanol. A fração volumétrica de etanol esperada para os ensaios experimentais é de aproximadamente 0,36 para cada saída do distribuidor.

Observa-se que a fração volumétrica de etanol de todos os distribuidores é maior na saída 4 devido ao posicionamento dessa saída em relação a entrada de etanol, conforme a Figura 44a. Ou seja, o etanol escoar por um caminho preferencial denominado de saída 4. É possível observar para todos os distribuidores, que com o aumento da vazão, a fração volumétrica na saída 4 diminui e, concomitantemente, a fração nas demais saídas aumenta. Analisando os resultados obtidos para os distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26 é possível concluir que é na vazão de 560 mL min⁻¹ da mistura (200 mL min⁻¹ de etanol e 360 mL min⁻¹ de óleo) que é observada a menor diferença dos valores de fração volumétrica de etanol entre as saídas dos distribuidores. Esse comportamento é justificado pela recirculação de fluido (turbulência local) gerada pela alta vazão de entrada de 560

mL min^{-1} , que promove a mistura dos fluidos no interior do distribuidor e faz com que o etanol não escoe por um caminho preferencial. Apesar de se observar uma melhora na uniformidade de fluxo em altas vazões, as frações volumétricas ainda ficam distantes do valor esperado de 0,36. A altura do distribuidor e a presença ou não de obstáculo não influenciaram nos valores de fração volumétrica de etanol nas saídas do distribuidor para os ensaios com a mistura de etanol e óleo.

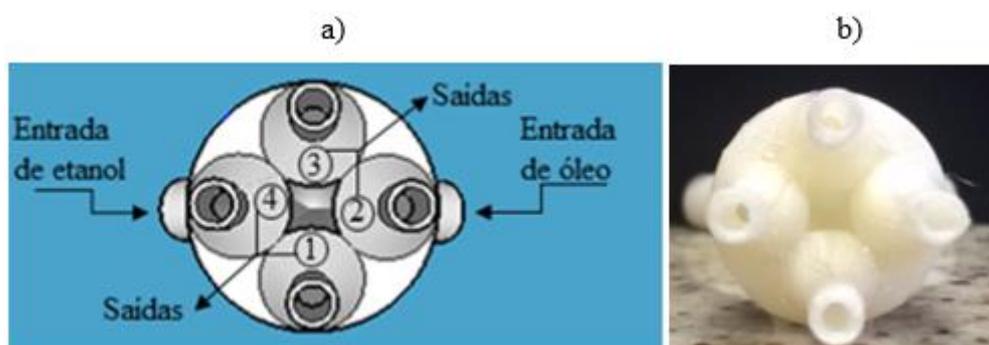


Figura 44. Distribuidor DCO52: a) Visão inferior com entradas e saídas indicadas no SketchUp e b) Visão inferior da peça impressa.

A Figura 45 apresenta os valores de coeficiente de não-uniformidade de fração volumétrica de etanol (Φ) para os ensaios experimentais. Esse coeficiente, baseado no desvio padrão, foi utilizado para avaliar a distribuição da fração volumétrica de etanol em todas as saídas do distribuidor.

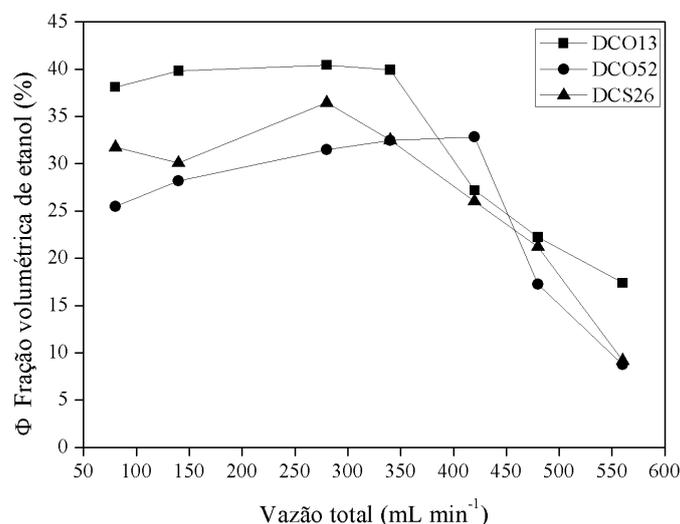


Figura 45. Coeficiente de não-uniformidade de fração volumétrica de etanol para os distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26.

A partir da Figura 45 é possível observar um pequeno aumento inicial dos valores de Φ com o aumento da vazão, e após a vazão de 340 mL min^{-1} da mistura, os valores

decrecem consideravelmente para todos os distribuidores testados. Assim, é possível afirmar que o aumento da vazão favorece a uniformidade de fluxo nos ensaios experimentais, pois favorece a mistura e distribuição dos fluídos. Apesar do aumento da vazão favorecer a uniformidade de fluxo, os mínimos valores de Φ obtidos para os distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26 foram de 17,4%, 8,8% e 9,2%, respectivamente, sendo o DCO52 o distribuidor que apresentou melhor desempenho. Porém, esses valores são muito superiores a 1%, e considerando que em cada saída do distribuidor estaria conectada a um milirreator, a diferença de fração volumétrica de etanol em cada saída implicaria em diferentes valores de conversão de biodiesel em cada milirreator, o que não é desejável. Su et al. (2016) apresentam a importância de uma boa uniformidade de fluxo para que o rendimento de cada microrreator no escalonamento seja compatível com o rendimento para um único dispositivo de reação. Portanto, conclui-se que os distribuidores não apresentam uma boa uniformidade de fluxo ($\Phi \gg 1\%$) para os ensaios com a mistura.

4.4.2 Ensaios computacionais MC com a mistura etanol e óleo

Os resultados computacionais utilizando a abordagem MC obtidos no teste de vazão com a mistura de etanol e óleo de girassol para os três distribuidores estão apresentados em valores de fração mássica de etanol na Figura 46 e nas Tabelas A34, A35 e A36, em anexo. A abordagem MC utiliza somente uma equação da continuidade ponderada pela fração mássica de cada componente do sistema. Por isso os resultados obtidos para essa abordagem estão em valores de fração mássica. A fração mássica de etanol esperada para os ensaios computacionais MC é de 0,32 para cada saída do distribuidor.

Para todas as vazões, o DCO13 (Figura 46a) apresenta uma maior fração mássica de etanol na saída 4 (0,72 a 0,54), que também é observado nos ensaios experimentais. De uma maneira geral, é possível notar que com o aumento da vazão da mistura a fração mássica na saída 4 diminui, enquanto que nas saídas 1 e 3 é observado um aumento na fração mássica. A saída 2 é a que possui menor fração mássica de etanol para todas as vazões de teste, pois essa saída está localizada abaixo da entrada de óleo no distribuidor, conforme a Figura 44a, formando um caminho preferencial para o escoamento do óleo. Na vazão de 560 mL min^{-1} é observada a menor diferença nos valores de fração mássica, porém são valores distantes do esperado de 0,32 para cada saída do distribuidor.

No distribuidor DCO52 (Figura 46b), para todas as vazões de entrada da mistura é observado uma maior fração mássica de etanol na saída 4 (0,61 a 0,67) para a abordagem MC. Mesma condição observada para a simulação MC do DCO13 e para os ensaios experimentais. Com o aumento da vazão da mistura é observado um pequeno aumento da fração mássica de etanol na saída 2. Apesar disso, essa saída ainda possui as menores frações mássicas para todas as vazões, devido ao seu posicionamento em relação a entrada de óleo no distribuidor (Figura 44a). Já a fração mássica nas saídas 1, 3 e 4, variam muito pouco com o aumento da vazão de teste para a abordagem MC, ficando distante do valor de fração mássica esperado.

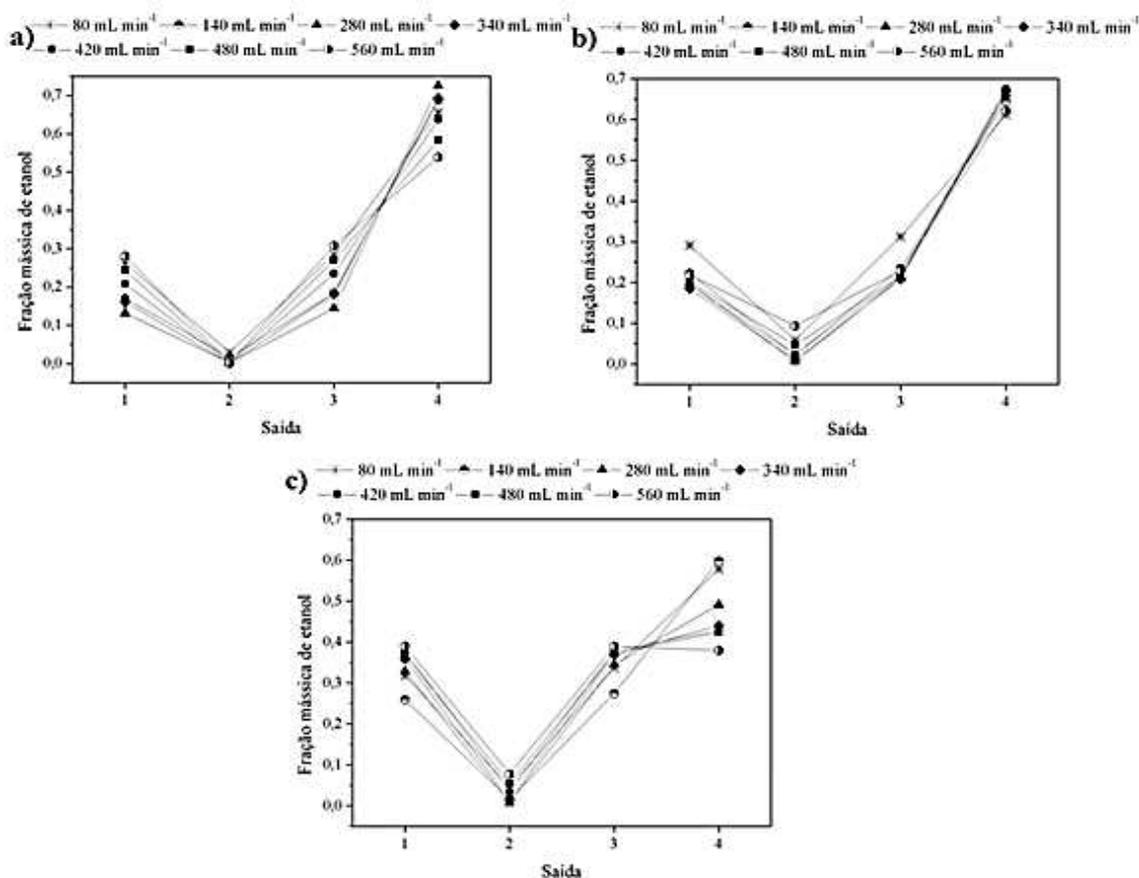


Figura 46. Fração mássica de etanol dos ensaios computacionais MC para o distribuidor: a) DCO13; b) DCO52 e c) DS26.

Para o distribuidor DCS26 (Figura 46c), com exceção da vazão de 560 mL min⁻¹, é observado uma maior fração mássica de etanol na saída 4 (0,6 a 0,42) nas simulações MC. Para esse distribuidor, é possível observar que a menor fração mássica de etanol é obtida na saída 2, que fica posicionada logo abaixo da entrada de óleo no distribuidor (Figura 44a). Observa-se que com o aumento da vazão de teste, a fração mássica na saída 4 diminui, enquanto que é observado um aumento gradual nas saídas 1, 2 e 3. A menor

diferença de fração mássica de etanol nas saídas do distribuidor é para a vazão total de 560 mL min^{-1} .

No geral, para todas as vazões de teste, nas simulações MC e nos ensaios experimentais foi observado uma maior fração mássica de etanol na saída 4, que fica localizada abaixo da entrada de etanol, conforme a Figura 44a. A simulação utilizando a abordagem MC, consegue representar esse comportamento do escoamento preferencial do etanol pela saída 4, conforme a Figura 47.

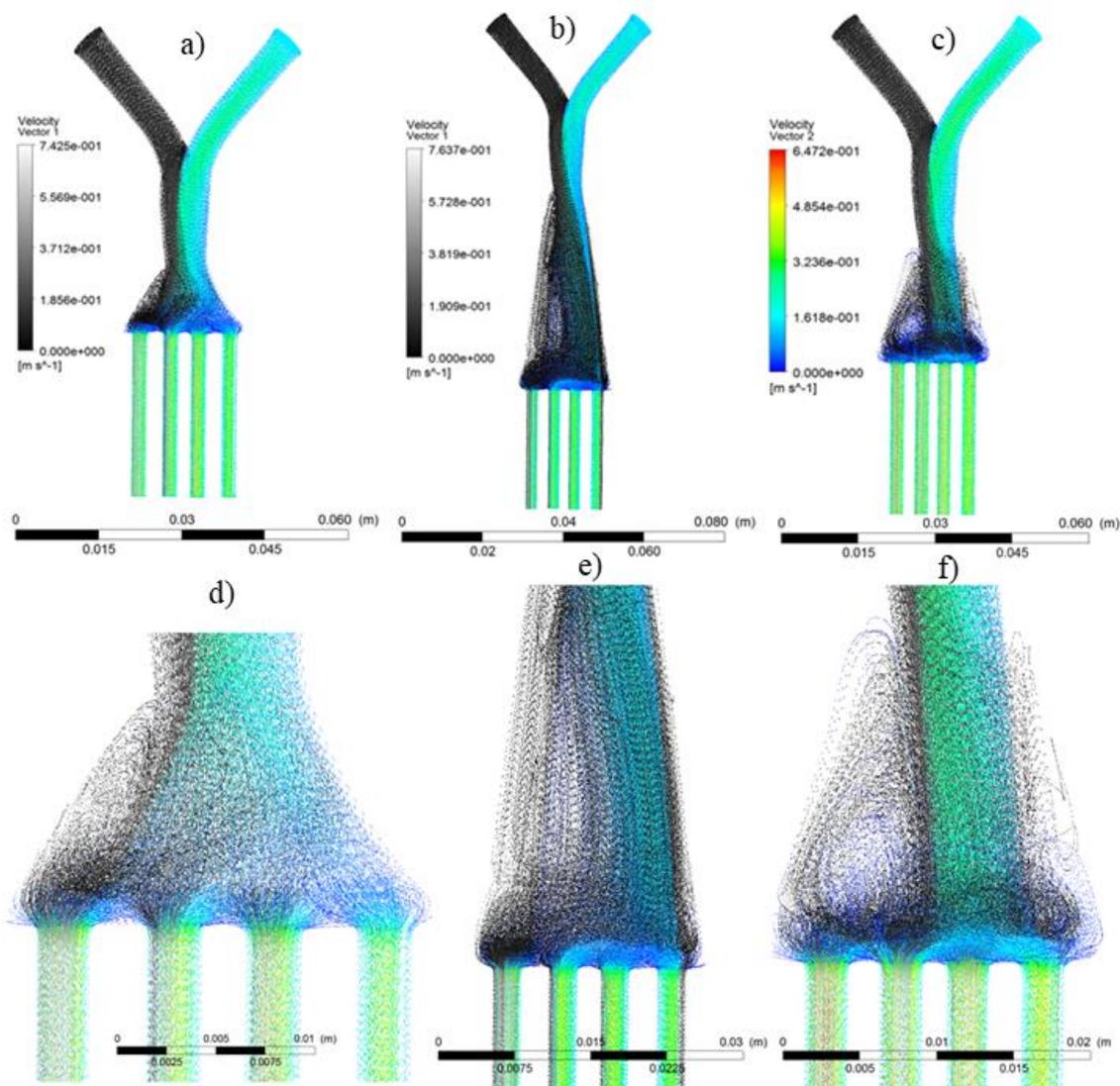


Figura 47. Escoamento da mistura de etanol (escala de preto) e óleo de girassol (escala de arco-íris) nos ensaios computacionais MC para a vazão total de 560 mL min^{-1} dos distribuidores: a) DCO13; b) DCO52; c) DCS26; d) DCO13 com visão ampliada; e) DCO52 com visão ampliada e f) DCS26 com visão ampliada.

