



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

MARCOS RÚBERSON PEIXOTO DE SOUSA

ANÁLISE FENOMENOLÓGICA, MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA SÍNTESE DE  
BIODIESEL EM MICRO REATORES COM ELEMENTOS ESTÁTICOS

ANALYSIS OF PHENOMENA, MODELING AND SIMULATION OF BIODIESEL  
SYNTHESIS IN MICROREACTORS WITH STATIC ELEMENTS

CAMPINAS

2020

MARCOS RÚBERSON PEIXOTO DE SOUSA

ANÁLISE FENOMENOLÓGICA, MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA SÍNTESE DE  
BIODIESEL EM MICRO REATORES COM ELEMENTOS ESTÁTICOS

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

Orientador: PROF. DR. OSVALDIR PEREIRA TARANTO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL  
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO  
MARCOS RÚBERSON PEIXOTO DE SOUSA, E  
ORIENTADO PELO PROF DR. OSVALDIR PEREIRA  
TARANTO.

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

So85a Sousa, Marcos Rúberon Peixoto de, 1994-  
Análise fenomenológica, modelagem e simulação da síntese de biodiesel em micro reatores com elementos estáticos / Marcos Rúberon Peixoto de Sousa. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

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

1. Biodiesel. 2. Fluidodinâmica computacional. 3. Processos químicos. I. Taranto, Osvaldir Pereira, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Analysis of phenomena, modeling and simulation of biodiesel synthesis in microreactors with static elements

**Palavras-chave em inglês:**

Biodiesel

Computational fluid dynamics

Chemical processes

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Osvaldir Pereira Taranto [Orientador]

Dirceu Noriler

João Lameu da Silva Júnior

**Data de defesa:** 27-05-2020

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

**Identificação e informações acadêmicas do(s) autor(es)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-4471-1928>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5694370164149118>

Dissertação de Mestrado defendida por Marcos Rúberon Peixoto de Sousa e aprovada em 27 de maio de 2020 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto – Presidente e Orientador  
(FEQ / UNICAMP)  
(Videoconferência)

---

Prof. Dr. Dirceu Noriler  
(FEQ / UNICAMP)  
(Videoconferência)

---

Prof. Dr. João Lameu da Silva Júnior  
(Universidade Federal do ABC)  
(Videoconferência)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

## AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora de Aparecida,

Ao CNPq, que fomentou essa pesquisa por meio do Projeto 830545/1999-3, entre março de 2018 e outubro de 2019. Sem este financiamento, este trabalho não seria possível.

Aos meus orientadores: Prof. Osvaldir Pereira Taranto, por toda a confiança e apoio, mesmo em situações adversas, e por nunca ter deixado de acreditar no meu trabalho; Harrson Silva Santana pela paciência e dedicação enormes no desenvolvimento desta pesquisa, otimismo, ajuda em momentos de dificuldade na execução do trabalho e companheirismo.

Ao Prof. Dirceu Noriler por também ter depositado confiança no trabalho, ter dado contribuições fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa na etapa de qualificação do mestrado e grande generosidade em ter cedido equipamento e espaço em seu laboratório para realização das simulações numéricas.

Ao Prof. Dr. João Lameu por todas as sugestões de melhorias na dissertação que melhoraram, em muito, a qualidade deste trabalho.

Ao meu grande amigo Erick Monteiro, pela grande ajuda no desenvolvimento da pesquisa na execução o dos *solvers* em unidade gráfica de processamento.

Aos colegas de laboratório, Mariana, Adriano e Johmar, por terem ajudado em tarefas críticas para a realização das simulações numéricas e andamento da pesquisa.

Aos responsáveis técnicos do laboratório do Prof. Dirceu Noriler, por também terem dado grande apoio para a realização das simulações numéricas.

Aos meus pais, Marinor e Maria do Socorro, que também confiaram muito no meu trabalho e não têm medido esforços em serem anjos na minha vida.

À minha namorada, Kessyanne, que jamais deixou de confiar no meu trabalho e a quem eu amo muito.

## RESUMO

Uma aplicação importante na micro fluídica é a síntese de biodiesel em micro reatores. Estes micro dispositivos garantem vantagens em tal processo, uma vez que, por meio deles, pode-se produzir o biocombustível continuamente, a altas taxas de conversão, já que permitem o alto nível de contato entre as duas fases reagentes. Neste contexto, este trabalho consiste da aplicação de um modelo numérico baseado no método volume de fluido (VOF), implementado no *software* OpenFOAM® para simular a síntese de biodiesel em micro reatores com elementos estáticos. Foram avaliados os micro reatores de geometria em chicanas – *micromixer with static elements* – (MSE), e os micro reatores com obstáculos circulares – *micromixer with circular obstructions* – (MCO). Foram desenvolvidas simulações numéricas para investigar a transesterificação do óleo de girassol com etanol e catalisador alcalino. As simulações de mistura de fluidos, transferência de massa sem reação química, foi desenvolvida variando-se o número de Reynolds de 0,01 a 100, para o MSE. Também foi aplicado um planejamento experimental Box-Behnken para investigar a conversão de óleo para as condições operacionais: temperatura (25°C - 75°C); razão molar etanol/óleo (6:1 – 12:1) e concentração mássica de catalisador (0,75% - 1,25%), todos os experimentos para o micro reator MSE. Com os resultados obtidos foi desenvolvida uma análise estatística a fim de obter um modelo de regressão que ajustasse superfícies de resposta para a conversão de óleo no processo. Os resultados apontaram para um índice de mistura máximo de 0,865 empregando uma razão molar de alimentação etanol/óleo no micro reator de 9:1 a  $Re = 100$  para o óleo de girassol. Os resultados numéricos da síntese de biodiesel mostraram que este modelo foi eficaz em prever as condições operacionais para a máxima conversão de óleo tendo como referência de verificação trabalhos anteriores. A máxima conversão de óleo obtida foi de 97,25% a 50°C, razão molar de etanol/óleo de 9:1 e concentração mássica de catalisador de 1,00% para um tempo de residência do óleo de 12 s. O modelo de regressão obtido por meio do STATISTICA® apresentou alto nível de correlação com os resultados obtidos das simulações numéricas, com coeficiente de determinação estimado em  $R^2 = 0,99$ , para um índice de confiança de 95%. As superfícies de resposta ajustadas para a conversão do óleo apresentaram em relação à conversão do óleo em função da temperatura e concentração mássica de catalisador, boa concordância com as observações de trabalhos anteriores. Desta forma, o modelo proposto para simular a produção de biodiesel em micro reatores com elementos estáticos mostrou-se uma ferramenta promissora para futuras investigações numéricas.

## ABSTRACT

Biodiesel synthesis can be performed in microreactors for process intensification. These microdevices provide conversion enhancement in biodiesel production since microchannel geometry causes changes in flow direction that propitiates phases contact and, consequently, increasing mass transfer and reaction rates. In this context, we present the application of a volume-of-fluid (VOF) model based implemented in OpenFOAM to simulate biodiesel synthesis in a structured microreactor. We applied the micromixer with static elements (MSE) design in numerical simulations, to investigate transesterification of sunflower oil with ethanol and sodium hydroxide catalyst. The mixing of fluids was analyzed for Reynolds number of 0.01-100. We also applied a Box-Behnken experimental design to investigate oil conversion for a range of operating conditions: temperature (25-75°C), ethanol/oil molar ratio (6:1-12:1) and catalyst concentration (0.75-1.25%). Statistical analyses were performed on numerical results in order to obtain a regression model to fit response surfaces for oil conversion. We obtained a maximum mixing index around 0.9 applying 9:1 ethanol/oil molar ratio at  $Re = 100$ . Numerical results accurately predicted the highest oil conversion conditions in comparison with experimental studies. The optimum oil conversion noticed was 97.25% at 50°C, 9:1 ethanol/oil molar ratio and 1.00% catalyst mass concentration for a residence time of 12 s. Regression model obtained by analysis on STATISTICA® presented high correlation with obtained numerical results ( $R^2 = 0.99$ ). Fitted response surfaces for oil conversion are in good agreement with observations for experimental studies. The proposed model to simulate biodiesel synthesis in structured microreactor denotes to be a promising tool for future numerical investigations.

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	análise de variância
CAD	desenho assistido por computador
CFD	fluidodinâmica computacional
CSF	força superficial no contínuo
CST	transporte de espécies no contínuo
DG	diglicerídeos
EE	etil-ésteres
Et	etanol
G	glicerol
MCO	micro misturador com obstáculos circulares
MG	monoglicerídeos
MSE	micro misturador com elementos estáticos
PDMS	poli-dimetil-siloxano
TG	triglicerídeos
VOF	volume de fluido

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Latinos

$A$	área da seção transversal ( $m^2$ )
$a$	fator de correção da não-idealidade da solução sobre o fluxo de matéria
$C$	concentração molar da espécie ( $mol.m^{-3}$ )
$C_\alpha$	fator de compressibilidade da interface (-)
$D$	coeficiente de difusão ( $m^2.s^{-1}$ )
$d_h$	diâmetro hidráulico (m)
$e$	variável de campo escalar no modelo VOF (-)
$F_c$	força superficial contínua à interface ( $kg.m.s^{-2}$ )
$\vec{g}$	aceleração da gravidade ( $m.s^{-2}$ )
$H$	coeficiente de partição do componente miscível entre as fases, na interface (-)
$H_c$	altura do micro canal ( $\mu m$ )
$\tilde{I}$	tensor unitário ( $kg.m^{-1}.s^{-2}$ )
$K$	curvatura da interface (-)
$\bar{k}$	constante cinética da reação direta de etanolise do óleo de girasol ( $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ )
$\bar{k}$	constant cinética da reação inversa de etanolise do óleo de girasol ( $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ )
$L_e$	comprimento da seção de entrada do micro reator ( $\mu m$ )
$L_m$	comprimento da seção de mistura do micro reator ( $\mu m$ )
$L_1$	espaçamento entre os elementos estáticos ( $\mu m$ )
$L_2$	largura dos elementos estáticos ( $\mu m$ )
$L_3$	comprimento dos elementos estáticos ( $\mu m$ )
$M$	índice de mistura (-)
$M_{TG}$	massa molar do óleo de girassol ( $kmol.kg^{-1}$ )

$\dot{m}$	fluxo de massa do componente miscível (kg.s <sup>-1</sup> )
$N$	quantidade de células na seção transversal (-)
$\vec{n}$	vetor normal (-)
$OC(\%)$	conversão percentual de óleo (-)
$P$	pressão (kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-2</sup> )
$r$	taxa de consumo/reação (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
$Re$	número de Reynolds (-)
$sd$	desvio-padrão da concentração (kg.m <sup>-3</sup> )
$sd_{max}$	máximo desvio da concentração (kg.m <sup>-3</sup> )
$S_f$	área de uma célula da malha (-)
$t$	tempo (s)
$\vec{t}$	vetor tangente (-)
$\vec{u}$	velocidade (m.s <sup>-1</sup> )
$\vec{u}_r$	velocidade relativa na interface (m.s <sup>-1</sup> )
$V$	volume de uma célula (m <sup>2</sup> )
$W_e$	largura da seção de entrada do micro canal (μm)
$W_m$	largura da seção de mistura do micro canal (μm)
$w$	variável de campo vetorial no modelo VOF (-)
$X$	fração molar (-)
$X_a$	fração molar em uma célula (-)
$\bar{X}$	fração molar média da seção transversal (-)

#### Gregos

$\alpha$	função indicadora de fase (-)
$\alpha$	função indicadora de fase suavizada na interface (-)
$\beta$	variável contínua no modelo VOF
$\mu$	viscosidade dinâmica (kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
$\nu$	viscosidade cinemática (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$\rho$	massa específica (kg.m <sup>-3</sup> )
$\sigma$	tensão superfície média na interface (kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-2</sup> )

$\phi$	fluxo de massa através das células na interface ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$\Gamma$	área de fronteira entre fluido e sólido ( $\text{m}^2$ )
$\theta$	ângulo entre o vetor tangente à interface e a superfície sólida (-)

#### Subscritos

1	fase óleo
2	fase álcool
$e$	entrada
$eff$	valor efetivo da variável em uma célula
$f$	superfície de uma célula
$i$	fase
$in$	seção transversal de entrada
$j$	espécie química
$m$	mistura
$out$	seção transversal de saída
$s$	superfície sólida

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistema micro fluídico de escoamento capilar. Fonte: Chow, 2002.....	25
Figura 2. Escoamento bifásico em micro canais: (a) em paralelo; (b) segmentado.....	27
Figura 3. Amostras de biodiesel. Fonte: DBO, 2018. ....	30
Figura 4. Reação global de transesterificação. Fonte: Richard et al., 2013.....	31
Figura 5. Micro misturadores para síntese de biodiesel. Fonte: Arias et al., 2012.....	34
Figura 6. Esquemático de um ponto triplo para sólido/fluido/fluido. Fonte: Gravelleau, 2016. .....	37
Figura 7. Representação do modelo VOF aplicado a uma malha estruturada. Fonte: CRAFLE- CFD, 2018. ....	42
Figura 8. Fluxograma do Algoritmo PISO do OpenFOAM adaptado para o escoamento bifásico com transferência de massa um componente miscível entre as fases.....	48
Figura 9. Metodologia adotada para desenvolvimento de um modelo e simulação para reação química em micro reatores. ....	49
Figura 10. Vista superior da geometria do micro reator MSE. ....	52
Figura 11. Vista superior da geometria do micro reator MCO.....	53
Figura 12. Elementos hexaédricos da malha do micro reator MSE. ....	61
Figura 13. Elementos da malha do micro reator MCO, projetados por extrusão da malha 2D da vista superior.....	61
Figura 14. Índice de mistura como função o número de Reynolds no MSE.....	69
Figura 15. Frações molares de óleo em um micro reator MSE a: (a) $Re = 0,01$ ; ..... 70	
Figura 16. Função indicadora de fase no micro reator MSE para $Re = 0,1$ . ....	71
Figura 17. Captura de imagens do escoamento através de um micro reator MSE em que a fase álcool é evidenciada por um corante. Fonte: Santana et al. (2017). ....	71
Figura 18. Campos vetoriais de velocidade previstos no MSE nos testes de mistura para $Re$ : (a) 0,01; (b) 100. ....	72
Figura 19. Campo de pressão manométrica previsto no MSE nos testes de mistura para $Re$ : $Re$ : (a) 0,01; (b) 100. ....	72
Figura 20. Fração molar de biodiesel prevista a: (a) $25^{\circ}C$ ; concentração mássica de catalisador de 1,00%; razão molar etanol/óleo de 12:1; (b) $50^{\circ}C$ ; concentração mássica de catalisador de 1,00%; razão molar etanol/óleo de 9:1. ....	74

Figura 21. Fração de glicerol prevista (50°C; concentração mássica de catalisador de 1,00% e razão molar etanol/óleo de 9:1). .....	75
Figura 22. Evolução do campo de fração molar no micro reator MSE previsto para previsto (50°C; concentração mássica de catalisador de 1,00% e razão molar etanol/óleo de 9:1) no instante de tempo t: (a) 3,0 s; (b) 9,0 s; (c) 18,0 s. ....	76
Figura 23. Valores preditos x valores observados para o modelo de regressão ajustado aos resultados de conversão de óleo (%) obtidos nas simulações. ....	78
Figura 24. Conversão de óleo (%) predita em função da concentração mássica de catalisador e temperatura a razão molar de etanol/óleo de 9:1. ....	79
Figura 25. Conversão de óleo (%) predita em função da concentração mássica de catalisador e razão molar etanol/óleo à temperatura de 50°C. ....	79
Figura 26. Conversão de óleo (%) predita em função da razão molar etanol/óleo e temperatura à concentração mássica de catalisador de 1%. ....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição dos parâmetros gerais das malhas testadas. ....	60
Tabela 2. Condições de contorno das velocidades de entrada [m.s <sup>-1</sup> ] de óleo de girassol e etanol nos testes de mistura. ....	63
Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos fluidos. Fonte: Santana et al. (2017).....	64
Tabela 4. Condições operacionais e dados cinéticos aplicados nas simulações numéricas. ....	64
Tabela 5. Índice de convergência de malha para os micro reatores testados. ....	67
Tabela 6. Índice de mistura previsto nas simulações numéricas de mistura. ....	69
Tabela 7. Conversão de óleo (%) prevista nas simulações numéricas da síntese de biodiesel.	73
Tabela 8. Tabela ANOVA considerando um modelo de regressão quadrático para a conversão de óleo (%). ....	77

# SUMÁRIO

1. Introdução.....	19
1.1 Objetivos.....	21
1.1.1 Objetivo geral .....	21
1.1.2 Objetivos específicos .....	21
1.2 Hipótese fundamental da pesquisa.....	21
1.3 Contribuição para a área .....	21
2. Revisão bibliográfica.....	23
2.1 Intensificação de processos por miniaturização.....	23
2.2 Micro fluídica .....	24
2.3 Biodiesel .....	29
2.3.1 Definição .....	29
2.3.2 Características do combustível.....	30
2.3.3 Produção do biodiesel por transesterificação .....	31
2.3.4 Síntese de biodiesel em micro reatores .....	33
2.3.5 Síntese de biodiesel em micro reatores estruturados.....	33
2.4 Modelagem física de um processo.....	35
2.4.1 Conservação da massa total em um escoamento.....	35
2.4.2 Conservação do <i>momentum</i> em um escoamento .....	36
2.4.3 Conservação das espécies químicas em um escoamento com reação .....	37
2.4.4 Cinética da reação de transesterificação .....	40
2.5 Linearização de um modelo físico de processo .....	41
2.5.1 Discretização das variáveis do modelo.....	42
2.5.2 Função indicadora de fase .....	43
2.5.3 Variáveis globais .....	43
2.5.4 Modelagem do modelo VOF .....	44

2.5.5	Equações do modelo numérico.....	45
2.6	Modelo VOF em OpenFOAM.....	47
2.7	Metodologia de superfície de resposta.....	48
3.	Metodologia.....	49
3.1	Geometria dos micro reatores .....	51
3.2	Modelo físico para síntese de biodiesel em micro reatores .....	53
3.3	Linearização do modelo físico para a síntese de biodiesel em micro reatores	56
3.4	Implementação do modelo físico no OpenFOAM.....	58
3.5	Desenvolvimento das malhas.....	59
3.6	Simulações de mistura sem reação química .....	61
3.7	Simulações de síntese de biodiesel .....	63
3.8	Aquisição de dados e análise estatística.....	66
4.	Resultados e discussão .....	66
4.1	Testes de malha.....	66
4.2	Simulações de mistura sem reação química .....	68
4.3	Simulações da síntese de biodiesel .....	73
4.4	Análise dos resultados pela metodologia de superfície de resposta .....	76
5.	Conclusões.....	81
5.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	83
6.	Referências bibliográficas .....	84
APÊNDICE A – Detalhamento do modelo numérico.....		88
A.1	Descrição das equações pelo modelo VOF .....	88
A.2	Equação da conservação de massa no modelo VOF .....	88
A.3	Equação da função indicadora de fase no modelo VOF.....	90
A.4	Equação da conservação de momento linear no modelo VOF.....	91
A.5	Equação da concentração para um componente miscível.....	93
A.6	Discretização das equações de Navier-Stokes no OpenFOAM.....	96

APÊNDICE B – Implementação do modelo numérico em OpenFOAM.....	98
B.1 Classes de variáveis no OpenFOAM .....	98
B.2 Bibliotecas de discretização e operadores.....	99
B.3 Descrição do <i>solver</i> .....	100
B.3.1 Código principal biodieselFoam.C .....	100
B.3.2 Cabeçalho de criação das variáveis createFields.H .....	103
B.3.2 Cabeçalho do preditor de velocidade UEqn.H.....	111
B.3.3 Cabeçalho do preditor de pressão e corretor de velocidade pEqn.H .....	112
B.3.4 Cabeçalho da função indicadora de fase alphaEqn.H.....	115
B.3.5 Cabeçalho do transporte do componente etanol CEtEqn.H.....	121
B.3.6 Cabeçalho do transporte do componente triglicerídeos CTGEqn.H.....	122
B.3.7 Cabeçalho do transporte do componente etil-ésteres CEEEqn.H.....	123
B.3.8 Cabeçalho do transporte do componente glicerol CGEqn.H.....	123
B.3.9 Implementação das condições de fronteira .....	125
APÊNDICE C – Estrutura de um caso de simulação no OpenFOAM.....	126
C.1 Condições iniciais e de contorno .....	126
C.1.1. Condição inicial da velocidade no arquivo U0.....	126
C.1.2 Condição inicial da pressão relativa P0 .....	127
C.1.3 Condição inicial da função indicadora de fase alpha0.....	127
C.1.4 Condição inicial da concentração de etanol CEt0.....	128
C.1.5 Condição inicial da concentração de triglicerídeos CTG0 .....	128
C.1.6 Condição inicial da concentração de etil-ésteres CEE0.....	129
C.1.7 Condição inicial da concentração de glicerol CG0.....	129
B.1.8 Condição inicial da viscosidade cinemática nuff0.....	130
C.2 Propriedades físicas .....	130
C.3 Arquivos de malha .....	132
C.4 Configurações de simulação .....	132

C.4.1 controlDict .....	132
C.4.2 fvSchemes .....	133
C.4.3. fvSolution.....	134
C.4.4. setFieldsDict .....	136
APÊNDICE D – Detalhamento dos dados de simulação da síntese de biodiesel. ....	137

## 1. Introdução

A micro fluídica, área que estuda o escoamento de pequenas quantidades de fluidos através de estruturas cujas dimensões são da escala de micrômetros, tem sido amplamente empregada nos últimos anos em pesquisa, como oportunidade na intensificação e processos. Tabelin (2005) apresenta esta área como abrangente, envolvendo escoamentos dos mais simples aos mais complexos, sejam monofásicos ou multifásicos, e em dispositivos cuja complexidade geométrica pôde ter aumentado ao longo dos anos com a difusão de tecnologias como a litografia e impressão 3D. Moulijn et al. (2008), por sua vez, aponta que os dispositivos micro fluídicos podem ser empregados para intensificação de processos através da microescala.

Algumas das vantagens de conduzir processos nesta escala são: menor consumo de reagentes e amostras; baixos tempos de residência; menores custos de produção; maiores taxas de transferência de calor e massa; e maior controle sobre forças inerciais e concentração de moléculas no escoamento (WHITESIDES, 2006)

Neste contexto, recentemente, alguns pesquisadores têm utilizado micro reatores para a síntese de biodiesel como Guan et al. (2009), Wen et al. (2009), Arias et al. (2012), Richard et al. (2013), Santana et al. (2016) e outros. Isto é justificado pelo fato de que dispositivos em microescala propiciam vantagens na síntese em comparação à escala convencional para determinados processos, entre eles, produção de combustíveis renováveis (WANG et al., 2013).

Desta forma, o interesse pelo biodiesel está no fato de ser uma alternativa preferível, quando comparado ao diesel comum. Trata-se de um combustível que pode ser produzido a partir de matéria-prima renovável como óleos vegetais, em larga escala e de forma ecologicamente amigável. Leung (2010) ressaltou que se trata de um produto biodegradável que apresenta, comparativamente ao diesel, menor teor de enxofre e compostos aromáticos e assim, não gera gases tóxicos.

O biodiesel é constituído de uma mistura de metil-ésteres ou etil ésteres com ácidos carboxílicos de cadeia longa, usualmente produzido a partir de biomassa atóxica, como óleos vegetais, gorduras animais e mesmo óleo de cozimento. Embora existam diversas rotas para sua síntese, como combinação de óleos bruto, micro emulsões e craqueamento térmico, a transesterificação é o método mais empregado para produção do combustível (LEUNG, 2010).

A transesterificação é uma reação que ocorre por meio da reação de triglicerídeos, presentes em óleos vegetais e gordura animal, com álcoois alifáticos de cadeia curta, por meio da ação de um catalisador, geralmente alcalino. Durante este processo, as moléculas de álcool reagem com os grupos carboxila do triglicerídeo, produzindo, após uma sequência de reações, ésteres e glicerol (JACHUK et al., 2008).

Quanto ao álcool empregado na produção de biodiesel, embora o metanol seja bastante utilizado, Marjanovic et al. (2010) destacaram que o etanol apresenta, entre outras vantagens para este processo, maior solubilidade de óleos vegetais em comparação ao metanol e toxicidade muito inferior. Além disto, os ésteres etílicos produzidos a partir da etanólise garantem a produção de um combustível produzido integralmente a partir da agricultura, oriundos, portanto de matéria-prima renovável e além de este tipo de biodiesel melhorar a partida a frio nos motores de combustão interna e ter melhor armazenamento.

Arias et al. (2012) levantaram como oportunidades a serem exploradas na síntese de biodiesel em microescala: a taxa de reação é limitada devido à restrição da transferência de massa entre óleo e álcool, pois são fases imiscíveis; a transesterificação é uma reação reversível e, portanto, com um limite de conversão; e a maioria dos processos convencionais é feito em batelada, uma desvantagem principalmente energética em relação a processos contínuos.

Para contornar o problema de pôr em contato eficiente duas fases imiscíveis, trabalhos recentes como os de Arias et al. (2012), Schwarz et al. (2013), Aghel et al. (2014) e Santana et al. (2017) vêm apontando como alternativa o uso de micro misturadores. Uma vez que, nos micro reatores o escoamento é laminar, para propiciar melhor mistura entre as fases, utilizam-se elementos estáticos ao longo dos micro canais que permitem aproveitar a energia dos fluidos em escoamento para aumentar a mistura entre si favorecendo, assim, a transferência de massa e a reação.

Observeu-se também que, para o desenvolvimento de um micro reator, uma série de parâmetros influentes sobre o processo precisa ser otimizada. Isto implica que uma grande quantidade de experimentos precisa ser feita e assim, demanda grande investimento em recursos humanos, tempo e capital (WANG et al., 2013). Para contornar esta questão a simulação numérica e predição do comportamento de sistemas micro fluídicos apresenta-se como uma alternativa razoável para o projeto de sistemas e processos desse tipo, entre os quais, para síntese de biodiesel.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Esta dissertação teve como objetivo geral analisar os fenômenos de transporte e aspectos de cinética da reação envolvidos na síntese de biodiesel, a partir de óleo de girassol com etanol e catalisador alcalino, em micro reatores com elementos estáticos.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Organizar um modelo matemático para descrever os fenômenos de transferência de quantidade de movimento e massa com reação química envolvidos no escoamento em canais de micro reatores com elementos estáticos, na síntese de biodiesel;
- Implementar, usando o *software* OpenFOAM, o modelo numérico proposto e desenvolver simulações do processo para diferentes configurações operacionais;
- Verificar o modelo proposto por meio da comparação com dados obtidos de simulação numéricas e dados experimentais de trabalhos pregressos.

## **1.2 Hipótese fundamental da pesquisa**

Este trabalho foi desenvolvido a partir da hipótese de que o escoamento de óleo de girassol e etanol, reagentes do processo de transesterificação para produção de biodiesel em micro reatores, se comportam como duas fases imiscíveis. Esta hipótese é sustentada por dados de equilíbrio líquido-líquido de trabalhos anteriores, com diferentes tipos de óleos vegetais, etil-ésteres que compõem o biodiesel e etanol, que apontam que estes componentes, às condições de alimentação investigadas, em razões molares de etanol/óleo de 6:1, 9:1 e 12:1, constituem duas fases, e isto é observável no diagrama ternário. Os principais trabalhos que corroboram esta hipótese foram aqueles desenvolvidos por Sanaiotti et al. (2010) e Beneti et al. (2013).

## **1.3 Contribuição para a área**

Espera-se que com o trabalho desenvolvido nesta pesquisa e descrito nesta dissertação, tenha sido possível obter um modelo físico e numérico capaz de descrever a síntese de biodiesel em micro reatores com elementos estáticos. Isto possibilitará, para trabalhos futuros, por meio de uma ferramenta aberta e gratuita de simulação numérica

com relativo grau de confiabilidade, o rápido desenvolvimento de novos desenhos de micro reatores para este e outros propósitos.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1 Intensificação de processos por miniaturização

A intensificação de processos é uma estratégia que propicia melhorias significativas a processos químicos e biotecnológicos, por meio de inovação em: métodos e técnicas, como a combinação de múltiplas operações unitárias em um mesmo equipamento; e equipamentos, como a miniaturização destes (STANKIEWICZ, 2004).

Moulijn et al. (2008) apresentaram, entre outras habilidades inerentes nesta perspectiva: o uso eficiente de recursos; novos métodos de processamento; desenvolvimento de dispositivos de processo catalítico; integração de operações unitárias; operação com estruturas compactas e robustas; resolução em escala micro e nano; e modelos descritivos tipo *bottom-up*, em que os fenômenos de escala microscópica têm alta influência em nível macroscópico.

Desta forma, pode-se dizer que a intensificação de processos é uma estratégia aplicável onde a engenharia química é mais atuante: desde a produção de fármacos até o refino de petróleo (MOULIJN et al., 2008). Isto é possível pois, segundo Charpentier (2005), o estágio de conhecimento alcançado em ciência da engenharia química permite, há algum tempo, a compreensão de fenômenos elementares, ao ponto de facilitar a concepção de métodos de operação e projeto de equipamentos inovadores.

Isto implica em uso de tecnologias complexas que substituem equipamentos ou processos grandes, custosos e com alto consumo de energia por tecnologias de menor custo, em plantas mais eficientes. Pode-se, até mesmo, desenvolver plantas que combinem múltiplas operações em um único aparato ou poucos dispositivos.

Alguns exemplos de intensificação de processos são: operações em regime transiente; processos cíclicos; uso de vibração de baixa frequência para promover contato gás-líquido em colunas borbulhantes; operações a altas temperatura e pressão; operações em meios supercríticos; reatores de leito catalítico; e reações conduzidas sob ultrassom ou micro-ondas (CHARPENTIER, 2005).

Neste âmbito, uma das abordagens em forte desenvolvimento tem sido a intensificação de processos por miniaturização. Trata-se de uma alternativa de redução do tamanho de equipamentos que representa uma tecnologia de ruptura em diversas áreas, dado o nível de melhoria provido a certos processos. Uma vez que, por característica, dispositivos em microescala possuem alta razão superfície por volume, micro reatores, por exemplo, promovem tal intensificação ao ponto de permitir altas taxas de troca

térmica, a um gradiente de temperatura muito controlado (CHARPENTIER, 2005; MOULIJN et al., 2008).

Outros equipamentos que vem sendo desenvolvidos e produzidos nessa área são: micro misturadores, micro separadores, micro analisadores e micro trocadores de calor. Estes últimos, inclusive, garantem remoção de calor extremamente eficientes, com coeficientes de troca térmica superiores a  $20\,000\text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$  (MOULIJN et al., 2008). Com isto, o interesse pelos microdispositivos em processos químicos, justifica-se por promoverem, sobretudo, melhor controle das condições de reação quanto a: mistura, arrefecimento e controle do perfil de temperatura (CHARPENTIER, 2005).

Assim, o projeto e desenvolvimento de micro plantas químicas se apresentam como um elemento de ligação entre a ciência da engenharia química e sistemas de processos altamente eficientes (HASEBE, 2004). Em tecnologia de reações, inclusive, chega-se ao ponto previsto há alguns anos, de que micro reatores promovessem transferência de massa tão alta que permitissem usá-los em operações a condições extremas, mantendo taxas de conversão maiores que em reatores do tipo batelada (EHRFELD et al., 2000).

Um destes casos, objeto de estudo desta pesquisa, é a síntese de biodiesel por transesterificação com catalisador alcalino, em micro reatores. Neste processo, mesmo empregando diferentes configurações operacionais e desenhos de micro canais, pesquisadores vêm conseguindo promover a reação em tempos de residência significativamente baixos, na escala de alguns segundos (SANTANA et al., 2015; SUN et al., 2010; WEN et al., 2009).

Todavia, apesar da crescente produção científica em miniaturização de processos, ainda persistem desafios quanto à maturidade e competitividade econômica de novas tecnologias, em comparação com as mais convencionais. Neste sentido, a transição de métodos de produção depende da melhor compreensão do impacto da opção pela intensificação via redução da escala. Para tanto, técnicas de modelagem e métodos computacionais vem sendo crescentemente aplicados a estes casos a fim de reconhecer limitações de processos e facilitar trabalhos de otimização (MOULIJN et al., 2008).

## 2.2 Micro fluídica

A micro fluídica pode ser definida como o estudo do escoamento em microsistemas. Trata-se, portanto de uma área da ciência e tecnologia dedicada a

compreender como os fluidos se comportam quando submetidos a fluxo através de meios na escala de micrômetros. Este domínio de estudo emergiu nas últimas décadas com o avanço em métodos de fabricação em microescala (TABELING, 2005; WHITESIDES, 2005).

Alguns dos principais componentes dessa evolução são o desenvolvimento da litografia em dimetil polissiloxano (PDMS), e mais recentemente com técnicas de prototipagem rápida, como a impressão 3D. Estes métodos permitiram, além da fabricação de protótipos em escala diminuta, a possibilidade de aplicá-los em processos de interesse, como o escoamento em micro canais. Para tanto, vem sendo desenvolvidos dispositivos em microescala como: circuitos de micro canais; válvulas de atuação pneumática; micro bombas; e micro misturadores (WHITESIDES, 2005).

Sistemas deste tipo trazem oportunidades pela miniaturização de processos, como integração entre operações e maior automação. Isto é, integração de múltiplos processos ou funções em uma única plataforma, constituída de um equipamento em microescala. Desta forma, sistemas micro fluídicos se apresentam como alternativa a processos no âmbito da engenharia química como em: análises químicas; desenvolvimento de rotas sintéticas para produtos; monitoramento ambiental; e processos perigosos (CHOW, 2002; TABELING, 2005). A Figura 1 apresenta um sistema micro fluídico de escoamento capilar.

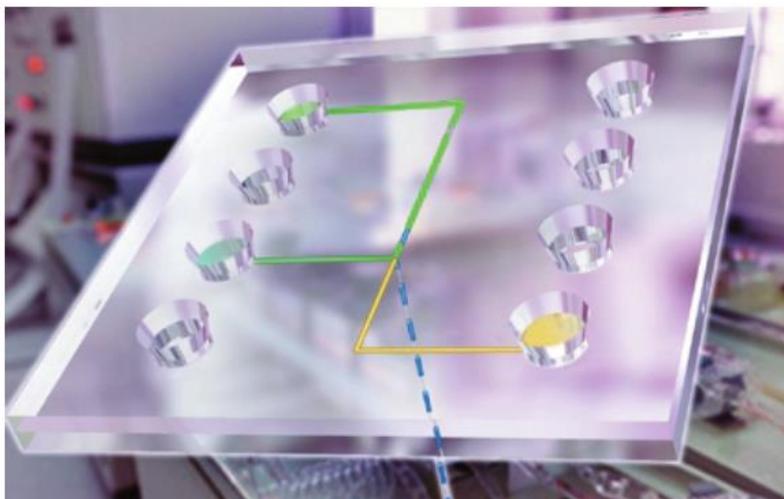


Figura 1. Sistema micro fluídico de escoamento capilar. Fonte: Chow, 2002.

Alguns destes sistemas, que já vem sendo produzidos há algum tempo, são chamados de *lab-on-a-chip*, e já são consolidados, por exemplo, em química analítica e análises clínicas (GORKIN et al., 2010). As vantagens promovidas por esses dispositivos

envolvem: alta portabilidade, baixo consumo de reagentes, minimização dos rejeitos de produção, maior controle da transferência de calor; e transferência de massa mais rápida e efetiva. Alguns destes aspectos também são de muito interesse na tecnologia de reações químicas (CHOW, 2002; DOKU et al., 2004).

Quanto a sua constituição, tais dispositivos *lab-on-a-chip*, são muito semelhantes a microchips eletrônicos. O coração do microssistema é uma rede de canais cujas dimensões medem 1-1000  $\mu\text{m}$ . Outros dispositivos auxiliares também compõem o instrumental, como válvulas e bombas. Além disto, para ampliar a capacidade de monitoramento e automação, é requerida alguma interface com *software* para aquisição de dados e controle. Pode-se dizer, portanto, que um sistema micro fluídico completo é feito de: chip; instrumental; interface de máquina; e, claro, reagentes (CHOW, 2002).