Na saída 2, que fica localizada abaixo da entrada de óleo de girassol, foi obtida uma baixa fração mássica de etanol para os ensaios computacionais MC e experimentais. Na vazão de teste de 560 mL min^{-1} foi observada maior uniformidade das frações mássicas de etanol nas saídas dos distribuidores, para os ensaios experimentais e computacionais MC. Na Figura 47b e 47e observa-se a presença de etanol em todas as saídas do distribuidor DCO52. Nota-se também que o óleo de girassol está presente em todas saídas dos distribuidores.

4.4.3 Ensaios computacionais VOF com a mistura etanol e óleo

Os resultados computacionais utilizando a abordagem VOF obtidos no teste de vazão com a mistura de etanol e óleo de girassol para os três distribuidores estão apresentados em valores de fração volumétrica de etanol na Figura 48 e nas Tabelas A38, A39 e A40, em anexo.

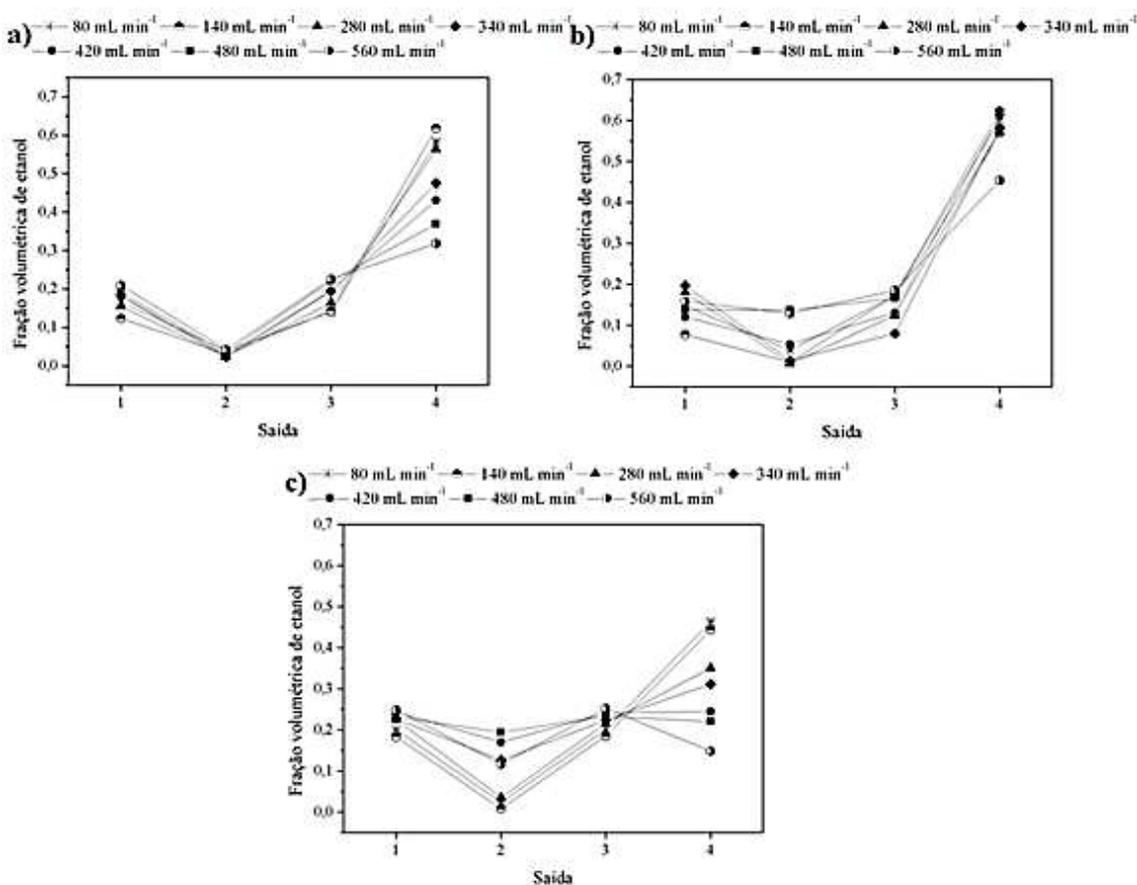


Figura 48. Fração volumétrica de etanol dos ensaios computacionais VOF para o distribuidor: a) DCO13; b) DCO52 e c) DS26.

A abordagem VOF calcula uma equação da continuidade para cada fase (etanol e óleo) e os resultados são apresentados em fração volumétrica de cada espécie. A fração

volumétrica de etanol esperada para os ensaios computacionais VOF é de 0,36 em cada uma das saídas do distribuidor.

Para todas as vazões, o DCO13 (Figura 48a) apresenta uma maior fração volumétrica de etanol na saída 4 (0,62 a 0,32) nas simulações VOF, também observado para os ensaios experimentais. De uma maneira geral, é possível notar que com o aumento da vazão a fração volumétrica na saída 4 diminui, enquanto que nas saídas 1 e 3 é observado um aumento na fração volumétrica. A saída 2 é a que possui menor fração volumétrica de etanol para todas as vazões de teste. Pois, essa saída está localizada abaixo da entrada de óleo no distribuidor, conforme a Figura 44a.

No distribuidor DCO52 (Figura 48b), para todas as vazões de teste é observado uma maior fração volumétrica de etanol na saída 4 (0,62 a 0,45) nas simulações VOF. Com o aumento da vazão é observado o aumento da fração volumétrica de etanol nas saídas 1, 2 e 3. A saída 2 é a que possui menores valores de fração volumétrica em relação as outras saídas para todas as vazões (Figura 48b).

Para o distribuidor DCS26, observa-se que o valores de fração volumétrica de etanol das saídas 1 e 3 são muitos próximos, para cada uma das vazões de teste. Observa-se que com o aumento da vazão, a fração volumétrica na saída 4 diminui, enquanto ocorre um aumento dessa fração principalmente na saída 2. A menor diferença de fração volumétrica de etanol nas saídas do distribuidor é para a vazão de 480 mL min^{-1} .

Na comparação entre as simulações VOF e nos ensaios experimentais é possível observar que ambos os ensaios obtiveram uma maior fração volumétrica de etanol na saída 4, que fica localizada abaixo da entrada de etanol, conforme a Figura 44a. Portanto, a simulação utilizando a abordagem VOF, consegue representar esse comportamento do escoamento preferencial do etanol pela saída 4, conforme a Figura 49. Na saída 2, que fica localizada abaixo da entrada de óleo de girassol, foi obtida uma baixa fração volumétrica de etanol para os ensaios computacionais VOF e experimentais, como previsto. Na vazão de teste de 560 mL min^{-1} foi observada maior uniformidade das frações volumétricas de etanol nas saídas dos distribuidores, para os ensaios experimentais e computacionais VOF. Essa vazão promove a mistura dos reagentes no interior do distribuidor, fazendo com que não haja caminhos preferenciais para o escoamento do etanol ou do óleo. Nota-se também que o óleo de girassol está presente em todas saídas dos distribuidores.

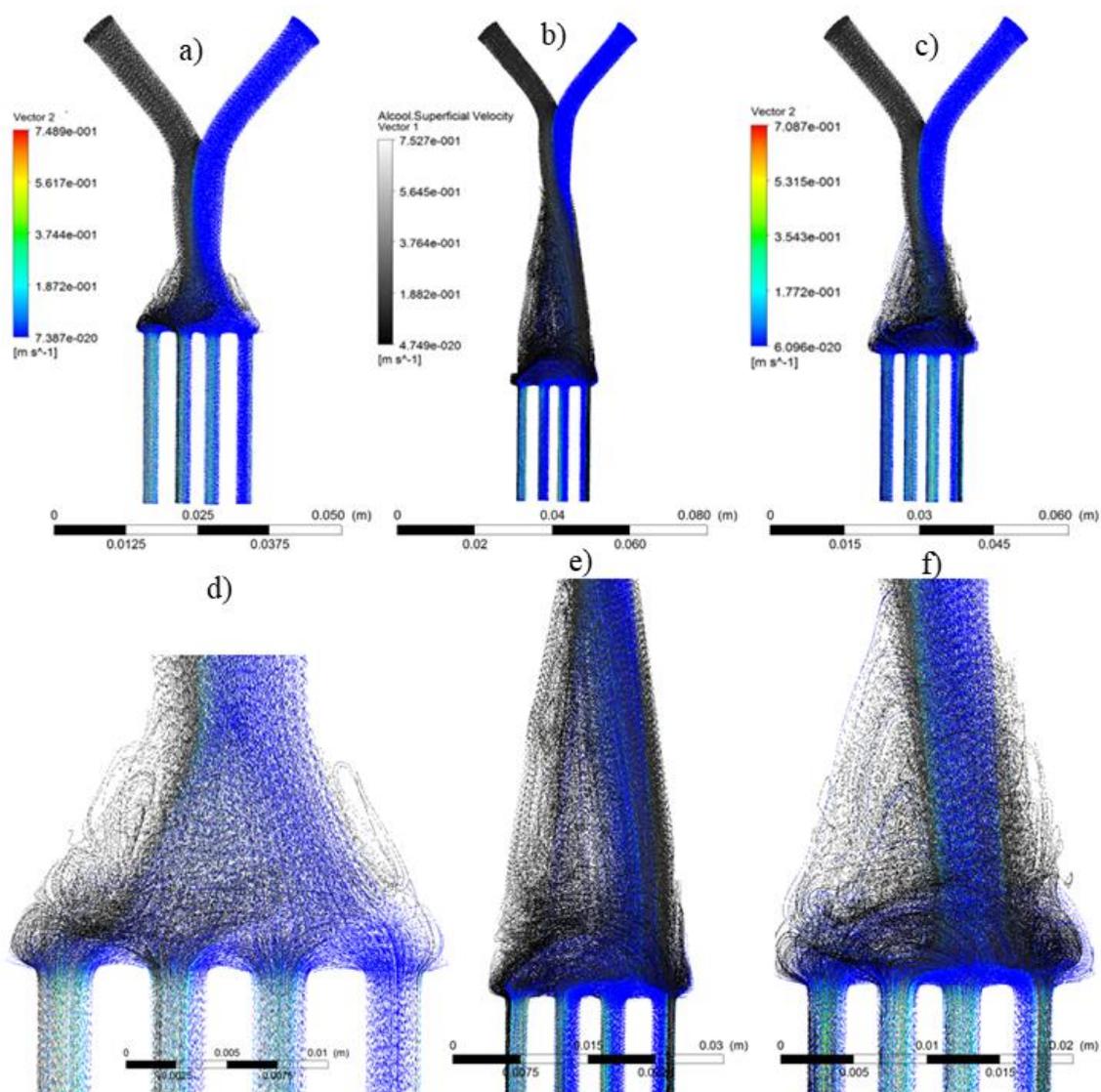


Figura 49. Escoamento da mistura de etanol (escala de preto) e óleo de girassol (escala de arco-íris) nos ensaios computacionais VOF para a vazão total de 560 mL min^{-1} dos distribuidores: a) DCO13; b) DCO52; c) DCS26; d) DCO13 com visão ampliada; e) DCO52 com visão ampliada e f) DCS26 com visão ampliada.

- **Análise das abordagens computacionais**

Os resultados dos valores de Φ dos ensaios experimentais e computacionais MC e VOF para a mistura de etanol e óleo de girassol do DCO13, DCO52 e do DCS26 são apresentados na Figura 50 e nas Tabelas A37 e A41, em anexo.

No distribuidor DCO13, observa-se o mesmo comportamento das simulações MC e dos ensaios experimentais para o DCO13. Primeiramente ocorre um aumento de Φ até a vazão de 280 mL min^{-1} , depois um significativo decaimento desse parâmetro até atingir valores próximos entre si (18% para o experimental e 17% para o MC). As simulações VOF, entretanto, apresentam um decaimento dos valores de Φ a partir da vazão de 140

mL min⁻¹ até atingir um valor final de 12%, distante do experimental de 18%. A diferença dos valores Φ computacionais MC e VOF em relação aos experimentais são de 1% a 20% e de 5% a 21%, respectivamente. Os ensaios experimentais, MC e VOF apresentam o mesmo comportamento em relação ao aumento da uniformidade de fluxo com o aumento da vazão de teste para o DCO13. Porém, a abordagem MC é que mais se aproxima dos ensaios experimentais.

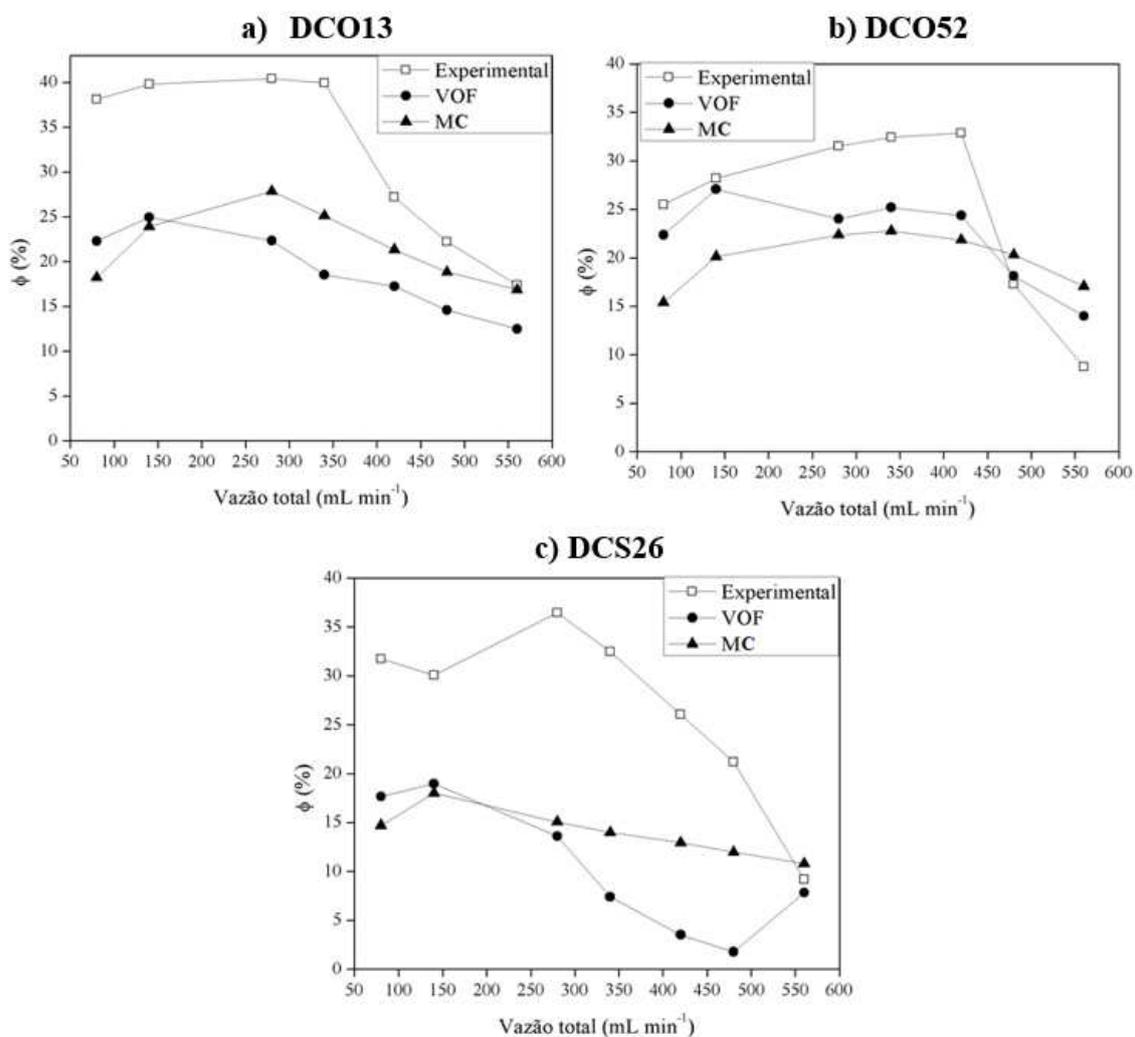


Figura 50. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para os ensaios experimentais e computacionais (MC e VOF) com a mistura etanol e óleo: a) DCO13; b) DCO52 e c) DCS26.

Para o DCO52, observa-se o mesmo comportamento dos ensaios computacionais MC e experimentais para as vazões de 80 até 340 mL min⁻¹. Porém, observa uma grande diferença dos valores de Φ da abordagem MC e experimental. Para a vazão de 420 mL min⁻¹ os valores de Φ diminuem consideravelmente (de 33% para 9%) nos ensaios experimentais, enquanto que para a abordagem MC essa queda é menos acentuada (de

23% para 17%). Os valores de Φ computacionais VOF se mantem em torno de 25% até a vazão de 420 mL min^{-1} , depois ocorre uma diminuição de 25% para 14%. Observa-se que a diminuição é mais acentuada para os ensaios experimentais (de 33% para 9%) do que para as simulações VOF (de 25% para 14%). Porém, os valores Φ da abordagem VOF se apresentam mais próximo dos experimentais do que para a abordagem MC (Figura 50b). Assim, conclui-se que a abordagem VOF é a mais adequada para representar os dados experimentais.

Para o DCS26, os valores de Φ experimentais apresentam um aumento inicial de 30% até 36% e, após a vazão de 280 mL min^{-1} , diminuem consideravelmente até atingir 9% para a vazão de 560 mL min^{-1} . Na abordagem MC observa-se um aumento inicial de Φ para 15% na vazão de 280 mL min^{-1} e depois uma pequena redução até atingir 11% para vazão de 560 mL min^{-1} . Nas simulações VOF ocorre um pequeno aumento inicial para 19% na vazão de 140 mL min^{-1} , depois os valores de Φ diminuem para 1% para a vazão de 480 mL min^{-1} e, por fim, um aumento para 8%. Pela Figura 50c, é possível observar que as simulações MC e VOF apresentam valores muito distantes dos experimentais, sendo necessário refinar as condições de contorno para que se obtenha perfis mais próximos para que seja possível determinar a abordagem que melhor representa os dados experimentais para o DCS26.

Em síntese, a melhor abordagem computacional para o DCO13 é a MC, enquanto que para o DCO52 a abordagem que possui maior aproximação dos dados experimentais é a VOF. Portanto, conclui-se que a abordagem computacional depende do distribuidor avaliado. Apesar das abordagens serem atribuídas aos distribuidores, as simulações MC e VOF apresentam valores muito distantes dos experimentais, sendo necessário refinar as condições de contorno ou também modificar o modelo matemático para que se obtenha perfis mais próximos. Para essa próxima etapa, trabalhos futuros poderão utilizar esse estudo preliminar como base para a performance de novas simulações.

4.4.4 Análise da reação de transesterificação no distribuidor de vazão

Su et al. (2016) apresentam a importância de a reação ocorrer nos milirreatores para que seja possível controlar os parâmetros de reação e para que se alcance no escalonamento o rendimento esperado de um milirreator. Su et al. (2016) e Nagaki et al. (2016) utilizaram microrreatores agregados em paralelo no escalonamento das reações fotocatalítica de uma mistura gás-líquido e de síntese de um intermediário do *Valsartan*, respectivamente. Nos dois casos a distribuição dos reagentes foram realizadas por

distribuidores de vazão e a reação ocorreu somente nos microrreatores. Dessa forma, fez-se necessário verificar, por um teste de reação, se haveria ou não a formação de biodiesel no distribuidor.

Os testes foram realizados para as condições de vazão mínima (80 mL min^{-1}) e máxima (560 mL min^{-1}) da mistura e nas temperaturas de 25°C e 50°C para o distribuidor DCO52, que apresentou melhor desempenho na distribuição da mistura. A Figura 51 e a Tabela A42, em anexo, apresentam a porcentagem de biodiesel obtida em cada uma das saídas do DCO52.

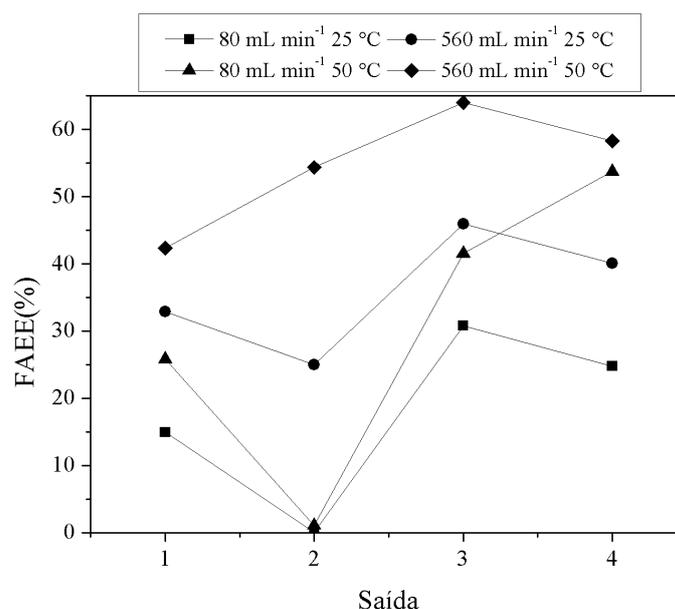


Figura 51. Porcentagem de ésteres etílicos (biodiesel) em cada saída do DCO52 em ensaios experimentais.

Na Figura 51 é possível observar a presença de biodiesel em todas as saídas do distribuidor, para os 4 ensaios apresentados, mesmo a temperatura ambiente de 25°C . Também se notou que o aumento da temperatura favoreceu a reação, aumentando o rendimento da síntese de biodiesel. Pois, aumentando-se a temperatura, a conversão de óleo se eleva, devido ao aumento da miscibilidade entre o óleo e o etanol e também à forte dependência da taxa de reação com a temperatura.

Realizando uma análise da influência da vazão no rendimento da reação, é possível notar que quanto maior a vazão, maior é o rendimento. Os rendimentos médios obtidos em cada ensaio para as vazões de 80 mL min^{-1} foram de $17,64\%$ (25°C) e de $30,56\%$ (50°C) e para 560 mL min^{-1} foram de $35,98\%$ (25°C) e de $54,77\%$ (50°C). Apesar da baixa vazão fornecer um maior tempo de residência no distribuidor, favorecendo a reação, foi para a vazão de 560 mL min^{-1} que foi observado um maior rendimento. Isso,

pode estar relacionado a recirculação de fluido no interior do distribuidor (turbulência local) gerada pela alta vazão de entrada, que promove a mistura dos reagentes, aumentando assim a porcentagem de biodiesel obtida.

Por fim, observa-se que o rendimento nas saídas do distribuidor é diferente. Isso mostra que não se atinge uma boa uniformidade de fluxo que é fundamental para o escalonamento da síntese, para se obter em cada milirreator da microplanta o rendimento esperado de um dispositivo.

Portanto, como nos testes com a mistura não foram obtidos valores de Φ menores que 1% e também foi observada a ocorrência de reação no distribuidor, optou-se por realizar o escalonamento da síntese de biodiesel utilizando a configuração com dois distribuidores, um para cada fluido. Os distribuidores DCO52 e DCS26 apresentaram melhor performance ($\Phi < 1\%$) para o escoamento de óleo de girassol e etanol, respectivamente, sendo, portanto, utilizados no escalonamento da síntese de biodiesel.

- **Simulações da reação de transesterificação no distribuidor de vazão**

As simulações de reação no distribuidor DCO52, que apresentou melhor desempenho para a mistura etanol e óleo, foram realizadas para as vazões de 80 e 560 mL min⁻¹ de uma solução de etanol e NaOH e óleo de girassol nas temperaturas constantes de 25°C e 50°C. Os resultados obtidos em porcentagem de conversão de óleo são apresentados na Figura 52 e na Tabela A42, em anexo.

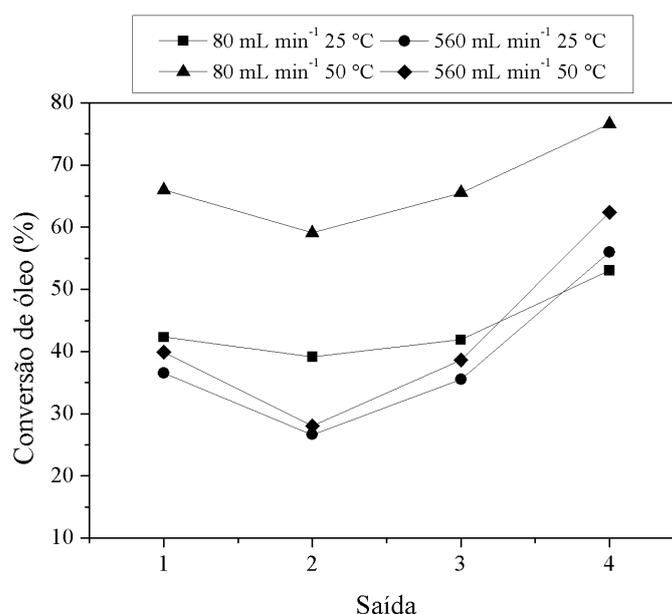


Figura 52. Conversão de óleo em cada saída do DCO52 para os ensaios computacionais.

Nas simulações é possível observar a presença de biodiesel em todas as saídas do distribuidor, para os 4 ensaios apresentados. As maiores conversões foram obtidas para a saída 4 e os menores para a saída 2, devido ao posicionamento delas em relação a entrada dos reagentes. As conversões médias obtidas para as vazões de 80 mL min⁻¹ foram de 44,09% (25°C) e de 66,79% (50°C) e para 560 mL min⁻¹ de 38,67% (25°C) e de 42,23% (50°C). Assim como para os ensaios experimentais, nos computacionais observou-se que o aumento da temperatura favoreceu a reação, sendo que as conversões são maiores para os ensaios a 50°C. Além disso, nos ensaios computacionais para a vazão de 80 mL min⁻¹ e a 50°C é que se obteve a maior conversão de 66,79%. Nesse caso, a baixa vazão fornecer um maior tempo de residência no distribuidor, favorecendo a reação e, conseqüentemente, atingindo maior conversão. Essa característica se deve ao modelo laminar utilizado nas simulações. Entretanto, esse comportamento é o oposto do observado nos ensaios experimentais que apresentou maiores rendimentos para a vazão de 560 mL min⁻¹. Portanto, é necessário refinar as simulações adicionando a condição de recirculação de fluido, que promove a mistura dos reagentes no distribuidor, para que se obtenha um comportamento condizente com o experimental.

4.5 Síntese de biodiesel em milirreatores

Antes de se realizar o escalonamento, a síntese de biodiesel foi realizada em um único milirreator nas condições apresentadas na Tabela 8. Essa etapa fornece importantes dados sobre conversão de biodiesel que serão utilizados na microplanta. Pois, conforme Su et al. (2016) é importante que se alcance no escalonamento o rendimento esperado para um milirreator.

Observa-se que a máxima porcentagem de ésteres etílicos (FAEE%) foi de 73,51% e a mínima foi de 8,99% para um tempo de residência aproximado de 10 s. Pela Tabela 8, observa-se que o efeito de cada variável na porcentagem de ésteres etílico depende da interação dessa com as outras duas, em praticamente todos os ensaios. Em diversos trabalhos sobre síntese de biodiesel é apresentada uma relação positiva entre a temperatura e a eficiência reacional, ou seja, aumentando a temperatura eleva-se a conversão do óleo, por aumentar a miscibilidade entre o etanol e o óleo vegetal e a forte dependência da taxa de reação à temperatura (Santana et al., 2017; Aghel et al., 2014; Velickovic et al., 2013 e Anastopoulos et al., 2009). Isso é observado nos ensaios 3 e 4, nos quais a elevação da FAEE (%) foi de 42,73% para 59,83% em um aumento de

temperatura de 40 °C para 60 °C e nos ensaios 9, 10 e pontos centrais, no qual o aumento foi de 42,62% (25 °C) para 55,56% (68 °C).

Tabela 8. Efeito da temperatura, razão molar e catalisador na FAEE (%).

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão etanol:óleo	Catalisador (%)	FAEE (%)
1	40	7:1	0,46	65,19
2	60	7:1	0,46	48,82
3	40	12:1	0,46	42,73
4	60	12:1	0,46	59,83
5	40	7:1	1,25	73,51
6	60	7:1	1,25	69,34
7	40	12:1	1,25	65,70
8	60	12:1	1,25	8,99
9	25	9,5:1	0,85	42,62
10	68	9,5:1	0,85	55,56
11	50	5:1	0,85	61,18
12	50	14:1	0,85	50,42
13	50	9,5:1	0,20	47,45
14	50	9,5:1	1,50	62,20
15	50	9,5:1	0,85	53,46
16	50	9,5:1	0,85	59,30
17	50	9,5:1	0,85	53,34

Entretanto, nos ensaios 1 e 2, 5 e 6, 7 e 8, ocorre o efeito contrário, em que com o aumento da temperatura observa-se o decréscimo na porcentagem de ésteres. Isso também foi observado pelo nosso grupo anteriormente (Santana et al., 2016) e por Velickovic et al. (2013). Ocorre que a influência da temperatura vai depender da interação entre a razão molar e a concentração de catalisador em que se está realizando a reação. Assim, dependendo do valor da razão molar e da concentração de catalisador, o aumento da temperatura eleva ou reduz a FAEE (%). Nos ensaios 1 e 2 (razão molar de 7, conc. de catalisador de 0,46%), observa-se um decréscimo de 65,19% para 48,82% na FAEE (%), enquanto que nos ensaios 3 e 4 (razão molar de 12, conc. de catalisador de 0,46%) ocorre o comportamento inverso, sendo que a diferença das duas situações foi o valor da razão molar etanol:óleo. Já nos ensaios 5 e 6, 7 e 8, o aumento da temperatura e da razão molar

acarretaram em decréscimo na FAEE (%), por causa do aumento na concentração de catalisador que pode favorecer a ocorrência de reações paralelas, diminuindo o rendimento da reação.

O maior valor obtido foi de 73,51%, que está abaixo do que foi obtido nos estudos anteriores, de 95,8% (Santana et al., 2016) e 99% (Santana et al., 2017) para os tempos de residência aproximados de 60 s e 12 s, respectivamente. Entretanto, os milirreatores impressos operam a uma faixa de vazão de 75 mL min⁻¹, enquanto que os microrreatores fabricados em PDMS (Polidimetilsiloxano) operavam em uma vazão de 0,58 mL min⁻¹ em média. Além disso, nos milirreatores a pressão será menor pois as dimensões do canal são maiores (milirreator: L = 3,0 mm e H = 1,0 mm; microrreator: L = 1,5 mm e H = 200 μm).

Entretanto, essas dimensões dos canais do milirreator (L = 3,0 mm e H = 1,0 mm), implicam em uma menor área interfacial entre os reagentes, diminuindo a transferência de massa. Outra consequência está relacionada ao caminho de difusão das moléculas. Como a largura é maior, o caminho de difusão das moléculas de álcool e do óleo vegetal eleva-se, o que diminui o rendimento da reação. Esses fatos contribuem para a diferença de rendimentos. Esse comportamento pode ser alterado com a utilização de micromisturadores no canal do milirreator.

Por fim, os resultados obtidos nos experimentos realizados com um milirreator fornecem dados de rendimento reacional de grande importância para o escalonamento. Assim é possível escolher quais as melhores condições de operação da microplanta para se alcançar altos rendimentos.