Cabe, ainda, conhecer ao menos as principais características de sistemas micro fluídicos, como os *lab-on-a-chip*. Pode-se dizer que a mais importante no escoamento em micro canais seja o caráter laminar do escoamento. Também em função disto, no caso de escoamentos multifásicos, o processo de mistura não é regido por advecção, ao contrário do que ocorre nos processos em escala macro.

Em micro canais, quando duas correntes de fluidos escoam em paralelo, a mistura é resultado exclusivamente da difusão molecular através da interface entre os fluidos. Por um lado, a difusão é favorecida uma vez que o caminho-livre médio para que um soluto difunda para uma fase é significativamente reduzido, dadas as dimensões do canal. Por outro lado, quando há um grau de imiscibilidade entre as fases, a dinâmica do escoamento depende criticamente de métodos eficazes de promoção do contato entre elas (DOKU et al., 2004).

Ainda assim, estes sistemas são muito aplicáveis na manipulação de escoamentos multifásicos. Eles permitem a geração e manipulação de bolhas ou gotas de um gás disperso em líquido ou, ainda, a dispersão de uma fase líquida em uma corrente líquida contínua (WHITESIDES, 2005). Isto permitiu apontar para novas rotas de produção em processos nos quais há necessidade de contato efetivo entre fases, como o objeto de estudo deste trabalho, a produção do biodiesel.

Para que isto fosse possível, pesquisadores em micro fluídica tem se proposto a estudar padrões de escoamento complexos em micro canais. Alguns destes que podem ser mencionados são: escoamento multifásico em paralelo; escoamento multifásico em micro misturadores; e escoamento multifásico segmentado (DOKU et al., 2004).

Ainda hoje, uma das técnicas mais usuais para o escoamento de duas fases líquidas consiste no escoamento em paralelo (Figura 2a). Dois líquidos diferentes são bombeados a partir de canais-fontes individuais e fluem em contato paralelo através de um micro canal, como de um reator comum. Desta maneira, o contato entre as fases permite a transferência de massa por difusão e a reação acontece na interface longitudinal estabelecida entre as fases (DOKU et al., 2004).

Todavia, em processos em que a mistura é requerida, como no escoamento de duas fases líquidas imiscíveis, o fluxo através de micro misturadores é uma alternativa. Neste caso, o sistema micro fluídico é construído de forma a promover a geração de vórtices para maximizar a área interfacial entre as duas fases. Isto pode ser promovido seja pela existência de obstáculos em micro canais, em micro misturadores passivos, ou pela ação de microdispositivos eletromecânicos, em micro misturadores ativos (HESSEL, 2004; NGUYEN, 2008).

Outro padrão de fluxo que favorece muito a transferência de massa, principalmente para sínteses químicas é o escoamento segmentado (Figura 2b). Neste caso, são feitas injeções em pulsos múltiplos e periódicos de um líquido ou gás no escoamento principal de outro fluido. Assim, cada gotícula de fluido injetada se trata de um compartimento no qual uma reação química é conduzida com muita rapidez (DOKU et al., 2004; WHITESIDES, 2005).

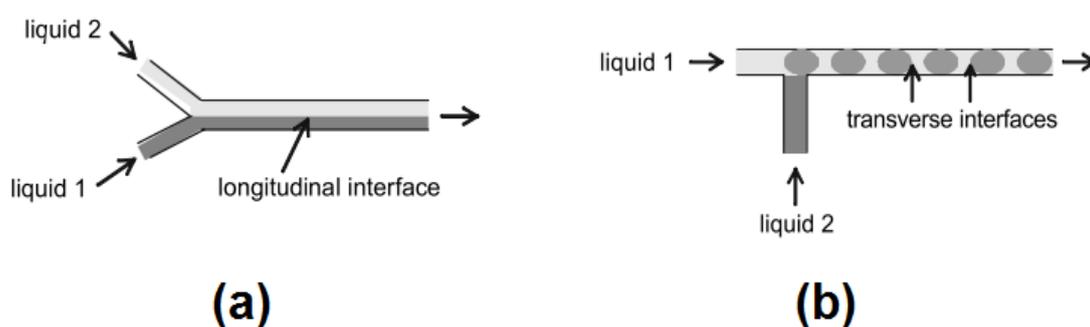


Figura 2. Escoamento bifásico em micro canais: (a) em paralelo; (b) segmentado. Fonte: Adaptado de DOKU et al., 2004.

Quanto à aplicação destes sistemas a processos reais, existem várias vantagens, porém muitos desafios a serem superados. Os sistemas micro fluídicos que vem sendo aplicados em processos industriais restringem-se a micro reatores orientados à segurança de processos: em reações com reagentes tóxicos; quando há risco de explosões; ou quando há reações extremamente exotérmicas ou endotérmicas (SUN et al., 2015). Todavia, o

problema óbvio de miniaturizar um processo é que, nesta escala, é difícil prover o volume de produção suficiente que o justifique como uma alternativa viável à indústria.

A melhor possibilidade de incorporação de sistemas micro fluídicos a processos industriais é o paralelismo. Esta abordagem, também chamada de *numbering up*, caracteriza-se por não acompanhar as etapas já conhecidas de: ampliar a escala de um processo de bancada, para escala piloto e então escala de produção em planta, o *scale up*. Ao invés disso, vários microdispositivos são colocados para produção em paralelo de modo que o volume total produzido viabilize sua adoção na indústria (TABELING, 2005).

Em relação a isso, um estudo envolvendo esta abordagem foi desenvolvido para avaliar a possibilidade de uma planta química completa que empregue micro reatores na síntese de biodiesel. Neste caso, estimou-se ser possível produzir 1,2 milhão de litros do biocombustível, a uma taxa contínua de  $2,47 \text{ L.min}^{-1}$ , empregando 14 000 micro reatores. Portanto, este trabalho apontou que é executável produzir em larga escala utilizando sistemas micro fluídicos (BILLO et al., 2015).

Assim sendo, a micro fluídica, em geral, pode ser entendida como um método de repensar formas de produção. Para que isto ocorra, todavia, é necessário o controle completo do escoamento em escala micrométrica. Isto vai permitir a construção de microssistemas complexos, porém robustos onde: os fluidos possam escoar de uma forma tão controlada que possam desenvolver múltiplas tarefas em micro canais labirínticos (TABELING, 2005).

As pesquisas mais recentes na área têm se proposto a atingir este objetivo. No plano da modelagem e simulação, os esforços estão concentrados em compreender como acontecem múltiplos fenômenos simultâneos ao longo do escoamento através de micro canais complexos. Por outro lado, no experimental, as atividades estão orientadas à aplicação de microssistemas em processos, observando os métodos de fabricação dos microdispositivos e projeto mais adequado para casos específicos.

Quanto a modelagem e simulação em sistemas micro fluídicos, a investigação é baseada: em propor modelos; usar métodos mais adequados da fluidodinâmica computacional; e avaliar a adequação dos métodos e modelos propostos, como também afirma Yang et al. (2017).

Pesquisadores vêm se dedicando ao: estudo dos padrões de mistura e dispersão no fluxo através de sistemas em micro escala; análise de escoamento segmentado em micro reatores, estudo de escoamento multifásico em micro canais com obstáculos de

geometria complexa; e, inclusive, escoamento multifásico de gotas (NAGY, et al., 2012; WANG et al., 2013; YANG et al., 2017).

Quanto a estudos experimentais em micro fluídica, avanços em técnicas de fabricação tem permitido fabricar mais rapidamente protótipos de microssistemas mais vantajosos. Uma vez que estes dispositivos operam a baixas vazões, na ordem de  $\mu\text{L}/\text{min}$ , é necessário que, para ampliar volume de produção de processos usando microdispositivos, estes suportem vazões mais altas. Além disto, em sistemas que demandam alto contato entre fases, é necessário dispor obstáculos em micro canais para que atuem como micro misturadores passivos. Assim, os esforços têm se concentrando na fabricação de protótipos mais confiáveis para estes diversos propósitos (SANTANA et al., 2018; GOMEZ et al., 2018).

Tanto em experimento como em modelagem e simulação, a pesquisa em micro fluídica caminha para a proposição de soluções. Uma das mais notáveis, pode-se dizer, é a produção de biocombustíveis. Entre estes, destaque-se o biodiesel produzido por transesterificação, sobretudo, por propor a produção de um combustível mais amigável ao meio ambiente, e que pode ser feito a partir de uma cadeia produtiva inteiramente renovável.

## **2.3 Biodiesel**

### **2.3.1 Definição**

O biodiesel pode ser definido como uma mistura de metil ou etil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa e que são, em geral, produzidos a partir de matéria-prima não-tóxica e renovável, como gorduras e óleos vegetais. Uma amostra do produto pode ser identificada na Figura 3. Alguns dos principais métodos de produção do biodiesel são: combinação de óleos; micro emulsões; craqueamento térmico; e transesterificação. Este último é o método mais empregado na indústria (LEUNG, 2010).



Figura 3. Amostras de biodiesel. Fonte: DBO, 2018.

Além desta definição, a Resolução nº30/2016 da Agência Nacional de Petróleo (ANP), órgão governamental que regulamenta o uso dos combustíveis no Brasil, define o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, de origem vegetal ou animal (RIBEIRO E MELO, 2018)

### 2.3.2 Características do combustível

Embora o biodiesel ainda não possa substituir o diesel comum integralmente, esta alternativa tem muitas vantagens sobre o diesel comum. O biodiesel apresenta maior fração de cetano e maior eficiência na combustão que o diesel comum. Quanto aos benefícios ao meio ambiente: é um produto biodegradável, sendo que mais de 90% de sua massa pode ser biodegradada em até 21 dias; tem menor teor de enxofre e compostos aromáticos que o diesel comum, e portanto, não gera gases tóxicos; e também produz menos emissão de gases de combustão parcial e material particulado (LEUNG, 2010).

Em suma, a relevância do biodiesel enquanto alternativa ao diesel está em ser um produto: tecnicamente viável; economicamente competitivo; ambientalmente aceitável, pois gera menos poluentes ao ar, água e solo; gera menos riscos à saúde humana; e inteiramente renovável (MARJANOVIC et al., 2010).

É preferível, desta forma, a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, pois, por serem fontes renováveis e ecologicamente amigáveis, permitem a produção em larga escala. Estima-se que 95% da matéria-prima, em todo o mundo, seja de óleo vegetal comestível. Este fato constitui um problema de competitividade com o fim de produção de alimentos para a indústria oleoquímica, o que encarece o preço do biodiesel. Além do mais, em muitos países, principalmente no Leste Asiático, a cadeia produtiva do biodiesel pode ser uma causa para o desmatamento (LEUNG, 2010).

### 2.3.3 Produção do biodiesel por transesterificação

Os óleos vegetais ou gordura animal são compostos de ésteres saturados ou insaturados de ácidos monocarboxílicos com triglicerina. São, portanto, chamados de triglicerídeos, que podem reagir com álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, processo conhecido como transesterificação, como representado na Figura 4. Quanto ao catalisador da reação, pode ser enzimático, ácido ou alcalino, sendo este último o mais usual (LEUNG, 2010).

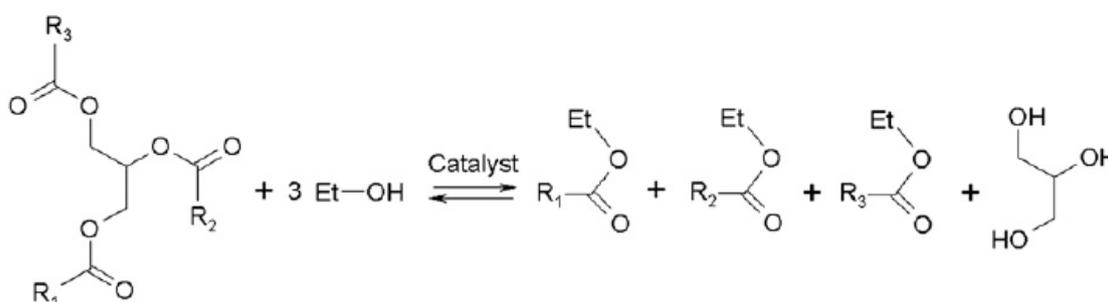


Figura 4. Reação global de transesterificação. Fonte: Richard et al., 2013.

Em relação à constituição química da matéria prima, os principais tipos de cadeias carbônicas em óleos e gorduras são os ácidos: palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico (MA et al., 1999). A reação ocorre em etapas, de forma que: o triglicerídeo seja convertido primeiro em diglicerídeo; este seja convertido em monoglicerídeo; e este último, então, em glicerol. Em cada reação, 1 mol de éster de ácido graxo é liberado e, portanto, 3 moles para a reação global (LEUNG, 2010).

Uma particularidade desta via de produção de biodiesel é que, outras duas reações em paralelo podem ocorrer: a saponificação e a hidrólise. Uma vez que óleos vegetais e gorduras apresentam alguma quantidade de ácidos graxos livres, estes podem reagir com o catalisador alcalino da transesterificação (geralmente KOH ou NaOH), provocando a saponificação. Além disto, a água, em meio alcalino, por si só, pode reagir com triglicerídeos, provocando a reação de hidrólise, produzindo ácidos graxos livres. Ambas as reações paralelas são indesejáveis na produção de biodiesel, pois diminuem a quantidade de catalisador disponível, o que inibe a reação principal (VAN GERPEN, 2005).

É possível ainda, conduzir a transesterificação em meio ácido. Neste caso, os ácidos graxos livres podem reagir com um álcool de cadeia curta para formar ésteres de

ácidos graxos. Todavia, esta rota sintética não é preferível, devido à baixa taxa de conversão e à alta razão molar álcool/óleo requerida (LEUNG, 2010).

Quanto ao álcool empregado na transesterificação, os mais utilizados na indústria são metanol e etanol. Em boa parte das indústrias, o metanol é empregado para a produção de biodiesel por favorecer mais a reação. Todavia, o etanol apresenta vantagens sobre este primeiro: maior solubilidade dos óleos vegetais neste solvente e baixa toxicidade em comparação ao metanol.

Há ainda outras vantagens em utilizar o etanol para a síntese de biodiesel por transesterificação. Os ésteres etílicos são ambientalmente vantajosos pois, em geral, os óleos vegetais utilizados como matéria-prima para sua produção levam, à formação de misturas de biodiesel que geram menores emissões, na queima, de óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e densidade de poluentes. Este tipo de biodiesel também incrementa a partida a frio e melhora o armazenamento de combustível. Além destas vantagens, a produção de ésteres etílicos garante um produto feito integralmente a partir da agricultura e um combustível com maior poder calorífico. Por outro lado, tem como desvantagens: maior consumo de energia na produção; e, na existência de água na mistura com etanol, a separação dos ésteres etílicos nos produtos é dificultada. (ENCINAR et al., 2002).

Quanto ao catalisador da transesterificação, os mais empregados, por serem mais fáceis de manipular e menos custosos são o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). Catalisadores enzimáticos também são empregados para acelerar a transesterificação de triglicerídeos, tanto em meios aquosos quanto não-aquosos. Algumas das enzimas mais frequentemente aplicadas são as lipases, como no trabalho de Meher et al. (2006).

A respeito das variáveis que influenciam neste processo são: o tipo e quantidade de catalisador; a razão molar álcool/óleo; a temperatura da reação; a intensidade da agitação, quando o processo é conduzido em batelada; e a pureza dos reagentes. Desta forma, altas conversões de metil e etil-ésteres podem ser conseguidas quando estes fatores são otimizados (LEUNG, 2010).

Sobre a etanolise por catálise alcalina, não foram observadas limitações de transferência de massa, com formação dois regimes bem definidos. Na primeira etapa, a taxa de conversão é extremamente rápida. Na segunda, esta taxa diminui à medida que a reação caminha para o equilíbrio, que pode ser atingido em torno de 10 min para uma

amplitude de temperatura de 25 a 75 °C. As curvas cinéticas apresentam comportamento assintótico com o tempo, considerando a reação pseudo-homogênea (LEUNG, 2010).

#### **2.3.4 Síntese de biodiesel em micro reatores**

Nos últimos anos, com o crescente interesse na miniaturização de processos, investigações tem sido feitas sobre a produção de biocombustíveis em micro reatores, em particular, o biodiesel. Uma das principais justificativas para este processo é a redução do tempo de reação requerido para atingir altas taxas de conversão, efeito propiciado pelas altas taxas de transferência de massa em micro reatores e baixo tempo de residência. Há muito tempo, micro reatores de fluxo capilar vêm sendo utilizados para síntese de biodiesel. Porém, também vem sendo produzidos reatores de materiais e técnicas construtivas avançadas, como o micro reator de membranas (MADHAWAN et al., 2018).

Micro reatores constituídos de micro tubos têm sido empregados para síntese de biodiesel dadas as vantagens deste tipo de equipamento de intensificação de processos apresentadas nas seções 2.1 e 2.2. Tais dispositivos operam usando o princípio do escoamento por capilaridade e, em geral, apresentam melhor desempenho na conversão de óleo que um processo em batelada. Algumas matérias-primas estudadas neste tipo de processo foram óleos de: soja; palma; sementes de girassol; sementes de algodão; e mesmo óleo de rejeito de cozimento (GUAN et al., 2009; WEN et al., 2009; RICHARD et al., 2013; BILLO et al., 2015).

Para a síntese de biodiesel em micro reatores, há alguns desafios a serem superados, quanto à previsibilidade do comportamento, que vem sendo investigados. Um dos principais, são as mudanças termodinâmicas que ocorrem ao longo da reação. No início de um canal ou duto, duas fases imiscíveis estão presentes quando são colocadas em contato. Ao longo da reação, ocorre a formação de uma única fase, após alguns minutos. Então, ao fim do processo, observa-se a presença das duas fases que compõem os produtos: uma constituída por ésteres do biodiesel; e outra contendo glicerol, coproduto da transesterificação (RICHARD et al., 2013).

#### **2.3.5 Síntese de biodiesel em micro reatores estruturados**

Os micro reatores estruturados, diferentemente dos micro reatores em dutos e canais, utilizam diferentes princípios de escoamento para aumentar a mistura entre álcool e óleo. Isto é, os micro reatores estruturados consistem em micro reatores de canais que

contam com obstáculos internos de geometria desenhada para propiciar o contato entre as fases. Por isto, têm sido objeto de interesse de pesquisadores dado o potencial de intensificação de processos promovido por estes dispositivos (MADHAWAN et al., 2018).

Para a síntese de biodiesel, em que é necessário pôr em contato duas fases imiscíveis, estes micro reatores têm se apresentado como a melhor alternativa. Tratam-se, na verdade, de micro reatores com micro misturadores passivos, fabricados no interior dos canais através dos quais escoam os fluidos reagentes, como exemplificado na Figura 5. Uma vez que, nos micro reatores o escoamento é laminar, para propiciar melhor mistura entre as fases, são utilizados elementos estáticos que permitem, assim, aproveitar a energia dos fluidos em escoamento, para aumentar a mistura entre si favorecendo, assim, a transferência de massa e, com isso, a reação (ARIAS et al., 2012; SCHWARZ et al., 2013; AGHEL et al., 2014; SANTANA et al., 2016).

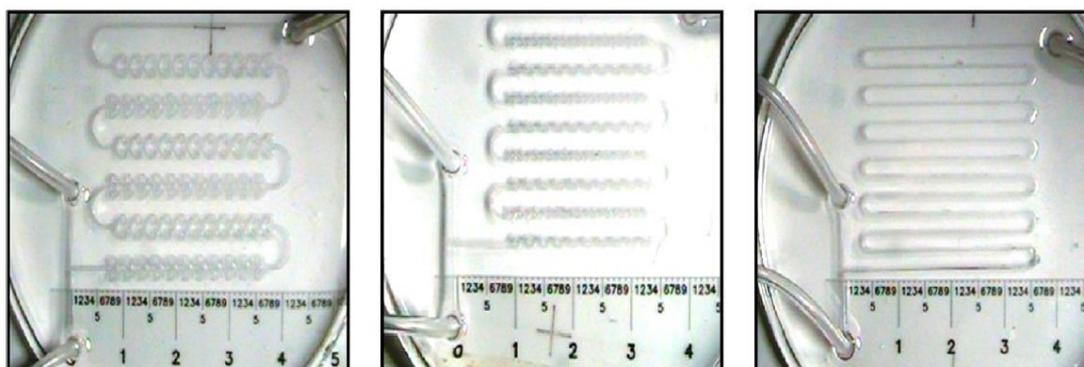


Figura 5. Micro misturadores para síntese de biodiesel. Fonte: Arias et al., 2012.

Para estes dispositivos orientados à síntese de biodiesel, têm sido feitos, além de estudos experimentais e de simulação. Por um lado, os experimentos têm sido desenvolvidos para avaliar a adequação de um método de fabricação à prototipagem do micro reator e a performance propiciada por este. Por outro lado, as simulações numéricas permitem observar com antecedência o que acontece no sistema, evitando assim o consumo de tempo e recursos materiais e humanos na realização de experimentos. Assim, alguns trabalhos progressos vêm usados ferramentas da fluidodinâmica computacional para este propósito, como na transesterificação de óleo de girassol para a síntese de biodiesel (SANTANA et al., 2018).

## 2.4 Modelagem física de um processo

A modelagem de um processo como a produção de biodiesel em micro reatores representada neste trabalho foi baseada nas equações de conservação de massa total – continuidade mássica –, de quantidade de movimento, e massa das espécies químicas através dos micro canais. Em qualquer problema desse tipo, é preciso, no geral, adotar hipóteses simplificadoras. Por exemplo, neste trabalho, as considerações feitas foram de que os fluidos: se comportam como um meio contínuo; são newtonianos; e imiscíveis nas condições operacionais. Além disto, foi considerado que o escoamento dos fluidos através dos canais é: bifásico – uma das fases é composta por óleo de girassol (fase óleo) e a outra fase é o etanol (fase álcool); em canais de seção retangular; incompressível; isotérmico; e laminar. As duas fases que escoam através dos micro canais são referenciadas por 1 (fase óleo) e 2 (fase álcool).

Em relação à transferência de massa no processo, o modelo proposto foi baseado nas equações de conservação de massa para a transferência de espécies em uma fase e entre as fases. Para isto, as hipóteses consideradas foram: as fases são imiscíveis; há transferência de etanol da fase álcool para a fase óleo; a reação de transesterificação acontece na fase óleo; os etil ésteres formados, podem ser transportados na fase óleo; há transferência de glicerol da fase óleo para a fase álcool, uma vez que glicerol é altamente miscível em álcool (LIDE, 1994).

### 2.4.1 Conservação da massa total em um escoamento

Dadas as hipóteses assumidas para o escoamento descritas anteriormente, pode-se descrever a transferência de massa no escoamento para cada fase  $i$  que escoam através dos micro canais, considerando as densidades  $\rho$  e viscosidade  $\mu$  das fases como constantes. Desta maneira a conservação em cada fase  $i$  é dada como:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{u}_i) = 0 \quad \text{com } i = 1, 2 \quad (1)$$

Em que  $\vec{u}_i$  é a velocidade do fluido  $i$ , um campo vetorial. Caso o escoamento seja incompressível, isto é, a densidade não varie com a posição ou o tempo, então, pode-se simplificar para:

$$\nabla \cdot \vec{u}_i = 0 \quad \text{com } i = 1, 2 \quad (2)$$

Pode-se considerar, no escoamento bifásico, que:

$$\rho_1 (\vec{u}_1 - \vec{u}_{12}) \cdot \vec{n}_{12} = \rho_2 (\vec{u}_2 - \vec{u}_{12}) \cdot \vec{n}_{12} \quad (3)$$

Em que  $\vec{u}_{12}$  é a velocidade à interface e  $\vec{n}_{12}$  é o vetor normal à interface, considerando o sentido da fase 1 para a fase 2.

Em relação às fronteiras sólidas das paredes do micro reator, uma vez que não há dissolução, deposição, absorção ou adsorção, a conservação de massa para o escoamento no contorno sólido pode ser representada como:

$$\vec{n}_s \cdot \vec{u}_i = 0 \quad (4)$$

Em que  $\vec{n}_s$  é o vetor normal ao sólido.

#### 2.4.2 Conservação do *momentum* em um escoamento

Dadas as hipóteses supracitadas para descrever o modelo, pode-se afirmar que para cada fase  $i$  o equilíbrio de *momentum* pode ser representado pelas equações de Navier-Stokes. Com isto, obtém-se:

$$\rho_i \frac{\partial \vec{u}_i}{\partial t} + \rho_i \vec{u}_i \cdot \nabla \vec{u}_i = \nabla \cdot (\mu_i (\nabla \vec{u}_i + {}^t \nabla \vec{u}_i)) + \rho_i \vec{g} - \nabla P_i \text{ com } i = 1, 2 \quad (5)$$

Em que  $P$  é a pressão, um campo escalar,  $\mu$  é a viscosidade e  $\vec{g}$  é o vetor aceleração da gravidade. No caso de escoamentos em micro canais, dadas as dimensões do canal e quantidades de massa minúsculas, poder-se-ia excluir o termo das forças de campo  $\rho_i \vec{g}$ , neste caso, de força de campo gravitacional.

Pode-se considerar, no escoamento bifásico, que a transferência de *momentum* pode ser descrita por meio de um equilíbrio de forças representado por:

$$\begin{aligned} \vec{n}_{12} \cdot (-\rho_1 (\vec{u}_1 - \vec{u}_{12}) \cdot \vec{u}_1 - \tilde{I}P_1 + \mu_1 (\nabla \vec{u}_1 + {}^t \nabla \vec{u}_1)) = \\ \vec{n}_{12} \cdot (-\rho_2 (\vec{u}_2 - \vec{u}_{12}) \cdot \vec{u}_2 - \tilde{I}P_2 + \mu_2 (\nabla \vec{u}_2 + {}^t \nabla \vec{u}_2)) + H_{12} \sigma \vec{n}_{12} \end{aligned} \quad (6)$$

Em que  $\vec{n}_{12}$  é o vetor normal à interface,  $\tilde{I}$  é o tensor unitário, o termo  $H_{12}$  representa a curvatura da interface, e  $\sigma$  o coeficiente de tensão superficial entre os fluidos.

Em relação às fronteiras sólidas das paredes do micro reator, uma vez que estão em repouso, têm velocidade zero e, assim, obtém-se esta condição de contorno, também chamada de condição de não-escorregamento, ou princípio da aderência, representada por:

$$\vec{u}_i = 0 \text{ com } i = 1, 2, \text{ em } \Gamma_s \quad (7)$$

Em que  $\Gamma_s$  representa a área de fronteira do fluido com o sólido.

É importante ressaltar que em todos os escoamentos bifásicos limitados por uma fronteira sólida, como é o caso do escoamento bifásico em micro canais, existe a

existência de um ponto triplo de contato entre o sólido e ambos os líquidos, que forma o chamado ângulo de contato. Este ângulo de contato  $\theta$  depende da composição do sólido e da superfície, assim como das propriedades de ambos os fluidos. Pode-se, conhecido um ângulo de contato  $\theta_0$  estabelecer a condição inicial do vetor normal à interface com os contornos sólidos da parede do micro reator como:

$$\vec{n}_{12} = \cos(\theta)\vec{n}_s + \sin(\theta)\vec{t}_s \text{ em } \Gamma_s \text{ quando coincide com } A_{12} \quad (8)$$

Em que  $\vec{n}_s$  é o vetor normal ao sólido,  $\vec{t}_s$  é o vetor tangente ao sólido e considerando que  $A_{12}$  é a superfície da interface, como se pode observar pela Figura 6 para o esquema do ponto triplo entre um sólido e dois fluidos, sendo um líquido e um gás.

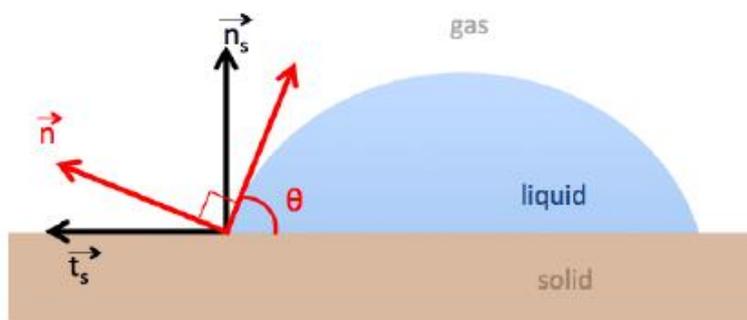


Figura 6. Esquemático de um ponto triplo para sólido/fluido/fluido. Fonte: Gravelleau, 2016.

### 2.4.3 Conservação das espécies químicas em um escoamento com reação

Segundo Cremasco (1998), a transferência de massa pode ser definida a partir de uma abordagem termodinâmica e fenomenológica. Trata-se de um fenômeno de deslocamento de um soluto que, na maioria dos casos, pode ser descrita como decorrente da diferença de concentração entre dois pontos, do de maior concentração, para o de menor concentração, em um meio.

Uma vez que no processo analisado neste trabalho foram admitidas duas fases, deve-se levar em conta a concentração de um componente  $A$  que pode ser miscível tanto na fase 1 quanto na fase 2. Conforme as hipóteses supracitadas, este componente, a princípio, é o etanol, que é transferido da fase álcool para a fase óleo através da interface. Assim, introduz-se aqui a variável  $C_{A,i}$ , concentração do componente  $A$  na fase  $i$ , um campo escalar. Para cada uma das fases, esta concentração  $C_{A,i}$  pode ser determinada a partir da equação de advecção-convecção:

$$\frac{\partial C_{A,i}}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_i C_{A,i}) = \nabla \cdot (D_{A,i} \nabla C_{A,i}) + r_A \quad \text{com } i = 1, 2 \quad (9)$$

Em que  $D_{A,i}$  é o coeficiente de difusão do componente  $A$  na fase  $i$ , termo que advém da aplicação direta da lei de Fick e  $r_A$  é o termo de reação química. No caso da transferência de massa multicomponente, este termo pode depender, inclusive dos gradientes de concentração de outros componentes presentes na mistura.

Neste trabalho, foi considerado que na fase óleo, os coeficientes de difusão dos componentes miscíveis nesta fase: triglicerídeos, etanol, etil ésteres e glicerol são todos constantes e independentes das concentrações dos outros componentes. Esta hipótese foi admitida levando em conta que estas espécies presentes nesta fase – triglicerídeos, etanol e etil ésteres – apresentam estrutura química majoritariamente apolar e, por isto, baixa interação intermolecular, a qual considerou-se insuficiente para influir nas difusividades das espécies.

Em relação à fase álcool, como uma das hipóteses levantadas neste trabalho é que os componentes etanol e glicerol, presentes nesta fase, são altamente miscíveis entre si, e altamente, polares, admitiu-se a influência dos gradientes da concentração dos componentes nos respectivos coeficientes de difusão (LIDE, 1994).

Foi considerado o caso de difusão de não-eletrólitos em uma solução líquida concentrada. Isto é, a difusão de etanol e glicerol (solutos) na fase álcool, com concentração significativa destas duas espécies. Ou seja, o meio difusivo é tratado como uma mistura de soluto e solvente.

Segundo Cremasco (1998), para este caso, admitindo duas espécies  $A$  e  $B$  em uma solução concentrada, a difusividade de  $A$  em  $B$  pode ser determinada como:

$$D_{AB} = aD_{AB}^* \quad (10)$$

Em que  $a$  é um fator que indica a influência tanto da concentração da solução líquida e da correção da não-idealidade da solução no fluxo de matéria, portanto, um termo que depende dos coeficientes de atividade e concentração das espécies. Neste trabalho, todavia, partiu-se da hipótese de que este fator de correção da não-idealidade é igual a 1, isto é, a interação termodinâmica entre etanol e glicerol tem influência desprezível na difusividade destes componentes na fase álcool.

O termo  $D_{AB}^*$ , porém é determinado a partir das difusividades em diluição infinita tanto de  $A$  em  $B$ , como de  $B$  em  $A$ , e existem algumas correlações para determiná-lo. Uma vez que estes compostos apresentam viscosidades muito distintas entre si, sendo

o glicerol muito mais viscoso que o etanol, admitiu-se a hipótese de que a equação de Wilke (1949) é válida para calcular  $D_{AB}^*$  e  $D_{BA}^*$ . Esta correlação considera os efeitos das viscosidades da solução e da concentração das espécies  $A$  e  $B$  como:

$$\mu_{AB} D_{AB}^* = x_A \mu_A D_{BA}^o + x_B \mu_B D_{AB}^o \quad (11)$$

Em que  $\mu_{AB}$  é a viscosidade da mistura, neste caso, a difusividade da fase álcool. São dados  $x_A$  e  $x_B$ , respectivamente, as frações molares de  $A$  e  $B$ . E também são dadas  $D_{AB}^o$  e  $D_{BA}^o$ , respectivamente, as difusividades de  $A$  em  $B$  e  $B$  em  $A$ , em diluição infinita, calculadas pela correção de Wilke-Chang (1955).

Em relação às condições de contorno, na interface, a conservação de massa implica que o fluxo de massa deve ser contínuo em cada lado. Com isto, o fluxo de massa que sai da fase 2 para a fase 1 é igual ao fluxo que chega da fase 1 da fase 2. Isto pode ser escrito para o componente  $A$  como:

$$\bar{n}_{12} \cdot (C_{A,1} (\bar{u}_1 - \bar{u}_{12}) - D_{A,1} \nabla C_{A,1}) = \bar{n}_{12} \cdot (C_{A,2} (\bar{u}_2 - \bar{u}_{12}) - D_{A,2} \nabla C_{A,2}) \text{ em } A_{12} \quad (12)$$

Uma vez que as fases são consideradas imiscíveis e separadas por uma interface, através da qual há fluxo de matéria, admite-se que a concentração de um componente  $A$  miscível nas duas fases pode ser descrita em função de uma relação de partição, como as leis de Henry e Raoult, como proposto por Gravelleau (2016). Com isto, a condição de contorno para a interface pode ser escrita como:

$$C_{A,1} = H_A C_{A,2} \text{ em } A_{12} \quad (13)$$

Em que  $H_A$  é o coeficiente de partição ou constante de Henry. Neste trabalho, admitiu-se que este fator é uma constante uma vez que as condições de operação foram isotérmicas. Desta forma, há transferência de massa do componente miscível entre as fases até se atingir o equilíbrio termodinâmico.

Em relação às fronteiras sólidas das paredes do micro reator, uma vez que não há dissolução, deposição, absorção ou adsorção e nem reação química a conservação de massa para o escoamento no contorno sólido pode ser representada como:

$$\bar{n}_s \cdot \nabla C_{A,i} = 0 \text{ com } i = 1, 2, \text{ em } A_s \quad (14)$$

Em que  $\bar{n}_s$  é o vetor normal aos contornos sólidos e  $A_s$  é a superfície sólida em contato com a respectiva fase  $i$ .

Quanto ao termo de reação  $r_A$ , pode ser escrito como a diferença entre a taxa de geração do componente  $A$  por reação química e a taxa de consumo, como:

$$r_A = r_{Aproduzido} - r_{Aconsumido} \quad (15)$$

#### 2.4.4 Cinética da reação de transesterificação

Segundo Richard et al. (2013), o modelo cinético que descreve a reação de transesterificação do óleo de girassol com etanol, via catálise alcalina, em micro canais, estudado neste trabalho, considera uma reação global que sintetiza o que, na verdade é um processo de reação em três etapas.