4.6 Escalonamento da síntese de biodiesel

O escalonamento da síntese de biodiesel foi realizado a partir do agrupamento em paralelo dos milirreatores, conforme a Figura 26, devido as vantagens já mencionadas dessa estratégia. Realizou-se a montagem da estrutura de suporte para o agrupamento dos milirreatores e, por de tubos flexíveis Tygon Masterflex, as saídas dos distribuidores DCO52 e DCS26 foram conectadas com as entradas dos quatro milirreatores.

Tanaka et al. (2011), Su et al. (2016) e Yap et al. (2017) abordaram a queda de pressão como um parâmetro que influencia a uniformidade de fluxo através da unidade de escalonamento. Portanto, calculou-se a queda de pressão na tubulação que conecta a saída do distribuidor com a entrada do milirreator, conforme a Equação 22.

$$\Delta p = \frac{128 L \mu Q}{\pi D^4} \quad (22)$$

Em que Δp é a queda de pressão em Pa, μ a viscosidade em Pa s, Q a vazão em $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, L o comprimento do tubo em m e D o diâmetro do tubo em m. A Equação 22 não apresenta o termo da perda de carga devida à altura de cada milirreator, pois a altura da estrutura de suporte é fixa. O completo equacionamento com as considerações e simplificações pode ser encontrado no anexo A2 dessa dissertação.

Yap et al. (2017) apresentam a mesma equação em que a perda de carga é considerada como uma resistência ao escoamento. Portanto, o desafio dessa etapa estava em minimizar a diferença de queda de pressão na entrada do milirreator. Tanaka et al. (2011) mediram experimentalmente a pressão em trechos do distribuidor SRFD e obtiveram uma curva de pressão pela vazão. Dessa forma, os autores foram capazes estipular uma razão L/D que melhor se ajustasse aos dados experimentais. Nesse trabalho, como não foi possível obter dados experimentais de pressão na unidade de escalonamento, testes de vazão foram realizados para analisar a influência da razão L/D na queda de pressão para cada um dos fluidos.

Inicialmente foram definidos um diâmetro de 3,1 mm e um comprimento de 630 mm, equivalente a uma razão L/D de 203,2 para a tubulação dos dois fluidos (etanol e óleo) que conectavam a saídas dos distribuidores no milirreator. Utilizando essa configuração e para uma razão molar etanol/óleo de 14 (vazão de etanol 140 mL min^{-1} e de óleo de 160 mL min^{-1}), os resultados obtidos para a queda de pressão estão apresentados na Tabela 9.

Esse resultado para queda de pressão já era esperado, pois os fluidos possuem características viscosas diferentes e, de acordo com a Equação 22, quanto maior a viscosidade maior a perda de carga no trecho de tubulação analisado. Assim, a perda de carga na tubulação do óleo será maior que a do etanol. Quando isso ocorre, é possível observar experimentalmente, conforme Figura 53b, que o óleo escoar preferencialmente pelo canal de entrada de etanol e não para dentro do milirreator. O óleo “empurra” o etanol no sentido contrário, ou seja, de volta ao distribuidor DCS26, seguindo o caminho que oferece menor resistência ao escoamento. Esse fenômeno interfere na uniformidade de fluxo e, conseqüentemente, no rendimento da reação. Portanto, definiu-se estratégias para minimizar a queda de pressão do óleo na entrada do milirreator.

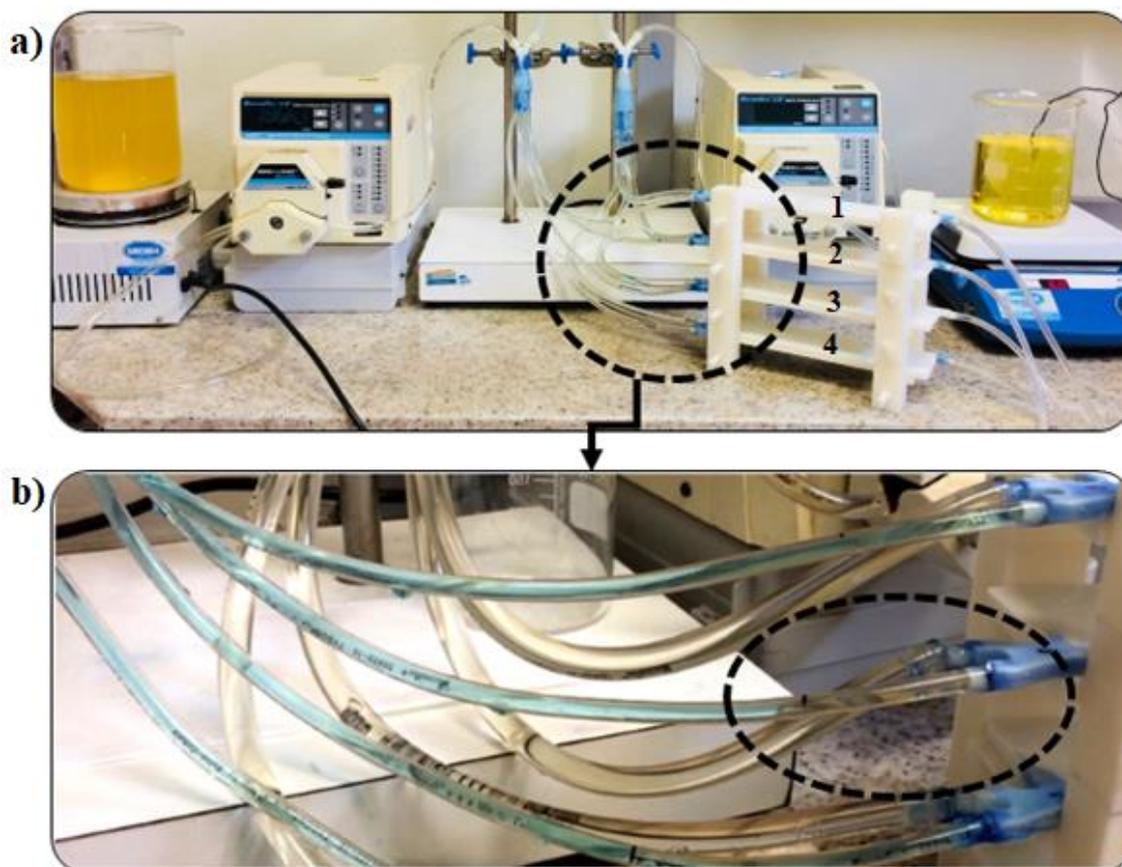


Figura 53. Microplanta química para síntese de biodiesel: a) com milirreatores numerados e b) detalhamento do escoamento do óleo pelo canal de entrada de etanol no milirreator.

A queda de pressão foi minimizada pela diminuição da razão L/D da tubulação do óleo de girassol. Assim, o comprimento da tubulação diminuiu de 630 mm para 260 mm e também se utilizou uma tubulação com um diâmetro de 6,4 mm ao invés da de 3,1 mm de diâmetro, assim, a razão L/D passou de 203,2 para 39,8, conforme a Figura 53a. Devido as mudanças realizadas para a tubulação do óleo de girassol, foi necessário realizar um ajuste do comprimento da tubulação de etanol, que passou de 630 mm para 350 mm, mudando a razão L/D de 203,2 para 112,9. Os resultados de queda pressão pela razão L/D são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Queda de pressão da tubulação do etanol e do óleo pela razão L/D .

Fluido	Razão L/D	Δp
Etanol	203,2	193,59
	112,9	107,55
Óleo de girassol	203,2	10172,65
	39,8	226,65

Realizou-se o teste para menores razões molares de etanol e óleo (5, 7, 9,5 e 12), porém, como apresentam uma menor vazão de etanol, ocorreu o mesmo fenômeno apresentado na Figura 53b, mesmo com as novas razões L/D. O objetivo de realizar os testes em outras razões molares era para se aplicar as condições de razão molar, concentração de catalisador e temperatura em que foram obtidos os maiores rendimentos de biodiesel nos ensaios com um milirreator, sendo a melhor condição, aquela apresentada pelo ensaio 5 da Tabela 8. Porém, como não foi possível realizar esses testes para razões molares menores, os testes de vazão e reação foram realizados para a razão molar de 14.

Portanto, utilizando a configuração de L/D de 38,9 para o óleo e de 112,9 para o etanol e a razão molar etanol e óleo de 14 (vazão de etanol de 140 mL min^{-1} e de óleo de 160 mL min^{-1}), a microplanta operou durante 30 minutos e não foi observado o óleo no canal de escoamento do etanol.

Dessa forma, foi possível realizar o teste de vazão sem reação na microplanta para avaliar a uniformidade de fluxo nos milirreatores através da fração volumétrica de etanol. A Figura 54 apresenta o resultado da fração volumétrica de etanol obtida na saída de cada milirreator do escalonamento. A fração volumétrica de etanol esperada, calculada através das vazões de entrada dos reagentes, é de 0,47 para cada milirreator.

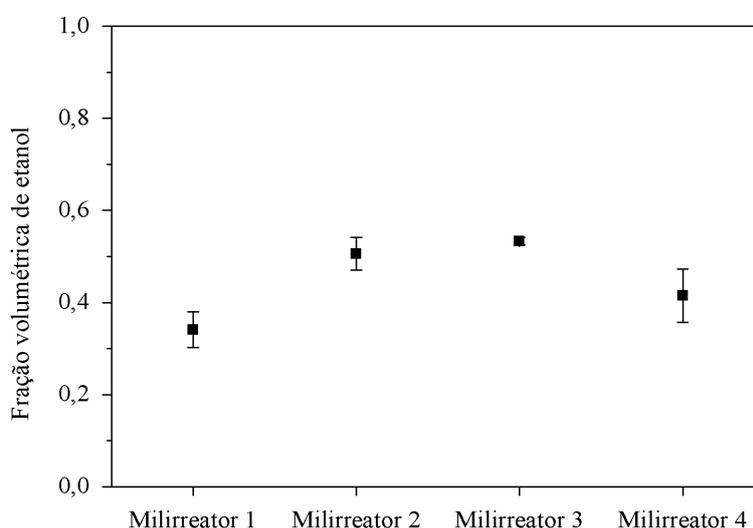


Figura 54. Fração volumétrica de etanol nos ensaios experimentais na microplanta sem reação.

Verificou-se que a vazão total nas saídas dos milirreatores foi de 141 mL min^{-1} de etanol e 159 mL min^{-1} de óleo de girassol, ou seja, no teste de vazão da microplanta não foi verificado evaporação do etanol, mostrando que a decisão de se utilizar o DCS26 para

o escoamento do etanol foi assertiva. Os resultados apresentam uma fração volumétrica de etanol maior para os milirreatores 2 e 3, atingindo valor médio de aproximadamente 0,51 e 0,53, respectivamente, valores maiores que o esperado de 0,47. Já para os milirreatores 1 e 4 a fração volumétrica foi de 0,34 e 0,42, respectivamente, valores menores que o esperado de 0,47. As frações volumétricas são diferentes para os milirreatores, pois a vazão é diferente, devido aos desvios ocasionados pelo escalonamento. Além disso, o desvio obtido para a fração volumétrica de etanol (Φ) foi de 4,2%. Yap et al. (2017) obtiveram desvios abaixo de 1% para os testes no distribuidor de vazão para um escoamento trifásico, porém no escalonamento os desvios apresentados foram de até 7%.

Apesar do desvio obtido nos experimentos na microplanta de biodiesel ser maior que 1%, essa configuração de dois distribuidores apresenta uma melhor uniformidade do que aquela com somente um distribuidor, em que o menor desvio obtido foi de 8,8% para a vazão de 560 mL min⁻¹. Além disso, é possível concluir que a queda de pressão na tubulação realmente influencia na uniformidade de fluxo na unidade de escalonamento, pois nos ensaios individuais dos distribuidores os desvios obtidos foram menores que 1%, resultando em uma excelente uniformidade de fluxo.

Após verificada a uniformidade de fluxo na unidade de escalonamento e ter obtido um valor aceitável de 4,2% de desvio foi realizada o teste de reação na microplanta. A condição escolhida para realizar a reação na microplanta foi para uma concentração de catalisador de 0,85%, a uma razão molar etanol/óleo de 14 e a uma temperatura de 50 °C (Ensaio 12, Tabela 8). Conforme Su et al. (2016), é importante que o rendimento de cada milirreator no escalonamento seja compatível com o rendimento para um único dispositivo de reação. Nessas condições, o valor de ésteres etílicos (biodiesel) obtido para um único milirreator foi de 50,4%.

Assim, realizou-se a reação na microplanta e os resultados de rendimento da síntese de biodiesel para cada milirreator são apresentados na Tabela 10. A quantidade de biodiesel obtida para os milirreatores 1 e 4 foram de 51,2 % e 52,3%, bem próximos do rendimento apresentado para o único milirreator. Porém, para os milirreatores 2 e 3 a porcentagem obtida foi de 43,2% e 31,3%, respectivamente.

Analisando a Tabela 10, é possível estabelecer uma relação entre o rendimento reacional obtido em cada milirreator com o tempo de residência. O milirreator foi fabricado para um tempo de residência de 10 s. Porém, observa-se que os valores de tempo de residência dos milirreatores 1 e 3 são diferentes de 10 s. Assim, o milirreator 1,

que apresenta uma fração volumétrica de etanol menor que o esperado (0,34), mas um alto tempo de residência de 14,6 s, alcança um rendimento alto de 51,24%. Já o milirreator 3, apesar de apresentar uma fração volumétrica de 0,53, mais próximo do esperado, com um tempo de residência de 6,24 s, alcança o pior rendimento de 31,3% dentre os quatro milirreatores estudados. A influência positiva do tempo de residência no rendimento da reação se deve ao maior tempo que o processo difusivo tem para ocorrer. A difusão é um dos mecanismos da transferência de massa que ocorre devido a diferença das concentrações dos reagentes, sendo que, quanto maior o tempo de contato dos reagentes, maior o rendimento da reação.

Já o milirreator 2 apresenta um tempo de residência próximo de 10 s, porém seu rendimento é de 43,2%, menor do que o esperado de 50,4%. Isso ocorre, provavelmente, devido à alta fração volumétrica de etanol de 0,51, que eleva a razão molar etanol/óleo nesse milirreator para valores acima de 14. O decréscimo do rendimento, devido a altas razões molares, pode ser atribuído à dificuldade de separar a glicerina do biodiesel, pois parte da glicerina permanece na fase do biodiesel, diminuindo assim a eficiência reacional (Mansourpoor and Shariat, 2009; Anastopoulos et al., 2009).

O maior rendimento de 52,33% é obtido para o milirreator 4 que apresenta um tempo de residência de 10,36 s e uma fração volumétrica de 0,42, sendo esses valores próximos do esperado. Além disso, possui uma vazão de 69,5 mL min⁻¹, muito próxima da estimada para um milirreator de 75 mL min⁻¹.

Tabela 10. Resultados experimentais dos testes de vazão e reação da unidade de escalonamento.

Milirreator	Vazão total (mL min ⁻¹)	Rendimento da reação FAEE (%)	Tempo de residência (s)	Fração volumétrica de etanol
Unidade*	75,00	50,40	10,00	0,470
1	49,33	51,24	14,60	0,341
2	66,49	43,16	10,83	0,506
3	115,41	31,28	6,24	0,533
4	69,47	52,33	10,36	0,415

*Unidade: operação de um único milirreator, estabelecendo um critério de desempenho.

Por fim, com base na Tabela 10 pode-se concluir que o desvio na uniformidade fluxo influenciou no rendimento da reação em cada um dos milirreatores, causando desvios nos valores de fração volumétrica de etanol e no tempo de residência. Em relação

a perda de calor no sistema, acredita-se que ela não seja significativa para que afete o rendimento da reação no milirreator. Pois, a microplanta opera a altas vazões e com baixos tempo de residência (aproximadamente 10 s), sendo rápido o transporte dos fluídos da fonte de calor para os milirreatores. Estima-se que essa perda de calor seja de 2°C. Porém, cabe aos trabalhos futuros estudar essa relação da perda de calor com o rendimento reacional e confirmar essas suposições.

Outra forma de análise dos resultados obtidos nos ensaios com a microplanta é através do rendimento global do modulo composto por N milirreatores, conforme Equação 23, adaptada de Su et al. (2016).

$$FAEE_{global} (\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{Q_m} \cdot FAEE_i \quad (23)$$

Em que $FAEE_i$ é a percentagem de ésteres etílicos em cada milirreator em %, Q_i é a vazão na saída de cada milirreator em mL min^{-1} , Q_m é a média das vazões nas saídas dos milirreatores em mL min^{-1} e N é número de milirreatores do escalonamento.

O módulo composto por 4 milirreatores apresenta um rendimento global de 42%, sendo próximo daquele apresentado para um único milirreator, de 50,4%, conforme Figura 55. Como o rendimento global é ponderado pela vazão em cada milirreator, nota-se uma ligeira diferença entre o rendimento global e o obtido para um único milirreator. Essa diferença se deve principalmente aos milirreatores 1 e 3. Pois, apesar do milirreator 1 apresentar um alto rendimento de 51,2%, sua vazão é muito baixa (49 mL min^{-1}) em relação aos outros milirreatores. Já para o milirreator 3 a vazão é alta (115 mL min^{-1}), porém o rendimento é baixo (31,3%). Assim, a microplanta desenvolvida a partir de impressora 3D produz biodiesel a uma taxa de $126,4 \text{ mL min}^{-1}$.

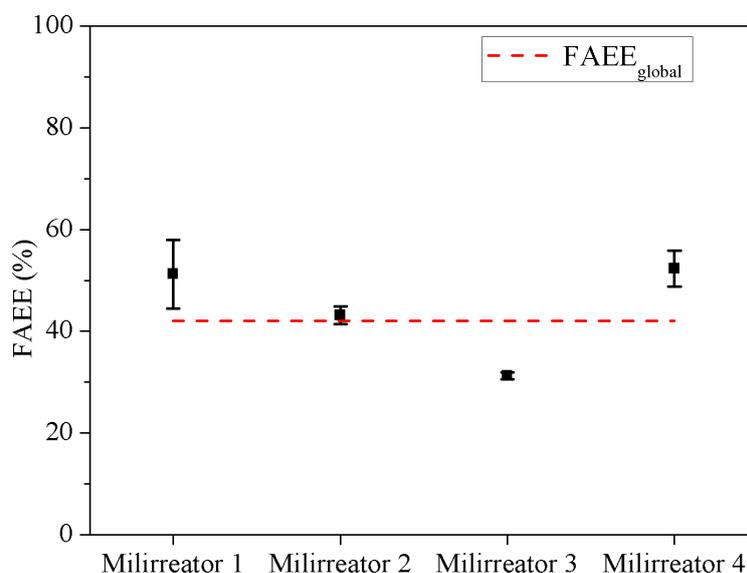


Figura 55. Porcentagem ésteres etílicos (biodiesel) em cada milirreator do escalonamento e rendimento global da microplanta.

Billo et al. (2015) utilizou 14000 unidades para produzir biodiesel a uma taxa de 2470 mL min⁻¹. Para alcançar a mesma produção utilizando a microplanta construída em impressora 3D, que produz biodiesel a uma taxa de 126,4 mL min⁻¹, seriam necessários apenas 79 milirreatores, o que seria equivalente a 20 módulos de 4 milirreatores. Isso é possível devido a configuração de escalonamento adotada que utiliza milirreatores agregados em paralelo e, principalmente, ao desenvolvimento de distribuidores com excelente desempenho na distribuição de fluxo. Além da configuração do escalonamento, os milirreatores apresentam canais com dimensões de 3 mm x 2 mm, maiores que dos apresentados por Billo et al. (2015), com dimensões de 500 µm x 500 µm. Isso permite vazões mais altas, reduzindo a quantidade de microrreatores no escalonamento. Outra vantagem é em relação ao tempo de fabricação da microplanta. Billo et al. (2015) levaram 3 meses para produzir a microplanta composta por 14000 microrreatores. A microplanta, composta pelos distribuidores de vazão, pela estrutura de suporte e também pelos 4 milirreatores pode ser fabricada em 40,4 horas ininterruptas na impressora 3D. Outra vantagem da impressão 3D é que utilizando o arquivo digital (gcode) das peças é possível fabricar a microplanta em qualquer localidade que possua uma impressora 3D adequada.

A microplanta desenvolvida nesse trabalho apresenta ainda taxas de produção maiores do que as apresentadas pela literatura de 1,83 mL min⁻¹, 10 mL min⁻¹ e 2,9 mL min⁻¹ (Iwasaki et al., 2006, Togashi et al., 2009 e Yap et al., 2017). Diante de todas as vantagens apresentadas, pode-se concluir que a estratégia apresentada é eficiente para o escalonamento da produção de biodiesel.

Cabe aos demais trabalhos aumentar o rendimento de biodiesel do módulo utilizando milirreatores ou microrreatores de maior eficiência, como aqueles apresentados por Santana et al. (2017). Também realizar a instrumentação da microplanta com a finalidade de obter dados precisos de pressão, temperatura e vazão em toda unidade com o objetivo de minimizar os desvios na uniformidade fluxo e aumentar o rendimento da unidade de escalonamento.

5. Conclusão

Esta dissertação teve como objetivo aplicar impressoras 3D e simulações numéricas no desenvolvimento de distribuidores de vazão e projetar e fabricar uma estrutura de suporte e milirreatores para o escalonamento da síntese de biodiesel.

Na avaliação experimental dos nove distribuidores de vazão fabricados em impressora 3D, para a vazão de 100 mL min^{-1} de água, foi observada a presença de bolhas de ar que contribuíram para a má distribuição de fluxo (valores elevados de Φ). Concluiu-se que o design do distribuidor influencia na uniformidade de fluxo sendo que o DCO e o DCS possuem melhor desempenho que o DR, alcançando valores médios de Φ menores que 1% para a água, sendo considerados ótimos distribuidores de vazão. A uniformidade de fluxo do distribuidor de vazão foi avaliada para os ensaios experimentais e computacionais nas abordagens MF e VOF, sendo que a abordagem VOF foi a mais adequada para representar o escoamento de água nos distribuidores DCO13, DCO52 e DCS26.

O distribuidor DCS26 obteve melhor desempenho para o escoamento experimental de etanol, com valores médios de Φ de 0,36%, e apresentou maior quantidade de etanol nas saídas do distribuidor. Portanto, foi classificado como ótimo distribuidor de vazão. As simulações utilizando a abordagem MF não se aproximaram dos ensaios experimentais, sendo necessário incluir futuramente o fenômeno de evaporação observados nos ensaios experimentais.

O distribuidor DCO52 obteve melhor desempenho para o escoamento experimental de óleo e com valores médios de Φ de 0,34%, sendo classificado como ótimo distribuidor de vazão. Nos ensaios experimentais com óleo, a vazão foi considerada como um parâmetro que não influencia diretamente na uniformidade de fluxo, devido à alta viscosidade do óleo. Nas simulações observou-se a ausência de recirculação de fluido e baixa variação de Φ com o aumento da vazão, como nos ensaios experimentais. Porém, é necessário um refinamento das simulações, pois podem haver outros fatores que estejam perturbando o escoamento nos distribuidores, fazendo com que se observe desvios maiores nos experimentos.

Nos ensaios experimentais com a mistura de etanol e óleo os distribuidores não apresentaram a uniformidade de fluxo esperada, ou seja, não foram obtidos valores de Φ menores que 1%, sendo o menor valor obtido o de 8,8% para o DCO52 na vazão de mistura de 560 mL min^{-1} . Nas simulações, a abordagem mais adequada dependia do

design do distribuidor. De forma geral as simulações apresentaram valores muito distantes dos experimentais, sendo necessário refinar as condições de contorno para obter perfis mais próximos. Além da má distribuição, também foi observada a ocorrência de reação no distribuidor. Portanto, o escalonamento da síntese de biodiesel foi realizado com os distribuidores DCS26 e DCO52, um para cada fluido.

Para a reação nos milirreator, obteve-se resultados de rendimento reacional que foram utilizados como base para avaliar o escalonamento da síntese de biodiesel. No escalonamento, utilizou-se a configuração de L/D (razão entre o comprimento e o diâmetro da tubulação) de 38,9 para o óleo e de 112,9 para o etanol que ofereceu menor perda de carga e a microplanta operou durante 30 minutos sem ser observado óleo no canal de escoamento do etanol. O desvio obtido para a fração volumétrica de etanol (Φ) no ensaio de vazão na microplanta foi de 4,2%, evidenciando que a queda de pressão na tubulação influencia na uniformidade de fluxo na unidade de escalonamento. No teste de reação na unidade de escalonamento a quantidade de biodiesel obtida para os milirreatores 1, 2, 3 e 4 foram de 51,2%, 43,2%, 31,3% e 52,3%, respectivamente. A diferença do rendimento dos milirreatores 1 e 3 do escalonamento se deve ao desvio na uniformidade fluxo, que altera os valores de fração volumétrica de etanol e tempo de residência nesses milirreatores. O rendimento global do módulo, composto por 4 milirreatores, foi de 42%, sendo próximo daquele apresentado para um único milirreator (50,4%), apresentando uma taxa de produção de biodiesel de 126,4 mL min⁻¹. Por fim, conclui-se que o escalonamento em paralelo, o desenvolvimento de distribuidores de excelente performance e fabricação 3D são estratégias eficientes para o escalonamento da produção de biodiesel.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Cabe aos demais trabalhos realizar um o estudo numérico de toda a microplanta, com base no estudo preliminar realizado nessa dissertação, para que seja possível prever o comportamento do escoamento dos fluídos levando em consideração os acessórios presentes no sistema. Realizar um estudo para estabelecer uma razão L/D em que seja possível trabalhar com diferentes razões molares etanol/óleo, objetivando minimizar os desvios na uniformidade fluxo e aumentar o rendimento da unidade de escalonamento. Definir estratégias para imprimir microrreatores com micromisturadores afim de aumentar a eficiência reacional da microplanta. Desenvolver novos designs de distribuidores, com maior número de saídas para que se atinja maiores taxas de produção

pela utilização de vários módulos de reação. Estabelecer um sistema de instrumentação e controle na microplanta, para que se obtenha dados precisos de vazão, temperatura e pressão em vários pontos da unidade de escalonamento.

6. Referências Bibliográficas

AGHEL, B; RAHIMI, M; SEPAHVAND, A; ALITABAR, M; GHASEMPOUR, H. R. Using a wire coil insert for biodiesel production enhancement in a microreactor. *Energy Conversion and Management*, v. 84, p. 541-549, 2014.

ANASTOPOULOS, G.; ZANNIKOU, Y.; STOURNAS, S.; KALLIGEROS, S. Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. *Energies*, v. 2, p. 362-373, 2009.

BARA, J. E.; HAWKINS, C. I.; NEUBERGER, D. T.; POPPELL, S. W. 3D printing for CO₂ capture and chemical engineering design. *Nanomaterials and Energy*, v. 2, p. 235-243, 2013.

BHATTACHARJEE, N.; URRIOS, A.; KANGA, S.; FOLCH, A. The upcoming 3D-printing revolution in microfluidics. *Lab on a Chip*, v. 16, p. 1720–1742, 2016.

BILLO, R. E.; OLIVER, C. R.; CHAROENWAT, R.; DENNIS, B. H.; WILSON, P. A.; PRIEST, J. W.; BEARDSLEY, H. A cellular manufacturing process for a full-scale biodiesel microreactor. *Journal of Manufacturing Systems*, v. 37, p. 409-416, 2015.

CHIOU, J.P. The effect of nonuniform fluid flow distribution on the thermal performance of solar collector. *Solar Energy*, v. 29 p. 487-502, 1982.

GOMES, P. J.; FONTE, C. M.; SILVA, V. M. T.; DIAS, M. M.; LOPES, J. C. B. New liquid flow distributor design using CFD and experimental validation. In: III Conferência Nacional em Mecânica de Fluidos, Termodinâmica e Energia, Bragança, 2009.

GOSSELIN, C.; DUBALLET, R.; ROUX, Ph.; GAUDILLIÈRE, N.; DIRRENBERGER, J.; MOREL, Ph. Large-scale 3D printing of ultra-high performance concrete – a new processing route for architects and builders. *Materials and Design*, v. 100, p. 102-109, 2016.

HAN, T.; ZHANG, L.; XU, H.; XUAN, J. Factory-on-chip: Modularised microfluidic reactors for continuous mass production of functional materials. *Chemical Engineering Journal*, v. 326, p. 765-773, 2017.

HASEBE, S. Design and operation of micro-chemical plants – bridging the gap between nano, micro and macro Technologies. *Computers and Chemical Engineering*, v. 29, p. 57-64, 2004.

HASSAN, J. M.; MOHAMMED, W. S.; MOHAMED, T. A.; ALAWEE, W. H. CFD simulation for manifold with tapered longitudinal section. *International journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, v. 4, p. 28-35, 2014.

IWASAKI, T.; KAWANO, N.; YOSHIDA, J-I. Radical polymerization using microflow system: Numbering-up of microreactors and continuous operation. *Organic Process Research & Development*, v. 10, p. 1126-1131, 2006.

JACHUCK, R.; PHERWANI, G.; GORTON, S. M. Green engineering: continuous production of biodiesel using an alkaline catalyst in an intensified narrow channel reactor. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 11, p. 642-647, 2011.

KITSON, P. J.; GLATZEL, S.; CHEN, W.; LIN, C. G.; SONG, Y. F.; CRONIN, L. 3D printing of versatile reactionware for chemical synthesis. *Nature protocols*, v 11:5, 920-936, 2016.

LIU, H.; LI, P.; LEW, J. V. CFD study on flow distribution uniformity in fuel distributors having multiple structural bifurcations of flow channels. *International journal of hydrogen energy*, v. 35, p. 9186-9198, 2010.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, v. 98, p.2351–2368, 2007.

MANSOURPOOR, M.; SHARIATI, A. Optimization of biodiesel production from sunflower oil using surface methodology. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, v. 3, p. 3-5, 2012.

MARDANI, S.; OJALA, L. S.; UUSI-KYYNY, P.; ALOPAEUS, V. Development of a unique modular distillation column using 3D printing. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 109, p. 136-148, 2016.

MARJANOVIC, A. V.; STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC, V. B. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel*, v. 89, p. 665-671, 2010.

MEHER, L; SAGAR, D; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 410, p.248-268, 2006.

NAGAKI, A.; HIROSE, K.; TONOMURA, O.; TANIGUCHI, S.; TAGA, T.; HASEBE, S.; ISHIZUKA, N., YOSHIDA, J. Design of a numbering-up system of monolithic microreactors and its application to synthesis of a key intermediate of valsartan. *Organic process Research & Development*, v. 20, p.687-691, 2016.

NORMAN, J.; MADURAWA, R. D.; MOORE, C. M. V.; KHAN, M. A.; KHAIRUZZAMAN, A. A new chapter in pharmaceutical manufacturing: 3D-printed drug products. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 108, p. 39-50, 2017.

PONTES, P. C.; NAVEIRA-COSTA, C. P.; QUARESMA, J. N. N. Three-dimensional reaction-convection-diffusion analysis with temperature influence for biodiesel synthesis in micro-reactors. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 118, p. 104-122, 2017.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

SABER, M.; COMMENGE, J. M.; FALK, L. Microreactor numbering-up in multi-scale networks for industrial-scale applications: Impact of flow maldistribution on the reactor performances. *Chemical Engineering Science*, v. 65, p. 372-379, 2010.

SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; TESSER, R.; TURCO, R.; TORTORELLI, M.; RUSSO, V. Biodiesel process intensification in a very simple microchannel device. *Chemical Engineering and Processing*, v. 52. p. 47-54, 2012.

SANTANA, H. S.; TORTOLA, D. S.; REIS, E. M.; SILVA, J. L.; TARANTO, O. P. Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: Experimental and simulation studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p. 752-762, 2016.

SANTANA, H. S.; TORTOLA, D. S.; SILVA Jr, J. L.; TARANTO, O. P. Biodiesel synthesis in micromixer with static elements. *Energy Conversion and Management*, v. 141, p. 28-39, 2017.

SANTOS, S. L.; FERREIRA, M. S.; MARIN, M. P. A.; NOVAZZI, L. F. Use of hydrodynamic cavitation as an alternative for biodiesel production. In: 22nd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Foz do Iguaçu, 2009.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, p. 199-210, 1998.

SCHWARZ, S; BOROVINSKAYA, E. S.; RESCHETIŁOWSKI, W. Base catalyzed ethanolysis of soybean oil in microreactors: Experiments and kinetic modeling. *Chemical Engineering Science*, v. 104, p. 610-618, 2013.

SNYTIKOV, P. V.; POTEKIN, D. I.; REBROV, E. V.; SOBYANIN, V. A.; HESSEL, V.; SCHOUTEN, J. C. Design, scale-out, and operation of a microchannel reactor with a Cu/CeO_{2-x} catalytic for preferential CO oxidation. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, p. 923-929, 2010.

SU, Y.; KUIJPERS, K.; HESSEL, V.; NOËL, T. A convenient numbering-up strategy for the scale-up of gas-liquid photoredox catalysis in flow. *Reaction Chemistry & Engineering*, v. 1, p. 73-81, 2016.

SUN, P.; WANG, B.; YAO, J. Z. L.; XU, N. Fast Synthesis of Biodiesel at High Throughput in Microstructured Reactors. *Industry Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 1259-1264, 2010.

TANAKA, Y.; TONOMURA, O.; ISOZAKI, K.; HASEBE, S. Detection and diagnosis of blockage in parallelized microreactors. *Chemical Engineering Journal*, v. 167, p. 483-489, 2011.

TOGASHI, S.; MIYAMOTO, T.; ASANO, Y.; ENDO, Y. Yield improvement of chemical reactions by using a microreactor and development of a pilot plant using the numbering-up of microreactors. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 42, p. 512-519, 2009.

TONOMURA, O.; KANO, M.; HASEBE, S.; HASHIMOTO, I. CFD-based analysis of heat transfer and flow pattern in plate-fin micro heat exchangers. In: Proceedings of International Symposium on Design, Operation and Control of Chemical Plants, p. 109-114, 2002.

TONOMURA, O.; NISHIDA, A.; WANG, L.; HASEBE, S. Optimal channel design and sensor placement in flow distributors for detecting blockage of parallelized microreactors. In: Proceedings of the 11th International Symposium on Process Systems Engineering, Singapore, 2012.

VELICKOVIC, A.; STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B. Application of the full factorial design to optimization of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel*, v. 104, p. 433-442, 2013.

VENTOLA, C. L. Medical applications for 3D printing: current and projected uses. *Pharmacy and Therapeutics P&T*, v. 39, p. 704-711, 2014.

VIVEK.; GUPTA, A. K. Biodiesel production from Karanja oil. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 63, p. 39-47, 2004.

WANG, L.; KONG, X.; QI, Y. Optimal design for split-and-recombine-type flow distributors of microreactors based on blockage detection. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 24, p. 897-903, 2016.

WHITESIDES, G. M. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, v. 442, p. 368-373, 2006.

WIRTH, T. (Ed.). *Microreactors in organic chemistry and catalysis*. John Wiley & Sons, 2013.

WOLF, L. 3D printers move into research labs. *Chemical & Engineering News*, v. 91, p. 44-45, 2013.

YAP, S. K.; WONG, W. K.; YANG Ng, N. X.; KHAN, S. A. Three-phase microfluidic reactor networks – Design, modeling and application to scale-out nanoparticle-catalyzed hydrogenations with online catalyst recovery and recycle. *Chemical Engineering Science*, v. 169, p. 117-127, 2017.

ZHANG, L.; GAO, G.; SUI, H.; LI, H.; LI, X. CFD simulation and experimental validation of fluid flow in pre-distributor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 19, p. 815-820, 2011.

ZHANG, Y.; GE, S.; YU, J. Chemical and biochemical analysis on lab-on-a-chip devices fabricated using three-dimensional printing. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 85, p. 166-180, 2016.

ANEXOS

A1. Detalhamento das dimensões das peças impressas.

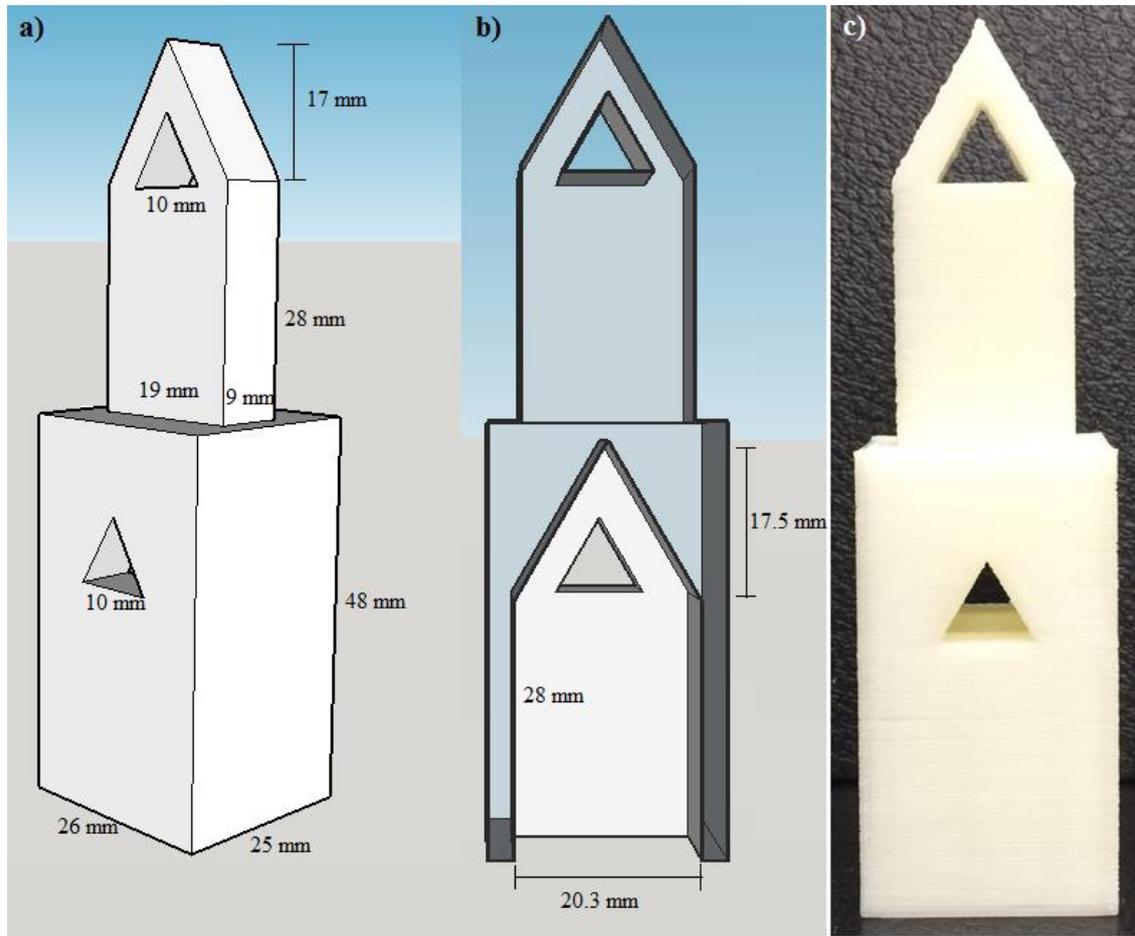


Figura A1. Pilares de sustentação

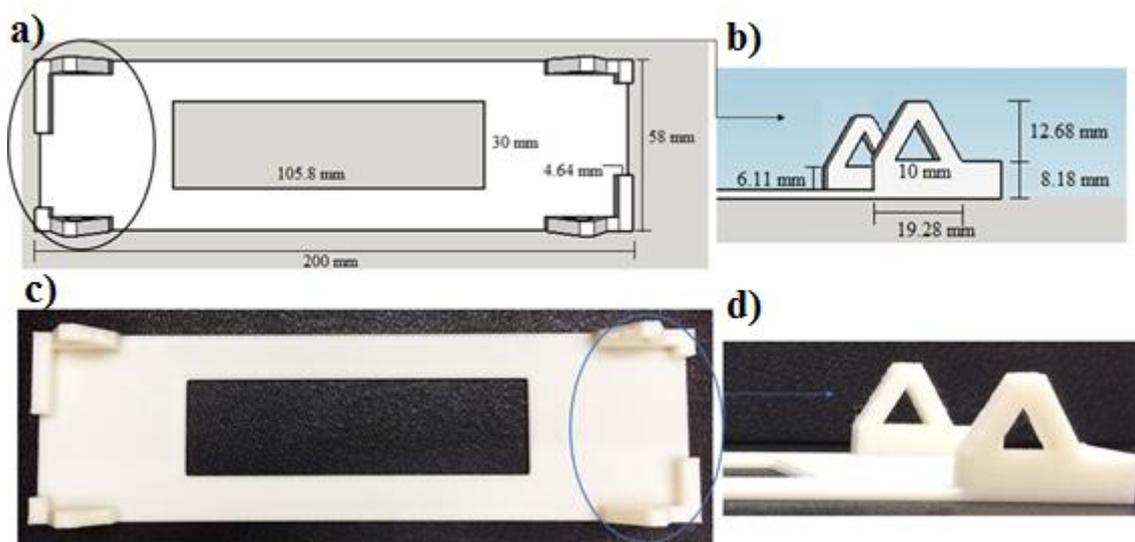


Figura A2. Suporte dos milirreatores.

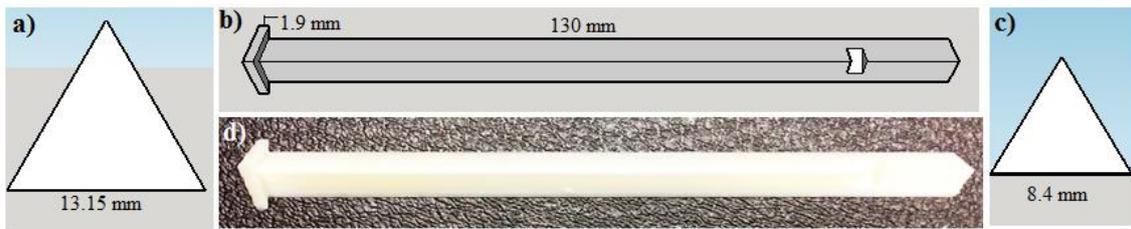


Figura A3. Hastes fixadoras.

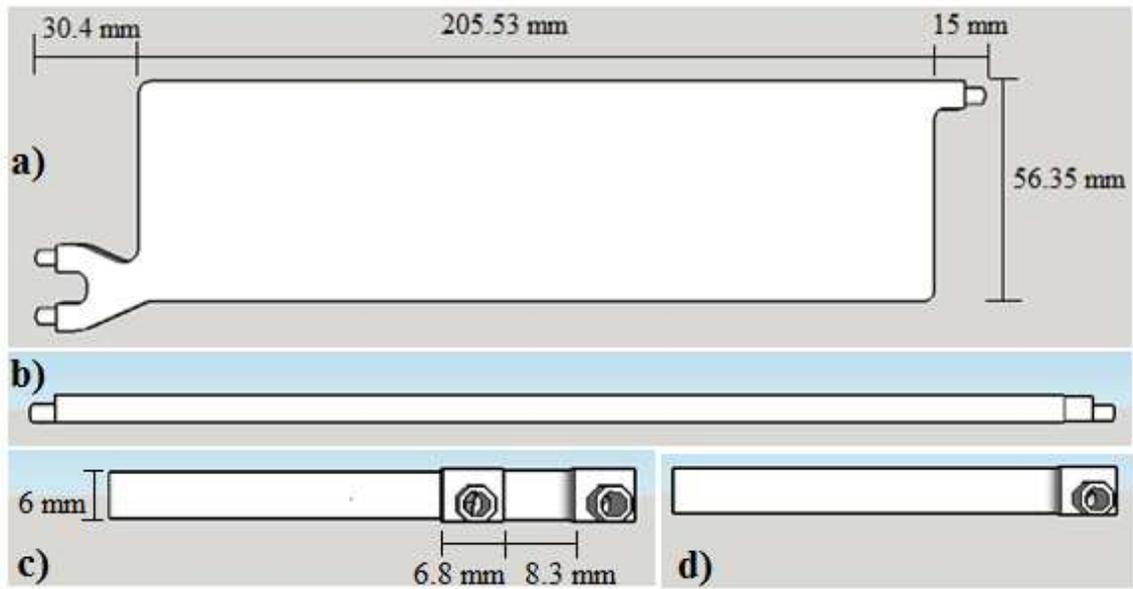


Figura A4. Dimensões do milirreator.

A2. Equacionamento da perda de carga na tubulação da unidade de escalonamento.

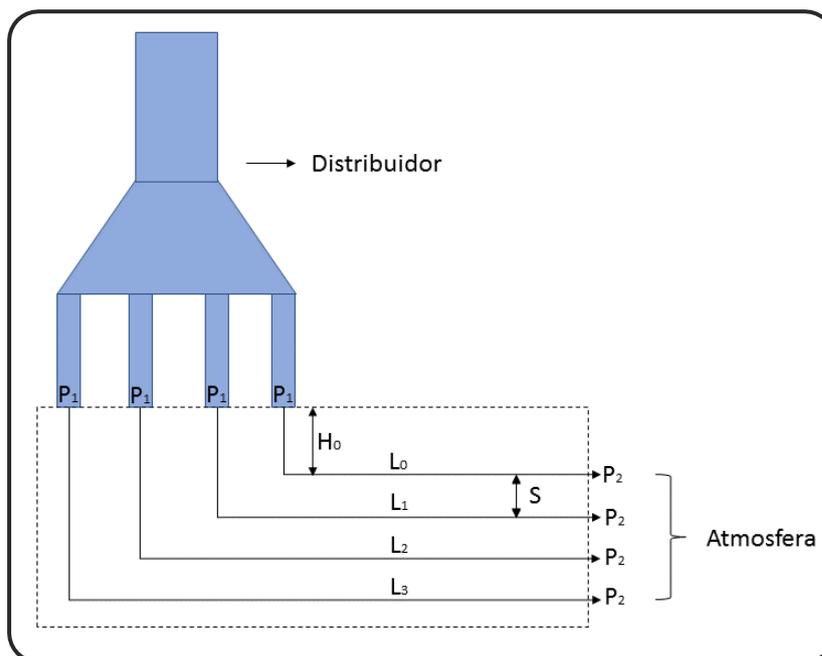


Figura A5. Esquema para o cálculo do comprimento das tubulações do distribuidor.