Primeiramente, os triglicerídeos presentes no óleo reagem com etanol produzindo etil ésteres e diglicerídeos. Em sequência, os diglicerídeos produzidos, reagem com o etanol, que está presente em excesso, produzindo etil ésteres e monoglicerídeos. Finalmente, os monoglicerídeos reagem com etanol, produzindo mais etil ésteres e glicerol, coproduto da reação. Estas etapas são descritas pelas equações químicas em equilíbrio:



Ou, simplificadamente, na reação global:



Os autores daquela pesquisa concluíram que se trata de uma reação de segunda ordem, de primeira ordem em relação aos triglicerídeos presentes no óleo, e de primeira ordem em relação ao etanol. Entretanto, a reação é reversível e, no sentido inverso, também pode ser descrita como uma reação global de segunda ordem, de primeira ordem em relação aos etil ésteres que compõem o biodiesel e de primeira ordem em relação ao glicerol. Com isto, a taxa de consumo de triglicerídeos pode ser escrita como:

$$r_{TGconsumido} = \bar{k} [\text{TG}] [\text{Et}] \quad (18)$$

Em que  $\bar{k}$  é a constante cinética da reação global direta,  $[\text{TG}]$  é a concentração molar de triglicerídeos do óleo e  $[\text{Et}]$  é a concentração molar de etanol. Já a taxa de produção de triglicerídeos pode ser descrita como:

$$r_{TGproduzido} = \bar{k} [\text{EE}] [\text{G}] \quad (19)$$

Este modelo se trata, na verdade, da confirmação da proposta introduzida por Marjanović et al. (2010) para a transesterificação do óleo de girassol com etanol, utilizando NaOH como catalisador, a diferentes temperaturas.

Com estas considerações, pode-se escrever o termo de reação na equação da conservação de espécies químicas para os triglicerídeos presentes no óleo como:

$$r_{TG} = -\bar{k}[TG][Et] + \bar{k}[EE][G] \quad (20)$$

Analogamente, isto é feito para representar a taxa de reação do etanol (Et), dos etil ésteres que compõem o biodiesel (EE) e do glicerol (G), como:

$$\frac{r_{Et}}{3} = -\bar{k}[TG][Et] + \bar{k}[EE][G] \quad (21)$$

$$\frac{r_{EE}}{3} = \bar{k}[TG][Et] - \bar{k}[EE][G] \quad (22)$$

$$r_G = \bar{k}[TG][Et] - \bar{k}[EE][G] \quad (23)$$

## 2.5 Linearização de um modelo físico de processo

Os modelos matemáticos simulados em computadores consistem em aproximações do domínio contínuo, como é o caso das variáveis físicas reais do processo, para o domínio discreto. Logo, estes modelos consistem em aproximações em que, o domínio de escoamento é discretizado em uma malha, as variáveis são linearizadas e definidas no centro de uma célula, em uma face, ou em vértices.

Quando é necessário conhecer como as propriedades físicas variam em um domínio de escoamento, como é o caso deste trabalho, é necessário utilizar métodos numéricos que permitam solucionar os sistemas de equações diferenciais parciais que descrevem o processo, e que foram determinadas na modelagem física. Entre os diferentes métodos numéricos existentes estão: diferenças finitas, volumes finitos, colocação ortogonal, entre outros, segundo Lona (2018).

Neste trabalho, foi utilizado o método do *Volume of Fluid* (VOF), que consiste em uma formulação de conservação da fração de volume de uma fase em cada célula de uma malha tridimensional. Para isto, é introduzida uma variável chamada de função indicadora de fase, que representa a fração de um fluido presente em determinada posição no tempo, conforme Zalesak (1979). Esta função indicadora, permite, então, representar a evolução das fases em um escoamento bifásico ao longo do domínio de escoamento. A Figura 7 apresenta a aplicação do modelo VOF em uma malha estruturada.

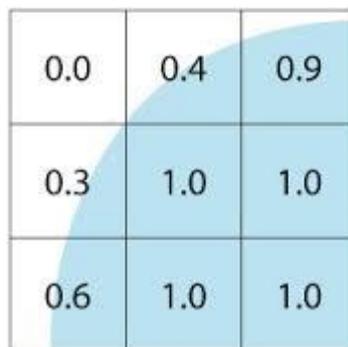


Figura 7. Representação do modelo VOF aplicado a uma malha estruturada. Fonte: CRAFLE-CFD, 2018.

Considerando  $\alpha$  a função indicadora de fase que representa a fração volumétrica de uma fase em uma célula da malha que representa o domínio de escoamento, entende-se que os valores que podem assumir são tais que  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Se  $\alpha = 1$ , implica que a célula está totalmente preenchida pela fluido que  $\alpha$  que representa. Por outro lado, se  $\alpha = 0$ , então a célula está totalmente preenchida pelo outro fluido. E, se  $0 < \alpha < 1$ , então, a célula analisada está localizada exatamente na interface entre os dois fluidos.

Com isto, um dos pontos chave para melhor representação de um escoamento bifásico pelo modelo VOF é a adequada reconstrução desta interface entre os fluidos. Em geral, isto é feito avaliando o fluxo através das faces de um volume finito, que, estendendo-se para todos os volumes finitos do domínio de escoamento, produzem um campo de fase. Este campo de fase é tal que a interface entre os fluidos tenha uma espessura finita, na qual os parâmetros de escoamento variam (OpenFOAM, 2018).

Outros autores de pesquisas progressas também têm utilizado o modelo VOF para modelagem de escoamentos bifásicos em micro canais, seja em respeito à análise fluidodinâmica, seja para avaliar a influência da geometria nestes escoamentos, como Wang et al. (2013), Nieves-Remacha et al. (2015) e Laziz et al. (2017).

### 2.5.1 Discretização das variáveis do modelo

Uma vez que é preciso transformar em um discreto, variáveis que estão presentes no domínio contínuo, é preciso, para aplicar o modelo VOF, determinar operadores de média sobre as células para cada variável contínua. Com isto, para uma variável contínua

qualquer  $\beta_i$ , que representa os valores que  $\beta$  assume na fase  $i$ , pode-se estabelecer um operador de média superficial e um operador intrínseco de fase.

Pode-se calcular um operador de média superficial qualquer como:

$$\bar{\beta}_i = \frac{1}{V} \int_{V_i} \beta_i dV \quad (24)$$

E, pode-se determinar um operador intrínseco de fase qualquer como:

$$\bar{\beta}_i^i = \frac{1}{V_i} \int_{V_i} \beta_i dV \quad (25)$$

Portanto, há uma relação entre o operador de média superficial e o operador intrínseco de fase que é representada por:

$$\bar{\beta}_i = \frac{V_i}{V} \bar{\beta}_i^i \quad (26)$$

Em outras, palavras, o operador  $\bar{\beta}$  expressa a quantidade  $\beta_i$  em cada célula do domínio de escoamento, tornando, então, uma variável contínua em uma variável numérica discreta definida no centro de cada célula. Assim, as variáveis de campo contínuas pressão, velocidade e concentração, podem ser determinadas para o centro de cada célula da malha de discretização.

### 2.5.2 Função indicadora de fase

Como supracitado, no modelo VOF, a distribuição das fases de um escoamento bifásico em um domínio de escoamento é rastreada por meio de uma função indicadora de fase  $\alpha$  que aponta a fração de uma fase em cada célula. Neste trabalho, ficou adotado que  $\alpha$  representa a fração volumétrica da fase 1 (óleo) em cada célula:

$$\alpha = \frac{V_1}{V} \quad (27)$$

Em relação ao gradiente da função indicadora de fase, pode ser determinado a partir de teoremas de determinação de média, conforme Crapiste et al. (1986) de acordo com:

$$\nabla \alpha = -\frac{1}{V} \int_{A_{12}} \bar{n}_{12} dA \quad (28)$$

### 2.5.3 Variáveis globais

O desenvolvimento do modelo numérico consiste em expressar as equações de modelo que serão aplicadas ao algoritmo de simulação em termos de variáveis globais. Acompanhando o que foi desenvolvido por Graveleau (2016), também para o escoamento

bifásico, estas variáveis globais expressam a média do valor real para o conteúdo de uma célula. Seguindo o esquema de determinação dos operadores intrínsecos de fase, pode-se, então, expressar, a velocidade discretizada  $\bar{u}$ , a pressão discretizada  $\bar{P}$ , a concentração de um componente discretizada  $\bar{C}$ , densidade  $\rho$  e viscosidade  $\mu$  como:

$$\bar{u} = \frac{1}{V} \int_V u dV = \alpha \bar{u}_1 + (1-\alpha) \bar{u}_2 = \bar{u}_1 + \bar{u}_2 \quad (29)$$

$$\bar{P} = \frac{1}{V} \int_V P dV = \alpha \bar{P}_1 + (1-\alpha) \bar{P}_2 = \bar{P}_1 + \bar{P}_2 \quad (30)$$

$$\bar{C} = \frac{1}{V} \int_V C dV = \alpha \bar{C}_1 + (1-\alpha) \bar{C}_2 = \bar{C}_1 + \bar{C}_2 \quad (31)$$

$$\rho = \alpha \rho_1 + (1-\alpha) \rho_2 \quad (32)$$

$$\mu = \alpha \mu_1 + (1-\alpha) \mu_2 \quad (33)$$

Em que, como densidade e viscosidade podem ser admitidas como constantes:

$$\bar{\rho}_i = \rho_i \quad (34)$$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i \quad (35)$$

#### 2.5.4 Modelagem do modelo VOF

O modelo VOF, pode-se dizer, consiste em transformar um modelo físico que expressa equações de conservação para cada fase em um modelo numérico que usa somente variáveis globais únicas para todo o domínio de escoamento, sem distinção de fase. Estas variáveis podem ser a função indicadora de fase  $\alpha$ , a pressão  $\bar{P}$ , a velocidade  $\bar{u}$  e concentração  $\bar{C}$ .

Esta modelagem deve ser feita então, em uma fase  $i$ , para uma variável de campo escalar  $e_i$ , como a pressão e uma variável de campo vetorial  $w_i$  como a velocidade, aplicando a média sobre o volume da célula, conforme proposta de Crapiste et al. (1986). Assim, obtém-se as equações que expressão o operador gradiente, divergente e derivada parcial em relação ao tempo, discretizados, respectivamente, como:

$$\overline{\nabla e_i} = \nabla \bar{e}_i + \frac{1}{V} \int_{A_j} e_i \bar{n}_{ij} dA \quad (36)$$

$$\overline{\nabla \cdot w_i} = \nabla \bar{w}_i + \frac{1}{V} \int_{A_j} w_i \bar{u}_{12} dA \quad (37)$$

$$\frac{\partial \bar{e}_i}{\partial t} = \frac{\partial \bar{e}_i}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_{ij}} w_i \bar{n}_{ij} \cdot \bar{u}_{12} dA \quad (38)$$

Em que  $\bar{n}_{ij}$  é o vetor normal à fase  $i$  em relação à outra fase. A partir da aplicação dos operadores de média para determinar as variáveis globais e destes operadores discretizados, pode-se então descrever as equações de um modelo numérico que permite simular o escoamento bifásico com transferência de massa entre as fases e reação química. O detalhamento da manipulação dessas equações está apresentado no Apêndice A.

### 2.5.5 Equações do modelo numérico

Seguindo o detalhamento apresentado no Apêndice A, a equação da conservação de massa global para o escoamento pode ser expressa para uma variável global  $\bar{u}$  como:

$$\nabla \cdot \bar{u} = \dot{m} \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (39)$$

Em que  $\dot{m}$  é a transferência de massa da fase 2 para a fase 1. Esta transferência de massa só deve ocorrer em casos, como, por exemplo, a mudança de fase. Em outras situações, como o simples escoamento bifásico sem mudança de fase, esta variável assume valor de zero.

Em relação à função indicadora de fase, pode ser expressa para uma variável global como:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \bar{u}) + \nabla \cdot (\alpha (I - \alpha) \bar{u}_r) = \frac{\dot{m}}{\rho_2} \quad (40)$$

Em que  $\bar{u}_r$  é a velocidade relativa, também referido como vetor de velocidade compressiva. Também é comumente referido como adicionado artificialmente para comprimir a interface e, com isto, aumentar a rigidez da interface. Esta velocidade relativa é dada como:

$$\bar{u}_r = \bar{u}_1 - \bar{u}_2 \quad (41)$$

Porém, como no modelo VOF não há distinção de variáveis por fase, o valor desta variável é geralmente calculado como uma aproximação para a fase de cada célula como:

$$\bar{u}_{r,f} = \bar{n}_f \min \left[ C_\alpha \frac{|\phi|}{|S_f|}, \max \left( \frac{|\phi|}{|S_f|} \right) \right] \quad (42)$$

Em que  $\bar{n}_f$  é o vetor unitário de cada respectiva face da célula,  $\phi$  é o fluxo através desta face e  $S_f$  é a área da superfície.

Gravelleau (2016) indica que é comum que embora a interface, desta maneira, se disperse por 3 ou 4 células, os parâmetros de simulação fornecem um certo nível de controle sobre o quão fina a interface deve se manter. Isto é geralmente determinado pelo fator  $C_\alpha$ . Utiliza-se  $C_\alpha = 0$  para o caso de não-compressão da interface e  $C_\alpha > 1$  para compressão ampliada.

Em relação ao equilíbrio de *momentum* para o escoamento bifásico, o modelo VOF pode ser detalhado acompanhando a descrição proposta por Hirt e Nichols (1981), cuja aplicação para o modelo deve resultar em:

$$\rho \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{u} \cdot \nabla \bar{u} \right) = -\nabla P + \nabla \cdot \left[ \mu (\nabla \bar{u} + {}^t \nabla \bar{u}) \right] + F_c \quad (43)$$

Com  $F_c$  uma variável global que expressa as forças que atuam na interface devido à tensão superficial.

Uma vez que esta variável não pode ser efetivamente computada durante a simulação existem técnicas que foram desenvolvidas a fim de aproximar valores para o que seriam estar forças interfaciais. Uma destas técnicas e que é empregada neste trabalho, é o modelo *Continuum Surface Forces* (CSF), ou modelo de forças superficiais no contínuo, proposto por Brackbill et al. (1992), que indicaram uma aproximação para o termo de tensão interfacial expressa como:

$$F_c = \sigma \nabla \cdot \left( \frac{\nabla \alpha}{\|\nabla \alpha\|} \right) \nabla \alpha \quad (44)$$

Em que  $\sigma$  é o coeficiente de tensão superficial entre as duas fases.

Já em relação à concentração, pode-se formular uma relação que expresse localmente a média da concentração de um componente de uma espécie química  $\bar{C}_A$ . Para isto, pode-se lançar mão do método proposto por Haroun et al. (2010), referido como *Continuum Species Transfer* (CST), ou modelo de transferência de espécies no contínuo. Neste modelo, baseado em abordagem VOF, estes pesquisadores propuseram a determinação do campo de concentração simultaneamente à satisfação de uma lei de partição da concentração entre fases, como a lei de Henry.

O desenvolvimento deste método, que é detalhado no Apêndice A, leva, então a um modelo numérico para a concentração de uma espécie A, descrito por:

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{C}_A \vec{u}) = \nabla \cdot (D_A \nabla \bar{C}_A) + \nabla \cdot \left( D_A \frac{1 - H_A}{\alpha + (1 - \alpha) H_A} \bar{C}_A \nabla \alpha \right) + r_A \quad (45)$$

Em que  $H_A$  é o coeficiente de partição para o componente  $A$  entre as fases e  $r_A$  é um termo de reação química.

A condição de fronteira com os contornos sólidos, como as paredes de um micro reator, pode ser descrita admitindo que não há reação química nem qualquer interação de um componente de qualquer fase com o sólido, como:

$$\nabla \bar{C}_A \cdot \vec{n}_s = \frac{(1 - H_A)}{\alpha + (1 - \alpha) H_A} \bar{C}_A \nabla \alpha \cdot \vec{n}_s \quad (46)$$

## 2.6 Modelo VOF em OpenFOAM

O OpenFOAM® é um *software* de fluidodinâmica computacional de código aberto que conta com diferentes *solvers* para cada propósito de simulação. Um dos *solvers* disponíveis no OpenFOAM é o *interFOAM*, que foi utilizado como base, neste trabalho para elaboração dos *solvers* de simulação de casos de mistura, o *biodieselMixtureFoam*, e mistura com reação química, nos micro canais, o *biodieselFoam*.

Trata-se de um *solver* para casos de escoamento bifásico incompressível e de caráter transiente, orientado por uma abordagem euleriana e metodologia VOF. O algoritmo de solução do *interFOAM* é referido como PISO (*Pressure Implicit with Splitting Operators*).

Este algoritmo é tal que, ao invés de resolver todas as equações acopladas em um esquema iterativo sequencial, o que demandaria um tempo de execução muito longo, divide os operadores em preditores implícitos e múltiplos passos explícitos de corretores das variáveis, conforme indica Graveleau (2016). Na Figura 8 seguinte, é apresentado um fluxograma de como funciona o *loop* do algoritmo PISO adaptado, neste trabalho, para escoamento bifásico com transferência de massa de um componente miscível entre as fases.