O comprimento da tubulação pode ser determinado a partir de uma associação com a perda de carga da área tracejada da Figura S5. Essa perda de carga pode ser obtida pela equação de energia, dada por:

$$h_L = \frac{p_1 - p_2}{\rho g} + \frac{U_1^2 - U_2^2}{2g} + y_1 - y_2 - \frac{\dot{W}_s}{\dot{m}g} \quad (\text{A1})$$

Em que U é a velocidade (m s^{-1}), y é a altura (m), \dot{W}_s é a taxa de trabalho de eixo (W), \dot{m} é a vazão mássica (kg s^{-1}) e h_L é a perda de carga (m). Assumindo que na tubulação não há taxa de trabalho de eixo, e que a velocidade nos pontos 1 e 2 são iguais, pode-se reduzir a equação da energia para:

$$h_L = \frac{p_1 - p_2}{\rho g} + y_1 - y_2 \quad (\text{A2})$$

Em que a perda de carga (h_L) é dada pela pressão piezométrica e pela diferença de altura. A diferença de altura pode ser expressa como $H_n = y_1 - y_2$. O termo H_n considera o espaçamento vertical entre os milirreatores (S), o número de milirreatores (n) e uma altura inicial (H_0), conforme a Figura S5.

$$H_n = H_0 + S n \quad (\text{A3})$$

Em que S é o espaçamento vertical entre os milirreatores (m) e n é o número do milirreator ($n = 0, 1, 2, \dots$). A equação 2.2 pode ser reescrita em função de H_n :

$$h_{L,n} = \frac{p_1 - p_2}{\rho g} + H_n \quad (\text{A4})$$

Por exemplo, para o primeiro milirreator ($n = 0$) presente na estrutura de sustentação, a diferença de altura entre a saída do distribuidor e da entrada do primeiro milirreator é dada por H_0 (substituindo $n = 0$ na Equação 2.3, tem-se que $H_n = H_0$). Portanto, a expressão para perda de carga para o primeiro distribuidor da estrutura de sustentação é dada por:

$$h_{L,0} = \frac{p_1 - p_2}{\rho g} + H_0 \quad (\text{A5})$$

Para obter o comprimento de cada uma das tubulações da saída do distribuidor até os milirreatores é necessária uma expressão para a perda de carga em função do comprimento da tubulação, dada por Darcy. Considerando escoamento permanente, laminar e totalmente desenvolvido em um tubo:

$$h_L = f \frac{L U^2}{D 2g} \quad (\text{A6})$$

Em que D é o diâmetro da tubulação (m), L é o comprimento da tubulação (m) e f é o fator de atrito. Para escoamento laminar em um tubo, o fator de atrito é igual a $f = 64/Re$. Substituindo na Equação 2.6:

$$h_L = \frac{32 \mu L U}{D^2 \rho g} \quad (\text{A7})$$

Assim, igualando as Equações 2.4 e 2.7 é possível obter uma expressão para o comprimento de cada tubulação.

$$L_n = \frac{D^2 \rho g}{32 \mu U} \left(\frac{p_1 - p_2}{\rho g} + H_n \right) \quad (\text{A8})$$

Rearranjando a Equação 2.8 e colocando o termo $(p_1 - p_2)$ em evidencia, tem-se:

$$p_1 - p_2 = \frac{L_n 32 \mu U}{D^2} - H_n \rho g \quad (\text{A9})$$

Considerando que a altura e o espaçamento do milirreatores são fixos, pois são função de uma estrutura rígida, a perda de carga pode ser definida como:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \frac{L_n 32 \mu U}{D^2} \quad (\text{A10})$$

A equação 2.10 também pode ser reescrita em função da vazão de entrada (Q) da tubulação em $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, conforme Equação 2.11:

$$\Delta p = \frac{128 L_n \mu Q}{\pi D^4} \quad (\text{A11})$$

Assim é possível obter uma expressão da queda de pressão (Δp) em relação ao comprimento (L) e o diâmetro (D) da tubulação.

A3. Tabelas de dados computacionais e experimentais.

Tabela A1. Vazão total nas saídas do DR13 nos ensaios experimentais com água.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	82,99 ± 11,27	10,21 ± 9,74	0,00 ± 0,00	5,68 ± 8,04
200	97,88 ± 3,21	32,00 ± 7,29	5,10 ± 7,21	63,39 ± 12,37
240	110,96 ± 11,39	55,40 ± 3,71	32,67 ± 7,04	49,85 ± 12,57
300	96,03 ± 5,54	82,66 ± 1,27	63,91 ± 7,24	63,57 ± 26,22
340	87,05 ± 0,49	104,65 ± 4,95	89,83 ± 4,08	54,83 ± 7,58
400	103,40 ± 4,78	113,95 ± 2,20	90,26 ± 8,07	103,30 ± 9,93

Tabela A2. Vazão total nas saídas do DR26 nos ensaios experimentais com água.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	29,46 ± 12,62	22,69 ± 4,73	36,65 ± 14,05	24,44 ± 20,74
200	62,95 ± 1,43	47,88 ± 4,13	48,32 ± 4,14	49,60 ± 4,05
240	73,61 ± 5,43	54,79 ± 7,00	68,04 ± 0,32	51,01 ± 13,13
300	83,11 ± 8,94	63,21 ± 11,77	77,68 ± 4,46	79,74 ± 5,54
340	99,92 ± 1,60	70,78 ± 10,84	82,67 ± 6,99	77,05 ± 9,67
400	104,27 ± 13,54	100,17 ± 1,34	98,98 ± 4,89	96,20 ± 7,12

Tabela A3. Vazão total nas saídas do DR52 nos ensaios experimentais com água.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	17,55 ± 20,57	12,83 ± 11,34	22,37 ± 16,05	49,69 ± 38,54
200	63,21 ± 27,72	50,91 ± 19,23	31,09 ± 10,15	47,81 ± 17,82
240	64,26 ± 21,84	69,01 ± 23,04	31,45 ± 9,71	67,08 ± 22,56
300	83,81 ± 10,24	89,58 ± 6,09	56,87 ± 11,64	67,26 ± 11,09
340	87,65 ± 10,62	85,68 ± 20,42	75,22 ± 9,33	72,64 ± 4,19
400	116,35 ± 8,94	105,01 ± 7,82	82,69 ± 7,06	89,82 ± 8,81

Tabela A4. Vazão total nas saídas do DCO13 nos ensaios experimentais com água.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	22,64 ± 0,93	29,84 ± 4,58	15,40 ± 5,80	26,69 ± 2,08
200	59,13 ± 0,40	58,23 ± 2,09	57,38 ± 0,56	54,32 ± 1,15
240	68,93 ± 1,29	62,86 ± 1,54	60,47 ± 0,84	66,27 ± 1,71
300	72,93 ± 18,36	72,37 ± 2,88	75,11 ± 16,81	75,18 ± 4,86
340	83,85 ± 5,95	84,63 ± 6,93	84,27 ± 3,64	86,90 ± 7,37
400	105,28 ± 7,87	103,79 ± 11,97	100,94 ± 6,17	116,45 ± 7,43

Tabela A5. Vazão total nas saídas do DCO26 nos ensaios experimentais com água.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	22,20 ± 3,50	21,28 ± 0,95	26,32 ± 1,75	24,83 ± 1,55
200	50,12 ± 2,08	43,49 ± 1,51	52,31 ± 1,93	44,72 ± 1,22
240	55,68 ± 2,17	55,47 ± 2,31	61,14 ± 3,84	55,09 ± 1,90
300	69,54 ± 2,29	64,41 ± 1,25	77,97 ± 2,57	74,35 ± 5,70
340	81,26 ± 2,92	75,76 ± 1,01	81,81 ± 2,98	83,99 ± 2,99
400	92,46 ± 1,45	81,45 ± 2,91	94,07 ± 7,37	92,17 ± 4,09

Tabela A6. Vazão total nas saídas do DCO52 nos ensaios experimentais com água.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	37,35 ± 3,79	21,72 ± 5,48	26,75 ± 2,39	16,13 ± 8,88
200	46,19 ± 2,49	51,79 ± 4,09	47,96 ± 6,05	53,30 ± 1,84
240	56,22 ± 2,01	59,44 ± 3,59	59,86 ± 1,92	60,80 ± 2,59
300	74,44 ± 1,36	72,02 ± 1,13	78,22 ± 2,25	78,67 ± 4,06
340	84,42 ± 2,36	88,42 ± 3,92	88,59 ± 1,50	90,15 ± 5,13
400	93,51 ± 9,70	99,66 ± 11,01	99,16 ± 3,31	97,27 ± 3,27

Tabela A7. Vazão total nas saídas do DCS13 nos ensaios experimentais com água.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	21,78 ± 0,90	23,17 ± 2,17	25,06 ± 1,80	27,79 ± 0,24
200	45,46 ± 6,24	45,56 ± 1,15	46,86 ± 1,45	48,65 ± 3,23
240	56,64 ± 1,53	56,29 ± 1,98	53,00 ± 6,57	58,86 ± 3,41
300	73,24 ± 5,14	75,19 ± 6,42	70,66 ± 4,16	75,15 ± 7,12
340	83,99 ± 11,65	77,91 ± 15,06	74,99 ± 1,47	75,17 ± 9,01
400	94,34 ± 10,17	106,46 ± 7,63	95,16 ± 4,13	84,09 ± 7,05

Tabela A8. Vazão total nas saídas do DCS26 nos ensaios experimentais com água.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	25,11 ± 5,03	24,49 ± 1,78	26,53 ± 4,36	21,13 ± 6,00
200	51,52 ± 4,54	49,06 ± 5,27	53,32 ± 1,86	48,10 ± 4,62
240	57,01 ± 2,27	61,16 ± 3,53	57,27 ± 2,20	56,47 ± 0,69
300	76,93 ± 1,57	80,36 ± 6,30	71,38 ± 5,96	75,35 ± 6,02
340	76,65 ± 2,42	83,77 ± 5,00	81,73 ± 0,87	83,44 ± 6,07
400	90,30 ± 4,81	94,49 ± 2,56	83,58 ± 10,04	90,81 ± 3,54

Tabela A9. Vazão total nas saídas do DCS52 nos ensaios experimentais com água.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	16,41 ± 3,46	22,18 ± 10,59	26,54 ± 1,41	25,02 ± 5,12
200	47,51 ± 1,22	48,12 ± 1,50	48,55 ± 2,34	50,85 ± 4,63
240	59,02 ± 2,57	56,55 ± 2,32	55,86 ± 2,36	61,52 ± 7,60
300	72,16 ± 1,81	70,85 ± 1,98	71,43 ± 2,17	79,16 ± 4,97
340	79,56 ± 1,50	80,90 ± 7,41	83,26 ± 5,57	91,63 ± 7,00
400	91,80 ± 2,37	79,90 ± 7,81	86,84 ± 4,88	130,73 ± 7,58

Tabela A10. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para DR, DCO e DCS em ensaios experimentais com água.

Distribuidores (Φ)	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
DR13	34,22	17,48	11,80	4,46	5,40	2,04
DR26	4,78	2,99	3,75	2,50	3,28	0,73
DR52	13,96	5,94	6,64	4,37	2,01	3,32
DCO13	5,71	0,79	1,25	0,43	0,35	1,38
DCO26	2,13	1,92	1,09	1,78	0,94	1,39
DCO52	7,66	1,43	0,73	0,91	0,60	0,62
DCS13	2,30	0,69	0,93	0,63	1,16	2,08
DCS26	2,04	1,02	0,80	1,06	0,88	1,10
DCS52	4,29	0,65	0,96	1,14	1,40	5,07

Tabela A11. Média dos coeficientes de não-uniformidade de fluxo para DR, DCO e DCS em ensaios experimentais com água.

Distribuidores (Φ)	Média (Φ)	
	Todas as vazões	Sem a vazão de 100 mL min ⁻¹
DR13	12,57 ± 10,96	8,24 ± 5,64
DR26	3,01 ± 1,24	2,65 ± 1,04
DR52	6,04 ± 3,86	4,46 ± 1,69
DCO13	1,65 ± 1,85	0,84 ± 0,42
DCO26	1,54 ± 0,43	1,43 ± 0,38
DCO52	1,99 ± 2,55	0,86 ± 0,31
DCS13	1,30 ± 0,66	1,10 ± 0,53
DCS26	1,15 ± 0,41	0,97 ± 0,11
DCS52	2,25 ± 1,75	1,84 ± 1,63

Tabela A12. Vazão total nas saídas do DCO13 nas simulações MF com água.

Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
1	25,27	50,78	61,02	76,49	86,78	101,43
2	24,70	49,14	58,90	73,41	83,07	97,22
3	25,18	50,67	60,90	76,32	86,60	100,11
4	24,84	49,41	59,18	73,79	83,55	101,24
TOTAL:	100,00	200,00	240,00	300,00	340,00	400,00

Tabela A13. Vazão total nas saídas do DCO52 nas simulações MF com água.

Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
1	25,32	51,65	62,18	77,78	88,13	104,24
2	24,65	48,46	58,01	72,29	81,92	95,34
3	25,21	51,29	61,71	77,20	87,53	103,51
4	24,81	48,59	58,11	72,73	82,42	96,92
TOTAL:	100,00	200,00	240,00	300,00	340,00	400,00

Tabela A14. Vazão total nas saídas do DCS26 nas simulações MF com água.

Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
1	25,52	52,40	63,24	78,95	88,74	105,63
2	24,38	47,49	56,70	70,94	81,03	94,32
3	25,49	52,23	62,96	78,77	89,59	105,00
4	24,61	47,88	57,10	71,35	80,65	95,05
TOTAL:	100,00	200,00	240,00	300,00	340,00	400,00

Tabela A15. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para DCO13, DCO52 e DCS26 nas simulações MF com água.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Φ (%)		
	DCO13	DCO52	DCS26
100	0,23	0,28	0,51
200	0,37	0,74	1,16
240	0,40	0,81	1,29
300	0,47	0,83	1,29
340	0,50	0,84	1,23
400	0,42	0,98	1,33

Tabela A16. Vazão total nas saídas do DCO13 nas simulações VOF com água.

Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
1	27,16	50,76	61,08	76,57	86,94	102,58
2	24,78	49,10	58,80	73,39	82,83	95,13
3	24,92	50,75	60,96	76,40	86,70	102,00
4	22,54	49,40	59,14	73,64	83,52	100,28
TOTAL:	99,39	200,01	239,99	300,01	339,99	399,98

Tabela A17. Vazão total nas saídas do DCO52 nas simulações VOF com água.

Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
1	23,84	51,52	62,32	78,09	88,64	104,40
2	23,38	48,63	57,88	72,15	81,49	95,73
3	33,76	51,23	61,79	77,47	87,97	103,69
4	14,23	48,62	58,00	72,29	81,90	96,19
TOTAL:	95,21	200,00	240,00	300,00	340,00	400,00

Tabela A18. Vazão total nas saídas do DCS26 nas simulações VOF com água.

Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
1	24,27	52,36	63,18	79,51	90,11	105,98
2	26,27	47,66	56,86	70,73	79,96	94,00
3	20,55	52,27	62,95	79,05	89,63	105,53
4	28,04	47,71	57,01	70,72	80,30	94,49
TOTAL:	99,13	200,00	240,00	300,00	340,00	400,00

Tabela A19. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para DCO13, DCO52 e DCS26 nas simulações VOF com água.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Φ (%)		
	DCO13	DCO52	DCS26
100	1,64	7,25	2,81
200	0,38	0,69	1,16
240	0,43	0,86	1,28
300	0,50	0,93	1,43
340	0,54	0,98	1,43
400	0,73	1,01	1,44

Tabela A20. Vazão total nas saídas do DCO13 nos ensaios experimentais com etanol.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	26,46 ± 0,70	21,04 ± 0,15	20,27 ± 0,56	23,24 ± 1,49
200	46,27 ± 1,12	41,97 ± 0,52	46,51 ± 0,58	47,35 ± 1,83
240	57,55 ± 0,23	52,24 ± 0,65	55,10 ± 0,36	53,27 ± 0,79
300	67,91 ± 0,99	66,98 ± 1,05	67,94 ± 0,38	65,69 ± 0,49
340	76,09 ± 0,71	73,63 ± 0,49	75,54 ± 1,09	75,30 ± 1,92
400	89,85 ± 0,73	86,77 ± 0,51	88,80 ± 0,29	87,75 ± 1,17

Tabela A21. Vazão total nas saídas do DCO52 nos ensaios experimentais com etanol.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	24,04 ± 0,12	21,72 ± 0,18	21,63 ± 0,16	22,74 ± 0,14
200	44,96 ± 0,32	43,83 ± 0,23	44,67 ± 0,32	44,98 ± 0,38
240	52,93 ± 0,42	51,80 ± 0,43	52,59 ± 1,91	52,77 ± 1,07
300	65,72 ± 1,40	64,98 ± 1,08	65,94 ± 0,38	65,45 ± 0,52
340	73,33 ± 1,25	74,12 ± 0,65	73,32 ± 0,44	74,15 ± 1,77
400	84,70 ± 1,97	87,21 ± 1,12	86,90 ± 1,86	89,41 ± 2,25

Tabela A22. Vazão total nas saídas do DCS26 nos ensaios experimentais com etanol.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	23,39 ± 0,21	23,64 ± 0,78	23,22 ± 0,65	23,19 ± 0,44
200	51,64 ± 0,29	50,48 ± 0,56	48,60 ± 0,33	50,11 ± 0,73
240	60,56 ± 0,47	59,66 ± 0,19	56,53 ± 0,63	58,09 ± 1,28
300	73,15 ± 0,13	71,60 ± 1,54	72,34 ± 0,79	70,25 ± 0,92
340	81,78 ± 2,18	82,34 ± 1,97	81,05 ± 1,29	80,68 ± 2,72
400	96,15 ± 1,70	94,28 ± 1,45	95,68 ± 1,52	95,37 ± 3,55

Tabela A23. Vazão total nas saídas do DCO13 nas simulações MF com etanol.

Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
1	25,21	50,63	60,83	76,16	86,38	101,79
2	24,79	49,33	59,09	73,75	83,50	98,12
3	25,09	50,44	60,63	75,94	86,16	101,51
4	24,92	49,60	59,44	74,16	83,96	98,58
TOTAL:	100,00	200,00	240,00	300,00	340,00	400,00

Tabela A24. Vazão total nas saídas do DCO52 nas simulações MF com etanol.

Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
1	25,09	50,90	61,42	77,27	87,84	103,66
2	24,84	49,09	58,63	72,87	82,36	96,64
3	24,99	50,66	61,08	76,76	87,22	102,86
4	25,07	49,35	58,87	73,10	82,58	96,84
TOTAL:	100,00	200,00	240,00	300,00	340,00	400,00

Tabela A25. Vazão total nas saídas do DCS26 nas simulações MF com etanol.

Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
1	25,17	51,37	62,08	78,27	89,11	105,37
2	24,76	48,44	57,70	71,53	80,74	94,55
3	25,10	51,31	61,99	78,06	88,79	104,88
4	24,96	48,88	58,22	72,13	81,36	95,20
TOTAL:	100,00	200,00	240,00	300,00	340,00	400,00

Tabela A26. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para DCO13, DCO52 e DCS26 em ensaios experimentais e nas simulações MF com etanol.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Φ (%)					
	DCO13		DCO52		DCS26	
	Experimental	MF	Experimental	MF	Experimental	MF
100	2,64	0,16	1,08	0,10	0,19	0,16
200	1,15	0,27	0,26	0,39	0,54	0,67
240	0,92	0,31	0,21	0,52	0,65	0,85
300	0,34	0,35	0,14	0,67	0,37	1,06
340	0,31	0,38	0,14	0,75	0,20	1,16
400	0,33	0,42	0,48	0,82	0,18	1,28

Tabela A27. Vazão nas saídas do DCO13 nos ensaios experimentais com óleo de girassol.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	26,66 ± 0,49	24,69 ± 0,49	28,53 ± 1,14	26,78 ± 0,83
200	55,29 ± 1,21	49,01 ± 0,81	55,80 ± 0,80	52,30 ± 0,76
240	65,44 ± 0,53	59,27 ± 0,48	66,40 ± 1,00	61,42 ± 0,78
300	81,20 ± 3,00	73,73 ± 3,60	80,57 ± 3,81	75,56 ± 3,62
340	90,56 ± 1,14	79,68 ± 3,32	92,36 ± 3,04	86,37 ± 2,75
400	114,05 ± 0,65	99,74 ± 1,58	110,45 ± 2,02	101,71 ± 1,54

Tabela A28. Vazão nas saídas do DCO52 nos ensaios experimentais com óleo de girassol.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	24,53 ± 0,69	24,31 ± 1,26	23,76 ± 0,50	25,04 ± 0,78
200	48,83 ± 0,81	48,07 ± 0,23	49,34 ± 1,24	48,08 ± 1,59
240	58,99 ± 1,68	58,43 ± 1,99	59,81 ± 1,04	58,64 ± 0,95
300	73,83 ± 2,48	72,15 ± 2,71	71,67 ± 4,06	70,77 ± 1,31
340	80,51 ± 1,92	79,93 ± 1,50	80,53 ± 0,72	78,75 ± 1,23
400	96,48 ± 2,69	94,54 ± 1,71	94,52 ± 0,82	91,54 ± 1,22

Tabela A29. Vazão nas saídas do DCS26 nos ensaios experimentais com óleo de girassol.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Saída			
	1	2	3	4
100	31,89 ± 9,35	32,29 ± 7,29	29,76 ± 7,67	29,89 ± 7,59
200	55,58 ± 0,54	54,95 ± 1,49	51,32 ± 0,85	50,67 ± 0,75
240	64,74 ± 0,64	64,05 ± 2,70	62,44 ± 0,69	60,54 ± 0,94
300	79,89 ± 2,15	81,52 ± 0,47	73,14 ± 3,36	73,88 ± 2,41
340	94,00 ± 4,43	93,71 ± 2,02	88,61 ± 1,67	86,89 ± 2,42
400	106,38 ± 2,86	107,73 ± 1,93	101,25 ± 0,81	101,24 ± 1,76

Tabela A30. Vazão total nas saídas do DCO13 nas simulações MF com óleo de girassol.

Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
1	25,12	50,25	60,30	75,39	85,45	100,54
2	24,85	49,70	59,64	74,55	84,49	99,40
3	24,96	49,94	59,94	74,93	84,93	99,94
4	25,08	50,12	60,12	75,13	85,13	100,13
TOTAL:	100,00	200,00	240,00	300,00	340,00	400,00

Tabela A31. Vazão total nas saídas do DCO52 nas simulações MF com óleo de girassol.

Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
1	25,08	50,16	60,18	75,22	85,24	100,26
2	24,79	49,60	59,53	74,42	84,36	99,27
3	24,95	49,90	59,88	74,84	84,82	99,79
4	25,17	50,34	60,41	75,52	85,59	100,68
TOTAL:	100,00	200,00	240,00	300,00	340,00	400,00

Tabela A32. Vazão total nas saídas do DCS26 nas simulações MF com óleo de girassol.

Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)					
	100	200	240	300	340	400
1	25,08	50,16	60,19	75,24	85,27	100,31
2	24,82	49,66	59,60	74,51	84,46	99,38
3	24,96	49,92	59,90	74,88	84,86	99,84
4	25,14	50,27	60,31	75,37	85,41	100,47
TOTAL:	100,00	200,00	240,00	300,00	340,00	400,00

Tabela A33. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo para DCO13, DCO52 e DCS26 em ensaios experimentais e nas simulações MF com óleo de girassol.

Vazão total (mL min ⁻¹)	Φ (%)					
	DCO13		DCO52		DCS26	
	Experimental	MF	Experimental	MF	Experimental	MF
100	1,28	0,105	0,47	0,142	0,92	0,125
200	1,28	0,103	0,28	0,140	1,02	0,118
240	1,15	0,103	0,22	0,139	0,64	0,115
300	1,03	0,102	0,39	0,137	1,18	0,112
340	1,40	0,102	0,23	0,135	0,86	0,110
400	1,39	0,103	0,47	0,132	0,71	0,107

Tabela A34. Fração mássica de etanol nos ensaios experimentais e computacionais para o DCO13 da mistura etanol e óleo.

Fração mássica de etanol*	Saída	Vazão total da mistura (mL min ⁻¹)						
		80	140	280	340	420	480	560
Experimental	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,132
	2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,050	0,037
	3	0,065	0,041	0,034	0,040	0,229	0,306	0,207
	4	0,682	0,682	0,692	0,681	0,568	0,443	0,422
MF	1	0,262	0,170	0,132	0,161	0,208	0,243	0,281
	2	0,030	0,017	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002
	3	0,285	0,184	0,144	0,181	0,235	0,270	0,308
	4	0,657	0,688	0,725	0,692	0,638	0,584	0,539

*A soma das frações de etanol de todas as saídas não deve ser igual a 1, pois a fração de etanol é referente a uma composição de etanol e óleo em uma saída do distribuidor.

Tabela A35. Fração mássica de etanol nos ensaios experimentais e computacionais para o DCO52 da mistura etanol e óleo.

Fração mássica de etanol*	Saída	Vazão total da mistura (mL min ⁻¹)						
		80	140	280	340	420	480	560
Experimental	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,125	0,134
	2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,039	0,234
	3	0,405	0,266	0,174	0,152	0,147	0,302	0,375
	4	0,549	0,603	0,623	0,618	0,635	0,467	0,217
MF	1	0,292	0,223	0,200	0,186	0,193	0,201	0,219
	2	0,059	0,022	0,006	0,010	0,024	0,046	0,094
	3	0,313	0,235	0,210	0,209	0,215	0,216	0,230
	4	0,612	0,644	0,664	0,671	0,675	0,657	0,622

*A soma das frações de etanol de todas as saídas não deve ser igual a 1, pois a fração de etanol é referente a uma composição de etanol e óleo em uma saída do distribuidor.

Tabela A36. Fração mássica de etanol nos ensaios experimentais e computacionais para o DCS26 da mistura etanol e óleo.

Fração mássica de etanol*	Saída	Vazão total da mistura (mL min ⁻¹)						
		80	140	280	340	420	480	560
Experimental	1	0,000	0,000	0,033	0,084	0,172	0,109	0,166
	2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,038	0,122
	3	0,172	0,212	0,045	0,050	0,077	0,124	0,257
	4	0,640	0,626	0,618	0,606	0,559	0,439	0,338
MF	1	0,318	0,260	0,329	0,359	0,376	0,369	0,390
	2	0,047	0,016	0,007	0,014	0,034	0,055	0,078
	3	0,337	0,275	0,346	0,369	0,379	0,372	0,390
	4	0,578	0,598	0,491	0,440	0,429	0,424	0,380

*A soma das frações de etanol de todas as saídas não deve ser igual a 1, pois a fração de etanol é referente a uma composição de etanol e óleo em uma saída do distribuidor.

Tabela A37. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo da fração mássica de etanol para DCO13, DCO52 e DCS26 em ensaios experimentais e nas simulações MF com a mistura.

Vazão total da mistura (mL min ⁻¹)	Φ (%) Fração mássica de etanol					
	DCO13		DCO52		DCS26	
	Experimental	MF	Experimental	MF	Experimental	MF
80	38,47	18,20	25,56	15,40	32,23	14,70
140	40,08	23,90	28,52	20,11	30,50	18,00
280	40,66	27,86	31,95	22,36	36,93	15,06
340	40,20	25,11	32,92	22,76	33,10	13,99
420	27,63	21,34	33,33	21,83	26,60	12,92
480	22,46	18,84	17,66	20,31	21,78	11,97
560	17,80	16,86	9,05	17,05	9,45	10,80

Tabela A38. Fração volumétrica de etanol nos ensaios experimentais e computacionais para o DCO13 da mistura etanol e óleo.

Fração volumétrica de etanol*	Saída	Vazão total da mistura (mL min ⁻¹)						
		80	140	280	340	420	480	560
Experimental	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,148
	2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,029	0,057	0,041
	3	0,073	0,047	0,038	0,045	0,254	0,335	0,230
	4	0,711	0,711	0,720	0,710	0,601	0,477	0,455
VOF	1	0,167	0,123	0,155	0,184	0,180	0,190	0,209
	2	0,040	0,031	0,023	0,024	0,028	0,035	0,043
	3	0,141	0,143	0,164	0,194	0,196	0,220	0,226
	4	0,583	0,618	0,563	0,475	0,431	0,370	0,318

*A soma das frações de etanol de todas as saídas não deve ser igual a 1, pois a fração de etanol é referente a uma composição de etanol e óleo em uma saída do distribuidor.

Tabela A39. Fração volumétrica de etanol nos ensaios experimentais e computacionais para o DCO52 da mistura etanol e óleo.

Fração volumétrica de etanol*	Saída	Vazão total da mistura (mL min ⁻¹)						
		80	140	280	340	420	480	560
Experimental	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,141	0,150
	2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,045	0,257
	3	0,438	0,293	0,194	0,170	0,165	0,330	0,407
	4	0,582	0,635	0,654	0,649	0,665	0,501	0,240
VOF	1	0,148	0,078	0,181	0,197	0,120	0,138	0,159
	2	0,039	0,010	0,006	0,014	0,054	0,137	0,129
	3	0,172	0,173	0,125	0,080	0,131	0,166	0,185
	4	0,603	0,623	0,572	0,582	0,613	0,569	0,454

*A soma das frações de etanol de todas as saídas não deve ser igual a 1, pois a fração de etanol é referente a uma composição de etanol e óleo em uma saída do distribuidor.

Tabela A40. Fração volumétrica de etanol nos ensaios experimentais e computacionais para o DCS26 da mistura etanol e óleo.

Fração volumétrica de etanol*	Saída	Vazão total da mistura (mL min ⁻¹)						
		80	140	280	340	420	480	560
Experimental	1	0,000	0,000	0,038	0,095	0,191	0,123	0,186
	2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,043	0,137
	3	0,193	0,235	0,051	0,057	0,087	0,139	0,283
	4	0,670	0,657	0,649	0,638	0,592	0,472	0,369
VOF	1	0,200	0,183	0,226	0,227	0,244	0,231	0,249
	2	0,024	0,008	0,035	0,126	0,170	0,194	0,117
	3	0,201	0,185	0,216	0,224	0,241	0,233	0,253
	4	0,464	0,444	0,351	0,312	0,245	0,221	0,148

*A soma das frações de etanol de todas as saídas não deve ser igual a 1, pois a fração de etanol é referente a uma composição de etanol e óleo em uma saída do distribuidor.

Tabela A41. Coeficiente de não-uniformidade de fluxo da fração volumétrica de etanol para DCO13, DCO52 e DCS26 em ensaios experimentais e nas simulações VOF com a mistura.

Vazão total da mistura (mL min ⁻¹)	Φ (%) Fração volumétrica de etanol					
	DCO13		DCO52		DCS26	
	Experimental	VOF	Experimental	VOF	Experimental	VOF
80	38,11	22,31	25,49	22,37	31,75	17,66
140	39,81	24,96	28,19	27,07	30,09	18,97
280	40,43	22,34	31,50	24,01	36,47	13,60
340	39,93	18,53	32,45	25,20	32,49	7,40
420	27,19	17,25	32,85	24,36	26,04	3,52
480	22,23	14,59	17,27	18,12	21,20	1,77
560	17,38	12,48	8,76	14,00	9,17	7,83

Tabela A42. FAEE (%) para os ensaios experimentais e computacionais de reação para o DCO52

FAEE (%)	Saída	Vazão total (mL min ⁻¹)			
		80		560	
		25°C	50°C	25°C	50°C
Experimental	1	14,97 ± 4,54	25,85 ± 1,13	32,89 ± 17,58	42,37 ± 18,02
	2	0,03 ± 0,04	1,11 ± 0,95	24,97 ± 9,65	54,36 ± 16,33
	3	30,82 ± 6,99	41,57 ± 9,04	45,98 ± 20,44	64,03 ± 28,46
	4	24,78 ± 6,09	53,73 ± 10,91	40,07 ± 16,94	58,32 ± 2,37
Computacional	1	42,30	65,97	36,54	39,86
	2	39,13	59,08	26,64	28,05
	3	41,90	65,53	35,48	38,63
	4	53,04	76,59	56,00	62,38