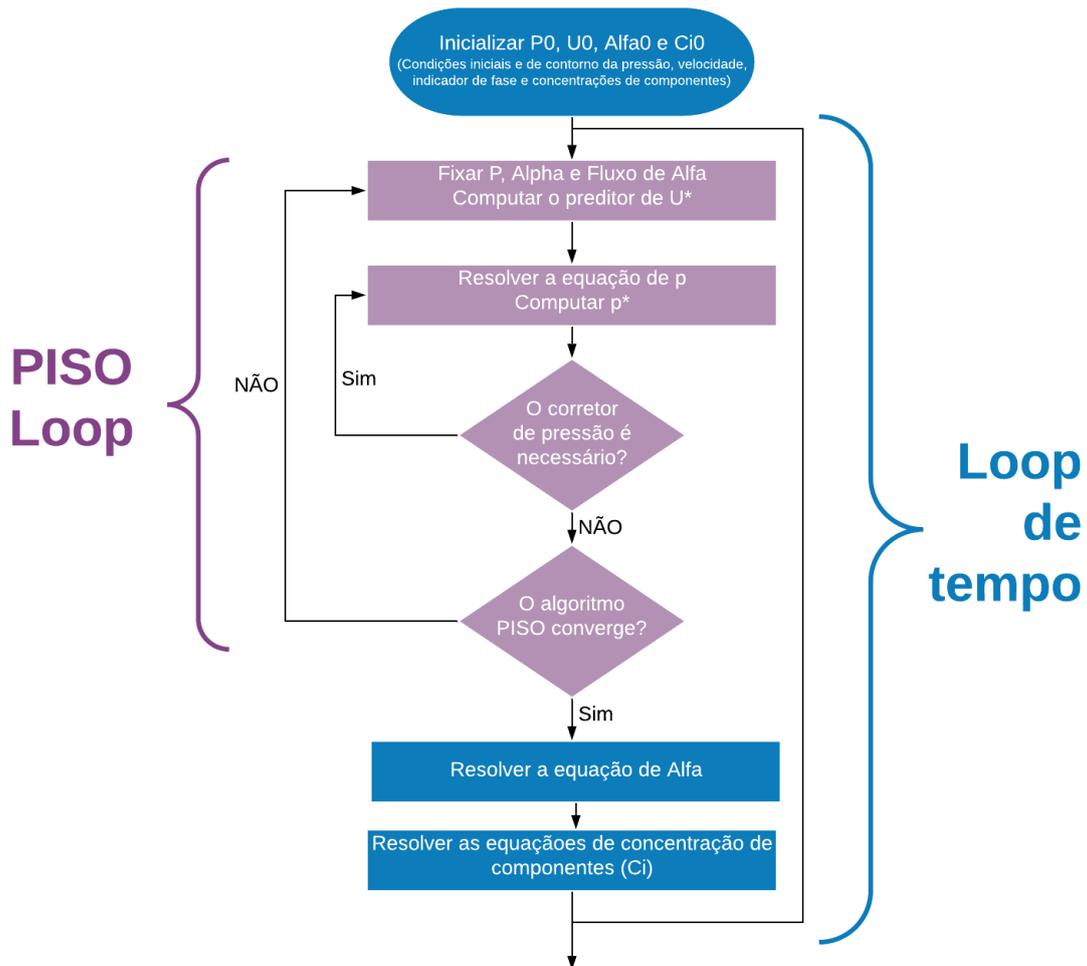


Figura 8. Fluxograma do Algoritmo PISO do OpenFOAM adaptado para o escoamento bifásico com transferência de massa um componente miscível entre as fases.

## 2.7 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica estatística aplicada quando há interesse em otimizar uma resposta que é influenciada por diversos fatores independentes, principalmente quando a forma da relação da resposta com os fatores é desconhecida.

Existem alguns delineamentos experimentais cuja combinação de fatores e resultados permitem aplicar, após análise de variância (ANOVA), a metodologia de superfície de resposta. Consiste, então, em, havendo alto nível de ajuste de um modelo de regressão polinomial de grau baixo, avaliar o formato da superfície de resposta obtida, conforme Montgomery (2001). Em geral, é um método facilmente aplicado utilizando as ferramentas computacionais adequadas.

### 3. Metodologia

A metodologia adotada para o desenvolvimento deste trabalho pode ser sintetizada como a apresentada na Figura 9, cujas etapas são descritas a seguir e com maiores detalhes ao longo das seções seguintes.

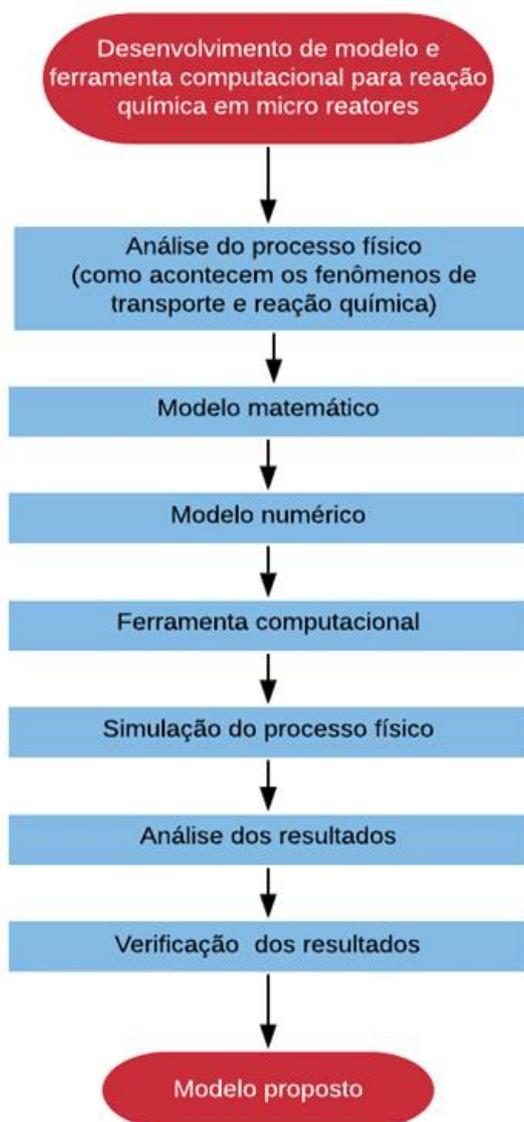


Figura 9. Metodologia adotada para desenvolvimento de um modelo e simulação para reação química em micro reatores.

O ponto de partida para desenvolver a modelagem foi a análise do processo físico. Esta etapa consistiu no levantamento de hipóteses que podem ser assumidas para o processo, com base no que já se conhece sobre a produção de biodiesel em micro reatores a partir de óleo de girassol via transesterificação alcalina. Este levantamento foi feito apoiado nas observações sobre experimentos que já foram feitos para este processo

em micro reatores. Alguns dos trabalhos cujas observações foram úteis para este levantamento foram aqueles desenvolvidos por Richard et al. (2013) e Santana et al. (2017, 2018).

A partir das hipóteses simplificadoras e fundamentada nos conhecimentos em fenômenos de transporte descritos no referencial teórico, foi desenvolvido um modelo matemático descritivo da síntese de biodiesel em micro reatores com elementos estáticos. Após isto o modelo matemático foi descrito em termos de um modelo numérico, possível de ser implementado em uma ferramenta computacional. Esta etapa consistiu na aplicação da metodologia VOF, utilizando as técnicas CSF e CST para descrição do escoamento com transferência de massa e reação química por meio de um modelo numérico.

A etapa de aplicação de uma ferramenta computacional consistiu na implementação do modelo numérico a um *software* de fluidodinâmica computacional. Neste trabalho, o *software* utilizado foi o OpenFOAM, que é um programa de código livre, e o *solver* utilizado como base para implementação do modelo numérico foi o *interFOAM*.

Este *solver* é uma aplicação do OpenFOAM desenvolvida para simulação do escoamento bifásico em regime transiente. O *interFOAM* foi, então, adaptado, a fim de compreender o problema de transferência de um componente miscível entre duas fases, que é o que acontece na síntese de biodiesel em micro reatores, em que se admite o etanol como componente miscível tanto na fase álcool como na fase óleo.

Uma vez que o modelo numérico foi implementado, foram, então, desenvolvidas as geometrias dos micro reatores com obstáculos internos nos micro canais. Estas geometrias foram então utilizadas para geração de malhas que constituem o domínio computacional empregado nas simulações.

Foram conduzidos testes de malha por meio de simulações do caso de escoamento bifásico entre óleo de girassol e etanol com transferência de massa entre as fases. Os testes de malha permitiram a determinação do erro devido à discretização do meio nas simulações.

Após isto, foram desenvolvidos testes de mistura, a fim de determinar o comportamento do processo em relação à mistura entre os componentes variando-se o tempo de residência no micro reator. Assim, foram determinados, para números de Reynolds diferentes os índices de mistura obtidos em cada simulação.

Foi desenvolvido, então, um delineamento experimental a fim de avaliar o comportamento da resposta do processo quanto à conversão de óleo para o caso da síntese

de biodiesel em micro reator a partir de óleo de girassol e etanol com catalisador alcalino. Testes foram conduzidos a partir deste delineamento experimental em uma *workstation*, e os resultados foram coletados.

A análise dos resultados coletados para os testes de reação química consistiu no tratamento dos dados e análise estatística. A análise estatística aplicada consistiu na aplicação de um teste de análise de variância para determinar o grau de ajuste de um modelo de regressão polinomial de grau baixo aos dados observados. Após isto, foi desenvolvida uma superfície de resposta com este modelo, a fim de determinar, para as amplitudes das variáveis operacionais testadas, a região ótima de conversão de óleo, isto é, as condições operacionais ótimas para a produção de biodiesel com base nas simulações.

Finalmente, a verificação dos resultados foi realizada a partir da comparação entre os resultados obtidos das simulações para o modelo numérico implementado neste trabalho e os resultados obtidos de simulações para os mesmos casos e condições operacionais em trabalhos pregressos, como o de Santana et al. (2017). Utilizando este trabalho como referência, também foram desenvolvidas atividades de validação dos resultados, isto é, comparação entre os dados de simulação e dados de experimentos e determinação do erro entre os dados também foram desenvolvidos para algumas corridas.

### 3.1 Geometria dos micro reatores

As geometrias estudadas neste trabalho foram as de micro reatores com elementos estáticos dispostos na forma de: chicanas – isto é, obstáculos retangulares nas seções dos micro canais, referenciado por *micromixer with static elements* (MSE); e obstáculos circulares, referenciado por *micromixer with circular obstructions* (MCO). A síntese de biodiesel nestes micro reatores de elementos estáticos foi estudada numericamente e experimentalmente por Santana et al. (2017). Em ambos os micro reatores, os obstáculos estão dispostos perpendicularmente ao sentido longitudinal do escoamento.

Na Figura 10 é apresentado o micro reator MSE. Consiste em um micro dispositivo de seção transversal retangular que tem as seguintes dimensões: comprimento de entrada  $L_e = 3000 \mu\text{m}$ ; largura de entrada  $W_e = 750 \mu\text{m}$ ; comprimento do canal de mistura  $L_m = 35 \text{ mm}$ ; largura do canal de mistura  $W_m = 1500 \mu\text{m}$ ; altura do canal em todo o micro reator  $H_c = 200 \mu\text{m}$ . As chicanas dispostas ao longo do canal de mistura têm dimensões de  $L_3 \times L_2$ ,  $1000 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ , separadas em  $L_1 = 1000 \mu\text{m}$  entre si. A

geometria do micro reator foi produzida utilizando uma ferramenta de CAD. Na figura, a entrada de etanol no micro reator é referenciada por *Inlet 1* e a entrada de óleo de girassol é referenciada por *Inlet 2*. A saída pela qual os produtos da síntese atravessam o micro reator é referida por *Outlet*.

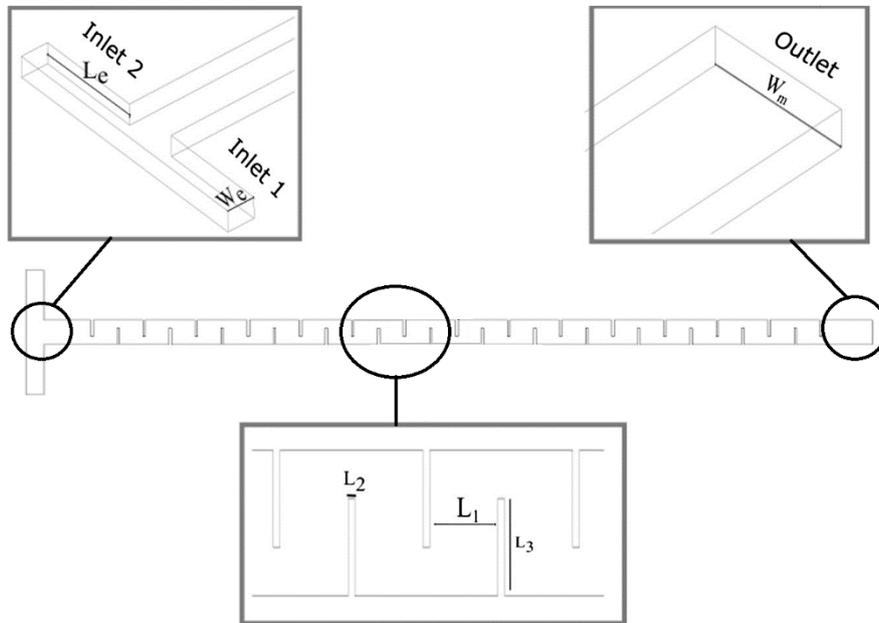


Figura 10. Vista superior da geometria do micro reator MSE.

Na Figura 10 é apresentado o micro reator MCO. Consiste, também, de seção transversal retangular, com as mesmas dimensões que o MSE para os parâmetros  $L_e$ ,  $W_e$ ,  $W_m$  e  $H_c$ . Apresenta comprimento do canal de mistura de  $L_m = 35,4$  mm e os obstáculos circulares dispostos ao longo do canal de mistura têm dimensões de  $D_1 = 600$   $\mu\text{m}$ ,  $D_2 = 450$   $\mu\text{m}$  e  $L_4 = 900$   $\mu\text{m}$ . A geometria do micro reator também foi produzida utilizando uma ferramenta de CAD. A Figura 11 apresenta em detalhes a geometria do MCO, em que as referências de seções de entrada e saída é a mesma descrita para o MSE.

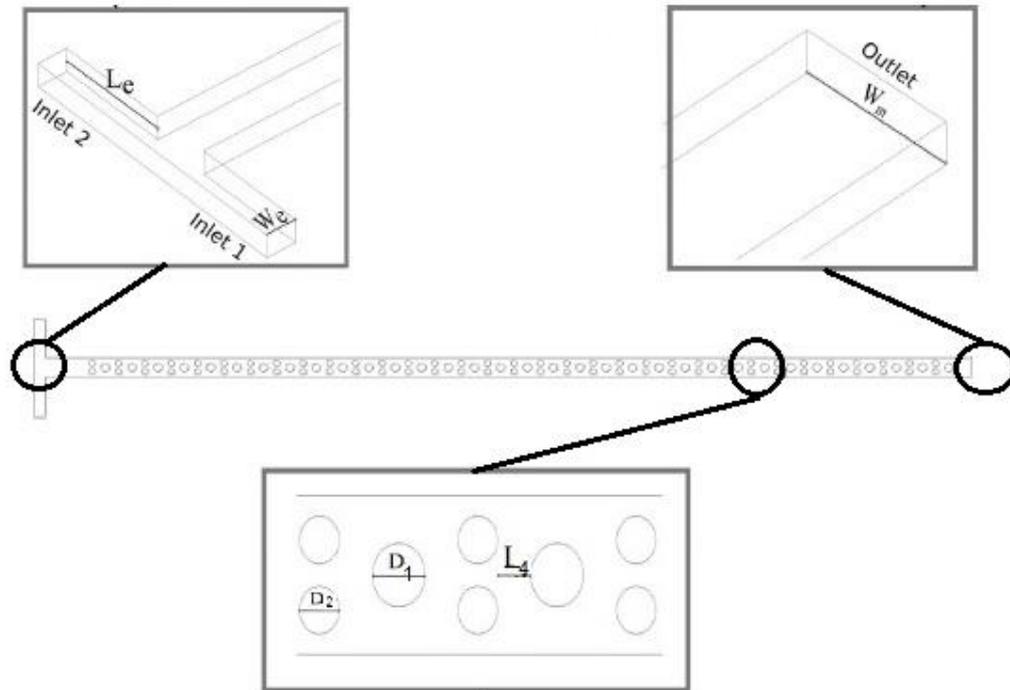


Figura 11. Vista superior da geometria do micro reator MCO.

### 3.2 Modelo físico para síntese de biodiesel em micro reatores

O modelo proposto foi desenvolvido seguindo os princípios de fenômenos de transporte descrito no referencial teórico. As hipóteses consideradas para a análise do transporte de quantidade de movimento foram: a hipótese do *continuum* é válida; escoamento bifásico, em que a fase 1 é o óleo de girassol, e a fase 2 é o álcool, neste caso, o etanol; os fluidos são newtonianos; o escoamento é incompressível e isotérmico.

Com base nisto, a equação da continuidade pôde ser escrita para a fase 1 como:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \vec{u}_1) = 0 \quad (47)$$

E para a fase 2, como:

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_2 \vec{u}_2) = 0 \quad (48)$$

Uma condição de contorno adotada foi de que o fluxo de massa é igual para os dois lados da interface entre a fase 1 e a fase 2, resultando em:

$$\rho_1 (\vec{u}_1 - \vec{u}_{12}) \cdot \vec{n}_{12} = \rho_2 (\vec{u}_2 - \vec{u}_{12}) \cdot \vec{n}_{12} \quad (49)$$

A outra condição de contorno adotada foi a de que não há fluxo de massa através das paredes do micro reator, onde, portanto, pode se dizer que:

$$\vec{n}_s \cdot \vec{u}_1 = 0 \quad (50)$$

$$\vec{n}_s \cdot \vec{u}_2 = 0 \quad (51)$$

Em relação à conservação de quantidade de movimento, ficou estabelecido que para a fase 1:

$$\rho_1 \frac{\partial \vec{u}_1}{\partial t} + \rho_1 \vec{u}_1 \cdot \nabla \vec{u}_1 = \nabla \cdot (\mu_1 (\nabla \vec{u}_1 + {}^t \nabla \vec{u}_1)) + \rho_1 \vec{g} - \nabla P_1 \quad (52)$$

E, para a fase 2:

$$\rho_2 \frac{\partial \vec{u}_2}{\partial t} + \rho_2 \vec{u}_2 \cdot \nabla \vec{u}_2 = \nabla \cdot (\mu_2 (\nabla \vec{u}_2 + {}^t \nabla \vec{u}_2)) + \rho_2 \vec{g} - \nabla P_2 \quad (53)$$

Uma condição de contorno adotada foi de que, para a interface as forças que atuam estão em equilíbrio de tal modo que:

$$\begin{aligned} \vec{n}_{12} \cdot (-\rho_1 (\vec{u}_1 - \vec{u}_{12}) \cdot \vec{u}_1 - \tilde{I}P_1 + \mu_1 (\nabla \vec{u}_1 + {}^t \nabla \vec{u}_1)) = \\ \vec{n}_{12} \cdot (-\rho_2 (\vec{u}_2 - \vec{u}_{12}) \cdot \vec{u}_2 - \tilde{I}P_2 + \mu_2 (\nabla \vec{u}_2 + {}^t \nabla \vec{u}_2)) + H_{12} \sigma \vec{n}_{12} \end{aligned} \quad (54)$$

Outra condição de contorno adotada para a conservação de quantidade de movimento foi de que a velocidade das camadas de fluido aderidas às paredes do micro reator é nula pelo princípio do não-escorregamento, o que resulta, respectivamente, para as fases 1 e 2, que:

$$\vec{u}_1 = 0 \quad (55)$$

$$\vec{u}_2 = 0 \quad (56)$$

Em relação às velocidades de entrada dos fluidos através do micro reator nas seções *Inlet 1* e *Inlet 2*, foi admitido que, para ambas, a velocidade dos fluidos é constante e uniforme na seção transversal, o que resulta, respectivamente, para as fases 1 e 2, que:

$$u_1 = \textit{prescrita} \quad (57)$$

$$u_2 = \textit{prescrita} \quad (58)$$

E, por fim, em relação à saída do micro reator na seção *Outlet*, foi admitido que o gradiente de pressão é constante e nulo, isto é uma condição de contorno de Neumann, uma vez que a pressão nesta seção é constante e igual à pressão atmosférica. Isto resulta, portanto, para as fases 1 e 2, em:

$$\nabla P_1 = 0 \quad (59)$$

$$\nabla P_2 = 0 \quad (60)$$

A condição inicial adotada é de que todo o campo vetorial de velocidade no domínio de escoamento é nulo.

$$\begin{aligned} \vec{u}_1 &= 0 \\ \vec{u}_2 &= 0 \end{aligned} \text{ para } t=0 \quad (61)$$

Já para o caso da transferência de massa das espécies químicas no meio, fenômeno que acontece simultaneamente ao escoamento, as hipóteses simplificadoras adotadas foram de que: o componente etanol pode ser transferido da fase 2 para a fase 1; a reação de transesterificação do óleo de girassol com etanol acontece somente na fase 1; o componente glicerol pode ser transferido da fase 1 para a fase 2; as difusividades dos componentes dispersos na fase 1 são constantes; as difusividades dos componentes na fase 2 variam de acordo com as respectivas frações molares e viscosidades.

Assim, para cada uma das espécies, triglicerídeos presentes no óleo de girassol (TG), etanol (Et), etil ésteres (EE) e glicerol (G), são escritas as equações de conservação com base no modelo de advecção-convecção descrito no referencial teórico, em que  $i = 1, 2$ . É, ainda, levado em conta para o termo de reação, o que também foi anteriormente descrito, como modelo cinético proposto por Marjanović et al. (2010).

$$\frac{\partial C_{TG,i}}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_i C_{TG,i}) = \nabla \cdot (D_{TG,i} \nabla C_{TG,i}) - \bar{k} C_{TG} C_{Et} + \bar{k} C_{EE} C_G \quad (62)$$

$$\frac{\partial C_{Et,i}}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_i C_{Et,i}) = \nabla \cdot (D_{Et,i} \nabla C_{Et,i}) - 3(\bar{k} C_{TG} C_{Et} + \bar{k} C_{EE} C_G) \quad (63)$$

$$\frac{\partial C_{EE,i}}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_i C_{EE,i}) = \nabla \cdot (D_{EE,i} \nabla C_{EE,i}) + 3(\bar{k} C_{TG} C_{Et} - \bar{k} C_{EE} C_G) \quad (64)$$

$$\frac{\partial C_{G,i}}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_i C_{G,i}) = \nabla \cdot (D_{G,i} \nabla C_{G,i}) + \bar{k} C_{TG} C_{Et} - \bar{k} C_{EE} C_G \quad (65)$$

Um princípio adotado para condição de contorno adotada foi a de que o fluxo de um mesmo componente miscível é igual para os dois lados da interface entre a fase 1 e a fase 2. Com base nas hipóteses simplificadoras assumidas, este componente pode ser o etanol ou o glicerol, o que resulta em duas condições de contorno:

$$\bar{n}_{12} \cdot (C_{Et,1} (\vec{u}_1 - \vec{u}_{12}) - D_{Et,1} \nabla C_{Et,1}) = \bar{n}_{12} \cdot (C_{Et,2} (\vec{u}_2 - \vec{u}_{12}) - D_{Et,2} \nabla C_{Et,2}) \quad (66)$$

$$\bar{n}_{12} \cdot (C_{G,1} (\vec{u}_1 - \vec{u}_{12}) - D_{G,1} \nabla C_{G,1}) = \bar{n}_{12} \cdot (C_{G,2} (\vec{u}_2 - \vec{u}_{12}) - D_{G,2} \nabla C_{G,2}) \quad (67)$$

O outro princípio adotado para condição de contorno da transferência de massa foi a de que não há transferência de espécies químicas entre o fluido e as paredes do micro reator, o que resulta, então, considerando  $i = 1, 2$  em:

$$\vec{n}_s \cdot \nabla C_{TG,i} = 0 \quad (68)$$

$$\vec{n}_s \cdot \nabla C_{Et,i} = 0 \quad (69)$$

$$\vec{n}_s \cdot \nabla C_{EE,i} = 0 \quad (70)$$

$$\vec{n}_s \cdot \nabla C_{G,i} = 0 \quad (71)$$

Por fim, foi admitido que a transferência de massa entre as fases é limitada a partir de uma constante de partição assim como a lei de Henry. Uma vez que os dois componentes miscíveis adotados para as duas fases são o etanol e o glicerol, as outras duas condições adotadas são de que:

$$C_{Et,1} = H_{Et} C_{Et,2} \quad (72)$$

$$C_{G,2} = H_G C_{G,1} \quad (73)$$

A condição inicial adotada é de que o micro reator está inteiramente preenchido com etanol em repouso.

### 3.3 Linearização do modelo físico para a síntese de biodiesel em micro reatores

O modelo físico foi linearizado para então ser implementado e utilizado na simulação da síntese de biodiesel em micro reatores foi desenvolvido seguindo os princípios de fenômenos de transporte descritos no referencial teórico, pautado pela aplicação do modelo VOF. A equação de equilíbrio da evolução da função de indicadora de fase foi descrita sabendo que não há transferência global de massa da fase 1 para a fase 2:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \bar{u}) + \nabla \cdot (\alpha (1 - \alpha) \bar{u}_r) = 0 \quad (74)$$

A equação da continuidade mássica, igualmente, foi descrita sabendo que não há transferência global de massa da fase 1 para a fase 2:

$$\nabla \cdot \bar{u} = 0 \quad (75)$$

A equação de equilíbrio de *momentum* foi descrita a partir da aplicação da técnica *continuous surface force*, como:

$$\rho \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{u} \cdot \nabla \bar{u} \right) = -\nabla P + \nabla \cdot \left[ \mu \left( \nabla \bar{u} + {}^t \nabla \bar{u} \right) \right] + F_c \quad (76)$$

A equação da transferência de massa das espécies químicas, por outro lado, foi descrita a partir da aplicação da técnica *continuous species transfer*, que considera o fluxo de massa das espécies miscíveis, etanol e glicerol, nas duas fases, contínuo à interface. Com isto, para estas espécies, a equação fica:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{C}_{Et}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{C}_{Et} \bar{u}) &= \nabla \cdot (\bar{D}_{Et} \nabla \bar{C}_{Et}) + \\ &+ \nabla \cdot \left( \bar{D}_{Et} \frac{1 - H_{Et}}{\alpha + (1 - \alpha) H_{Et}} \bar{C}_{Et} \nabla \alpha \right) - 3 \left( \bar{k} \bar{C}_{TG} \bar{C}_{Et} - \bar{k} \bar{C}_{EE} \bar{C}_G \right) \end{aligned} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{C}_G}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{C}_G \bar{u}) &= \nabla \cdot (\bar{D}_G \nabla \bar{C}_G) + \\ &+ \nabla \cdot \left( \bar{D}_G \frac{1 - H_G}{\alpha + (1 - \alpha) H_G} \bar{C}_G \nabla \alpha \right) + \left( \bar{k} \bar{C}_{TG} \bar{C}_{Et} - \bar{k} \bar{C}_{EE} \bar{C}_G \right) \end{aligned} \quad (78)$$

Como, pelas hipóteses assumidas, nem os triglicerídeos do óleo de girassol, nem os etil ésteres do biodiesel produzido são transferidos entre as fases, permanecendo na fase 1, as equações de transferência de massa para estes componentes são descritas como:

$$\frac{\partial \bar{C}_{TG}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{C}_{TG} \bar{u}) = \nabla \cdot (\bar{D}_{TG} \nabla \bar{C}_{TG}) - \left( \bar{k} \bar{C}_{TG} \bar{C}_{Et} - \bar{k} \bar{C}_{EE} \bar{C}_G \right) \quad (79)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_{EE}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{C}_{EE} \bar{u}) = \nabla \cdot (\bar{D}_{EE} \nabla \bar{C}_{EE}) + 3 \left( \bar{k} \bar{C}_{TG} \bar{C}_{Et} - \bar{k} \bar{C}_{EE} \bar{C}_G \right) \quad (80)$$

Quanto às difusividades, neste modelo numérico, admite-se que são funções de campo escalar que dependem das difusividades dos componentes em cada fase, como:

$$\bar{D}_{TG} = D_{TG,1} \alpha + D_{TG,2} (1 - \alpha) \quad (81)$$

$$\bar{D}_{Et} = D_{Et,1} \alpha + D_{Et,2} (1 - \alpha) \quad (82)$$

$$\bar{D}_{EE} = D_{EE,1} \alpha + D_{EE,2} (1 - \alpha) \quad (83)$$

$$\bar{D}_G = D_{G,1} \alpha + D_{G,2} (1 - \alpha) \quad (84)$$

Foi adotada como hipótese, ainda, que a viscosidade dos componentes influencia na difusividade de cada qual na fase 2. Neste caso, trata-se de etanol e glicerol. Esta influência, admitiu-se que pode ser descrita a partir da correção de Buddenberg; Wilke (1949), discurrida no referencial teórico.

Para introduzir isto no modelo numérico, foi assumido  $D_{Et,2}$  e  $D_{G,2}$  como variáveis de campo escalar que passam então a ser,  $\bar{D}_{Et,2}$  e  $\bar{D}_{G,2}$ . Estas variáveis de campo são calculadas como:

$$\bar{D}_{Et} = D_{Et,1} \alpha + \frac{\left[ \nu_{Et} D_{G,2} \left( \bar{X}_{Et} (1 - \alpha) \right) + \nu_G D_{Et,2} \left( \bar{X}_G (1 - \alpha) \right) \right]}{\left( \bar{X}_{Et} (1 - \alpha) \right) \nu_{Et} + \left( \bar{X}_G (1 - \alpha) \right) \nu_G} \quad (85)$$

$$\bar{D}_G = D_{G,1}\alpha + \frac{\left[ v_G D_{Et,2} (\bar{X}_G (1-\alpha)) + v_{Et} D_{G,2} (\bar{X}_{Et} (1-\alpha)) \right]}{\left( \bar{X}_{Et} (1-\alpha) \right) v_{Et} + \left( \bar{X}_G (1-\alpha) \right) v_G} \quad (86)$$

Sobre as Equações 85-86, de fato, a hipótese mais adequada deveria ser a consideração de que todos os coeficientes de difusão são dependentes das frações molares das espécies e que, a mistura em ambas as fases é não-ideal. Todavia, neste trabalho, foi adotada a hipótese de mistura ideal, em ambas as fases, óleo e álcool, como uma forma de simplificação do modelo. Ainda que seja possível implementar um modelo de equilíbrio líquido-líquido, como o NRTL, para resolver esta questão, isto implica em um aumento significativo do esforço computacional, dado que estes modelos são baseados em termos que possuem altas taxas de variação. Mesmo assim, nesta pesquisa, foi proposta a hipótese de que, mesmo assumindo a fase álcool como uma mistura ideal, os efeitos da viscosidade sobre a difusividade dos componentes não podem ser ignorado. Além disto, pode-se dizer, de alguma forma, a viscosidade, por sua definição, leva em consideração as interações intermoleculares.

Neste modelo implementado, foi introduzida a variável fração molar de cada substância em que  $m = TG, Et, EE, G$ , como:

$$\bar{X}_m = \frac{1}{\left( \bar{C}_{TG} + \bar{C}_{Et} + \bar{C}_{EE} + \bar{C}_G \right)} \bar{C}_m \quad (87)$$

Também foi introduzida a variável viscosidade cinemática efetiva, que diz respeito à viscosidade no meio como uma função das frações molares e das viscosidades de cada espécie:

$$v_{eff} = \bar{X}_{TG} v_{TG} + \bar{X}_{Et} v_{Et} + \bar{X}_{EE} v_{EE} + \bar{X}_G v_G \quad (88)$$

Finalmente, também foi introduzida a variável densidade efetiva, que aponta a densidade no meio como uma função das frações molares e das densidades de cada espécie:

$$\rho_{eff} = \bar{X}_{TG} \rho_{TG} + \bar{X}_{Et} \rho_{Et} + \bar{X}_{EE} \rho_{EE} + \bar{X}_G \rho_G \quad (89)$$

### 3.4 Implementação do modelo físico no OpenFOAM

As equações do modelo numérico foram implementadas no OpenFOAM© versão 6. Foi utilizado como base para desenvolvimento do *solver* ajustado ao modelo

numérico proposto, o *solver* já existente para o caso de escoamento bifásico em regime transiente, o *interFOAM*.

As modificações foram feitas com o objetivo de incluir, neste *solver* a transferência de massa entre as fases. Com isto, foi obtida uma ferramenta computacional que permite simular o caso de escoamento dos componentes óleo – neste trabalho, óleo de girassol – e álcool – neste trabalho, etanol – em um micro reator, com transferência de massa, porém, sem reação química. Este *solver* obtido foi chamado de *biodieselMixtureFoam*.

Com isto, também foi possível utilizar este *solver* obtido para incluir os termos de reação e, com isto, desenvolver as simulações de síntese de biodiesel em micro reatores. Este outro *solver* adaptado foi chamado de *biodieselFoam*. A descrição de como as equações do modelo numérico estão implementadas no código fonte do *biodieselFoam* é feita no Apêndice B.

### 3.5 Desenvolvimento das malhas

As malhas foram desenvolvidas no *software* de código aberto SALOME 9.3. Os testes de malha foram conduzidos em micro reatores com comprimento de mistura reduzido, tanto para o MSE quanto para o MCO, em que, para ambos, foi adotado  $L_m = 10,0$  mm. Esta medida foi tomada levando em conta o elevado tempo de simulação destes casos e limitações do cronograma e, considerando que os dados obtidos, para um tamanho médio de célula com comprimento mais curto do reator, podem ser extrapolados para comprimentos maiores e mesmo tamanho de célula. Estes testes foram feitos acompanhando a metodologia proposta por Celik et al. (2008), que consiste em um procedimento para estimação da incerteza devido à discretização de um meio contínuo em uma malha.

Este procedimento consiste, basicamente, em construir pelo menos três malhas, em ordem crescente de refinação das malhas e avaliar o quanto a resposta da simulação converge. Os dados de entrada para estimação do teste de malha foram as frações mássicas de óleo à saída do micro reator. As malhas para o MSE foram construídas utilizando o algoritmo de discretização do SALOME que produz elementos hexaédricos a partir da medida de uma aresta.

Já as malhas para o MCO foram construídas utilizando o algoritmo de discretização por extrusão dos elementos de uma face do domínio computacional. Esta face é justamente aquela longitudinal ao sentido de escoamento. As formas dos polígonos

desta face, por sua vez, foram produzidos usando o algoritmo NETGEN 2D, que torna uma superfície contínua discreta utilizando a menor quantidade de elementos possível – neste caso, triângulos.

Na Tabela 1 estão descritos alguns parâmetros de cada malha utilizada neste teste de estimação do erro devido à discretização.

Tabela 1. Descrição dos parâmetros gerais das malhas testadas.

Geometria	Malha	Número de células	Volume médio de uma célula [m <sup>3</sup> ]
MCO	1	29544	5,38.10 <sup>-8</sup>
	2	79052	2,01.10 <sup>-8</sup>
	3	265488	5,98.10 <sup>-9</sup>
MSE	1	33800	4,78.10 <sup>-8</sup>
	2	92016	1,76.10 <sup>-8</sup>
	3	270400	5,98.10 <sup>-9</sup>

Com isto, após se construir as malhas no SALOME®, estas foram utilizadas para testes de mistura utilizando o *solver biodieselMixtureFoam* para as propriedades dos fluidos a 50°C: óleo de girassol: densidade = 899,4 kg.m<sup>-3</sup>, viscosidade cinemática = 2,368.10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>; etanol: densidade = 763,0 kg.m<sup>-3</sup>, viscosidade cinemática = 4,78.10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) e razão molar etanol/óleo de 9:1. Também foram conduzidos testes com reação química, utilizando o micro reator MSE, considerando as mesmas condições dos testes de mistura, mas também assumindo concentração mássica de catalisador de 1,00%.

Uma vez que o índice de convergência das malhas medido foi satisfatório, o que é descrito posteriormente na seção de resultados, foram então, construídas malhas com a mesma medida de volume de célula. Ambas as malhas foram construídas levando em conta um número de elementos de, aproximadamente, 7.10<sup>5</sup>, e têm suas imagens ampliadas representadas na Figura 12, para o MSE e na Figura 13 para o MCO.

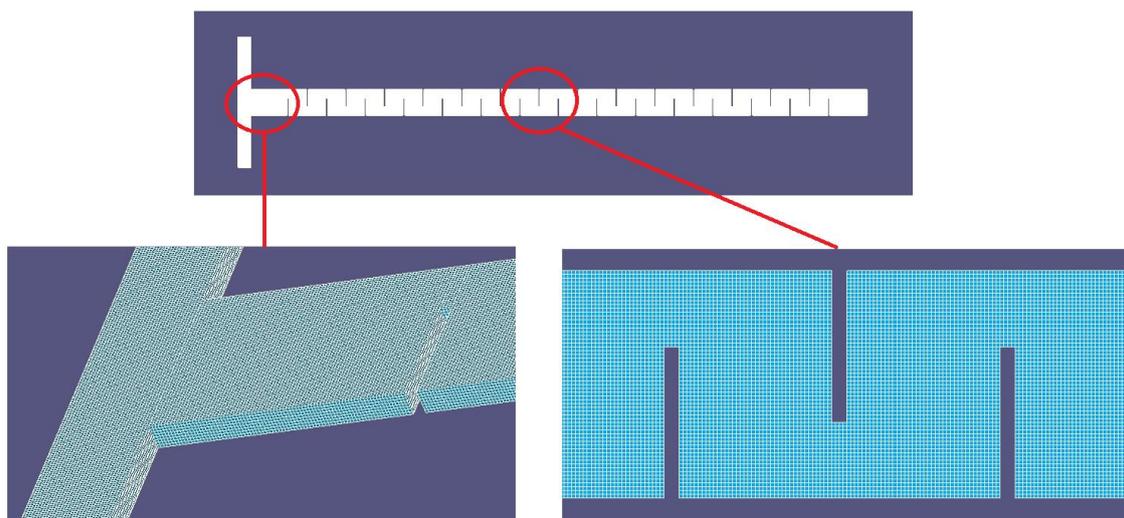


Figura 12. Elementos hexaédricos da malha do micro reator MSE.

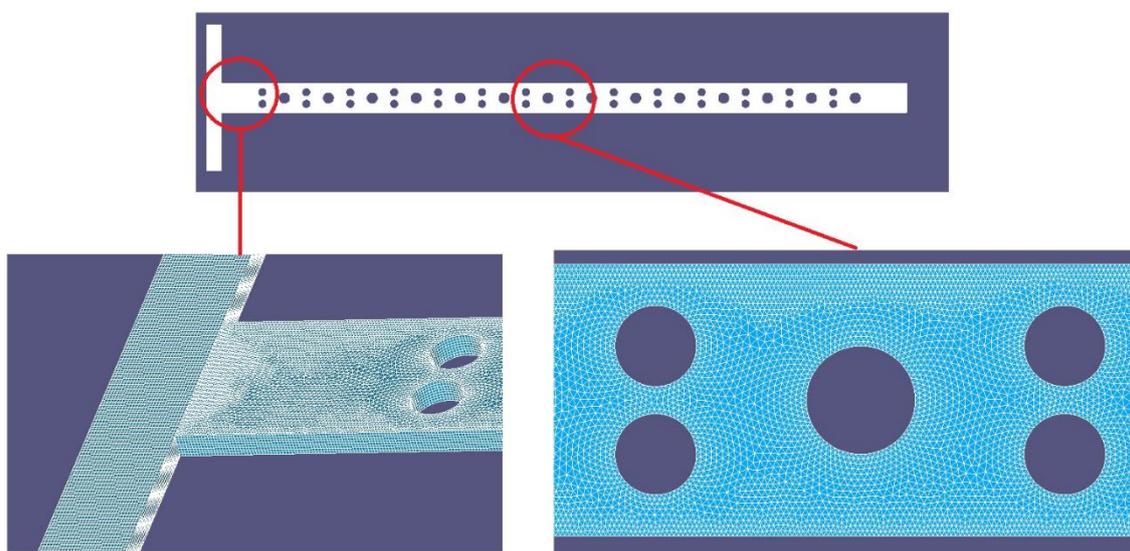


Figura 13. Elementos da malha do micro reator MCO, projetados por extrusão da malha 2D da vista superior.

### 3.6 Simulações de mistura sem reação química

Os testes de mistura foram conduzidos utilizando o *solver biodieselMixtureFoam* para as propriedades dos fluidos a 50°C, assim como feitos nos testes prévios de determinação do índice de convergência das malhas: óleo de girassol: densidade =  $899,4 \text{ kg.m}^{-3}$ , viscosidade cinemática =  $2,368.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ; etanol: densidade =  $763,0 \text{ kg.m}^{-3}$ , viscosidade cinemática =  $4,78.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Os testes foram conduzidos a fim de determinar o índice de mistura (M) obtido para diferentes números de Reynolds – em relação ao óleo de girassol –, variando de 0,01 até 100. O número de Reynolds é um adimensional determinado por:

$$\text{Re} = \frac{ud_h}{\nu} \quad (90)$$

Em que  $\nu$  é a viscosidade cinemática do fluido e  $d_h$  é o diâmetro hidráulico do micro canal na seção de mistura..

O índice de mistura  $M$  é definido como um parâmetro que indica a eficiência da mistura entre o óleo e o álcool. Algumas pesquisas anteriores, como as de Kockmann et al. (2006) e Ansari; Kim (2009) também se debruçaram sobre a determinação deste parâmetro em micro reatores. Na pesquisa aqui conduzida esta mesma equação foi utilizada para calcular a o índice de mistura na seção transversal imediatamente anterior ao último obstáculo retangular, para o micro reator MSE e, na seção transversal da saída, para o micro reator MCO. A adoção do estudo nesta localização para o micro reator MSE foi feita ao se observar escoamento não-desenvolvido a montante do último obstáculo em altos  $\text{Re}$ .

Este índice é calculado a partir do desvio-padrão da fração mássica de óleo à seção transversal normal à direção do escoamento. Com isto, sendo o desvio-padrão:

$$sd = \sqrt{\frac{\sum (Y_a - \bar{Y})^2}{N}} \quad (91)$$

o índice de mistura pôde ser calculado como:

$$M = 1 - \sqrt{\frac{sd}{sd_{\max}}} \quad (92)$$

Em que  $sd$  é o desvio-padrão da fração mássica,  $sd_{\max}$  é o desvio-padrão máximo para todas as células avaliadas na seção,  $Y_a$  é a fração mássica de óleo em cada célula amostrada,  $\bar{Y}$  é a média da fração mássica na seção transversal e  $N$  é o número de células amostradas.

As simulações foram realizadas empregando as seguintes condições iniciais e de contorno no *solver*:

- O domínio computacional no instante inicial ( $t = 0$ ) contém somente etanol puro ( $Y_{Et} = 1$ ), e os campos de pressão relativa e velocidade são nulos;
- Na seção *Inlet 1*, por onde entra o etanol: há fluxo de etanol puro para dentro do domínio de escoamento ( $Y_{Et} = 1$ ) com velocidade uniforme e normal à seção;
- Na seção *Inlet 2*, por onde entra o óleo de girassol: há fluxo de óleo constituído inteiramente por triglicerídeos ( $Y_{TG} = 1$ ) com velocidade uniforme e normal à seção;

- Na seção *Outlet*, que é a saída do micro misturador: admite-se que a pressão manométrica é nula, pois a seção está aberta à atmosfera;
- Às paredes do micro reator: admite-se a condição de não-escorregamento.

Os testes foram conduzidos à razão molar etanol/óleo de 9:1 a fim de simular o desempenho da mistura em condição semelhante à desenvolvida para os testes de síntese do biodiesel, em que o etanol está em excesso. Na Tabela 2 estão descritas as condições simuladas nos testes de mistura. A descrição de como estes dados foram introduzidos na simulação em OpenFOAM é feita no Apêndice C.

Tabela 2. Condições de contorno das velocidades de entrada [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] de óleo de girassol e etanol nos testes de mistura.

Número de Reynolds	Velocidades de entrada [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]		Tempo de residência [s]
	$U_{\text{óleo}}$	$U_{\text{etanol}}$	
0,01	0,00069	0,00038	66,8
0,1	0,0069	0,0038	6,68
1	0,069	0,038	0,668
10	0,69	0,38	0,0668
50	3,45	1,90	0,0133
100	6,91	3,80	0,00668

### 3.7 Simulações de síntese de biodiesel

Os testes de simulação de biodiesel foram conduzidos utilizando o *solver biodieselFoam*. Neste caso, as propriedades físico-químicas dos fluidos foram levadas em conta como sendo dependentes da temperatura, e estão descritas como na Tabela 3, cujos dados foram obtidos em Santana et al. (2017).

A fim de avaliar o comportamento da conversão molar de óleo e, por meio de uma análise estatística, ajustar uma superfície de resposta, os testes seguiram o delineamento experimental Box-Behnken. Neste delineamento, os fatores independentes avaliados e suas respectivas faixas foram: a temperatura ( $25^{\circ}\text{C}$  -  $75^{\circ}\text{C}$ ), a razão molar etanol/óleo (6:1 - 9:1) e a concentração em massa do catalisador alcalino (0,75% - 1,25%).

Os dados de constantes cinéticas da reação utilizados foram os dados obtidos por Marjanović et al. (2010), que avaliou a etanolise de óleo de girassol. Os testes foram feitos considerando um tempo de residência de 12 s para o óleo de girassol. Na Tabela 4 estão dispostas as condições operacionais aplicadas nas simulações de síntese de biodiesel. A descrição de como estes dados foram introduzidos na simulação em OpenFOAM é feita no Apêndice C.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos fluidos. Fonte: Santana et al. (2017).

Fluido	Temperatura (°C)	Densidade (kg·m <sup>-3</sup> )	Viscosidade dinâmica (Pa·s)
Óleo de girassol	25	914,96	0,054900
	50	899,40	0,021300
	75	882,89	0,011300
Etanol	25	786,00	0,001077
	50	763,00	0,000688
	75	738,00	0,000461
Biodiesel	25	879,26	0,005200
	50	861,01	0,003034
	75	842,76	0,001962
Glicerol	25	1260,70	0,905680
	50	1244,30	0,146460
	75	1228,00	0,039185

Tabela 4. Condições operacionais e dados cinéticos aplicados nas simulações numéricas.

Corrida	Temperatura (°C)	Razão molar etanol/óleo	Concentração mássica de catalisador (%)	Velocidades de entrada		$\bar{K}$ 10 <sup>3</sup> (m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$\bar{K}$ 10 <sup>5</sup> (m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
				10 <sup>-3</sup> (m·s <sup>-1</sup> )			
				u <sub>óleo</sub>	u <sub>etanol</sub>		
1	25	6:1	0,75		1,24	1,98	9,57
2		9:1	1,25		1,86	6,75	10,10
3		12:1	1,00		2,48	5,45	75,00
4	50	6:1	1,25		0,00124	15,63	21,33
5		9:1	1,00	3,38	0,00186	15,68	9,42
6		12:1	0,75		0,00248	8,73	57,50
7	75	6:1	1,00		0,00124	19,42	23,67
8		9:1	0,75		0,00186	23,72	9,53
9		12:1	1,25		0,00248	49,27	335,67

A resposta de maior interesse obtida nas simulações é a conversão de óleo OC(%), que pode ser determinada como a conversão de óleo para qualquer reação química, como:

$$OC(\%) = \left( 1 - \frac{\text{moles remanescentes no meio}}{\text{moles alimentados}} \right) \cdot 100 \quad (93)$$

A partir de uma manipulação matemática, pode-se calcular a conversão de óleo com dados obtidos das simulações em função da densidade, velocidade, área da seção

transversal, massa molar e fração molar dos componentes na seção de entrada de óleo e na saída como:

$$OC(\%) = \left( 1 - \frac{\frac{\rho_{out} u_{out} A_{out} Y_{TGin}}{M_{TG}}}{\frac{\rho_{in} u_{in} A_{in} Y_{TGout}}{M_{TG}}} \right) \cdot 100 \quad (94)$$

Todas as corridas de simulações apresentadas foram desenvolvidas usando o OpenFOAM® 6 em uma *workstation* com a seguinte configuração: 8 núcleos de processadores Intel® Xeon® CPU ES-2609 v4 de 1,70 GHz de frequência; 32 GB de memória RAM; em um sistema operacional Ubuntu 16.04 LTS de 64 bits.

Uma vez que os modelos utilizados nas simulações foram transientes, os tempos de simulação adotados para as corridas de mistura sem reação química e casos de reação foram 50% maiores que o tempo de residência, isto é,  $t = 1,5\tau$ , o qual, ao longo desta pesquisa, foi observado, de experimentos, como sendo um tempo suficiente para considerar o processo como em regime pseudo-estacionário. Desta forma, os tempos de simulação para as corridas do planejamento experimental descrito na Tabela 5 foram de 18 s. Com isto, em todas as corridas, o tempo inicial de simulação foi  $t = 0$ , e o critério de parada foi o instante de tempo  $t = 18$  s. Optou-se por utilizar um esquema de execução do OpenFOAM com tempo ajustável em que, o passo de tempo inicial foi de  $10^{-6}$  s. A precisão adotada para a variável tempo foi de  $10^{-8}$  s. O intervalo de captura dos dados da simulação foi de 0,5 s e a precisão dos dados obtidos foi de  $10^{-6}$ . O número de Courant máximo adotado foi de 1. O tempo médio de processamento para simular 6 casos rodando em paralelo foi de, aproximadamente, 14 dias.

Os esquemas numéricos adotados para resolver os modelos estão descritos no **Apêndice C4.2**. Mesmo assim, pode-se destacar que foram adotados esquemas eulerianos para as derivadas temporais, tanto para campos vetoriais quanto escalares. Foram adotados esquemas de interpolação linear de Gauss para os operadores gradiente. Foram adotados esquemas em específico para cada operador divergente, por exemplo, para operadores divergente da função indicadora de fase, foi adotado um esquema Gaussiano com limitador de Van Leer entre 0 e 1. Foram operadores esquemas de interpolação linear de Gauss com corretores explícitos não-ortogonais para os operadores laplaciano. Os esquemas de interpolação adotados foram lineares e, finalmente, o gradiente normal às faces das células também foi linear, porém, com corretores explícitos não-ortogonais.

### 3.8 Aquisição de dados e análise estatística

O pós-processamento das simulações foi feito utilizando um *software* de código-aberto, o ParaFOAM. A partir deste programa foi possível, para cada intervalo de tempo cujos resultados foram coletados, construir os campos vetoriais de velocidade, e escalares de pressão relativa, função indicadora de fase e fração molar para cada componente.

Em cada corrida, foram coletados os dados na seção *Outlet* e transformados em um arquivo em formato de planilha separada por vírgulas. Esse arquivo foi, posteriormente, transformado em arquivo de extensão do Microsoft Excel ©, por meio do qual foram calculadas as médias das variáveis registradas, assim como a conversão de óleo.

Os resultados foram verificados por meio de comparação com dados obtidos de simulações numéricas para condições de entrada iguais da produção de biodiesel a partir de óleo de girassol com catalisador alcalino, como no trabalho desenvolvido por Santana et al. (2017). Também foi feita a comparação dos resultados de simulação para algumas corridas com dados experimentais obtidos naquele trabalho para condições operacionais iguais.

Os dados de conversão de óleo foram analisados usando o STATISTICA® 7. No *software* foi feito um teste de análise de variância para verificar se, para a faixa de variáveis independentes avaliado é possível ajustar um modelo de regressão polinomial de grau baixo para a resposta conversão percentual de óleo. Neste trabalho, foi avaliada a regressão de um polinômio quadrático, para um nível de confiança de 95%. Após isto, foram ajustadas superfícies de resposta em função dos fatores independentes entre si.

## 4. Resultados e discussão

### 4.1 Testes de malha

Os testes de convergência de malha levaram à determinação do índice de convergência de malha para as malhas mais refinadas entre as testadas dos micro reatores MCO e MSE, como apresentado na Tabela 5. As malhas testadas apresentaram um volume médio de célula de  $4,78 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$  (mais grosseira),  $1,76 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$ , e  $5,98 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$  (mais refinada).

Tabela 5. Índice de convergência de malha para os micro reatores testados.

Geometria	Condição	Índice de convergência de malha (%)
MCO	Mistura sem reação	1,212
MSE	Mistura sem reação	0,736
	Reação	1,310

Aplicando este método, os resultados obtidos mostram que o índice de convergência da malha para a malha mais fina do micro reator MSE foi de 0,736% e, no micro reator MCO, foi de 1,212%. A diferença observada deste índice entre o MCO e o MSE se deve, como é esperado, à adequação dos elementos à geometria do micro reator. No MSE, os elementos utilizados para compor a malha foram hexaedros que, por sua vez, se ajustam bem à geometria do micro reator que, pode se dizer, é composta unicamente de seções retangulares. E, como também é corroborado por Ferziger; Perić (2002), quanto mais adequados os elementos da malha forem à geometria, melhor será a precisão das simulações.

Isto não acontece no MCO, em que os elementos utilizados para compor a malha foram prismas cuja base varia em forma e tamanho, mesmo que todos sejam prismas de base retangular. Como se nota na Figura 8, a malha gerada pelo algoritmo NETGEN 2D no SALOME é tal que os polígonos da base destes elementos prismáticos são menores nas regiões mais próximas de superfícies sólidas e tendem a crescer em tamanho até as regiões mais distantes. Esta falta de ajuste, mesmo tendo sido minimizada pela geração de uma submalha na seção de entrada do micro reator, que foi gerada utilizando hexaedros tal qual no MSE, ainda assim apresentou uma incerteza ligeiramente maior que 1%. Ambas as malhas levaram à geração de aproximadamente  $7.10^5$  elementos de volume.

Para o MSE, o teste de convergência de malha foi com reação foi de 1,31%. Apesar deste pequeno desvio em relação ao caso de mistura sem reação, foi decidido proceder os testes com esta malha, levando em conta o menor esforço computacional propiciado com baixa incerteza dos resultados numéricos obtidos. Este desvio observado, é importante destacar, se deve aos termos de reação incluídos nas equações de transporte de espécies.

## 4.2 Simulações de mistura sem reação química

Durante os experimentos, foi observado que, para o índice de mistura, a malha desenvolvida para o MCO apresentou inconsistências que levaram a erros numéricos e consequência divergência durante a evolução da simulação com o tempo. Com isto, nenhum dos resultados de índice de mistura foram obtidos para a malha do micro reator MCO.

Este problema se deveu à adoção de um número de Courant relativamente alto nas simulações,  $Co = 1$ , o que tende a diminuir a convergência dos casos. Uma vez que esta causa só foi bem esclarecida após o término dos experimentos, anteriormente, creditava-se, erroneamente, esta consequência à organização da malha. Foram feitas tentativas de aplicar outros algoritmos de geração de malha para o MCO utilizando o SALOME®. Todavia, foi constatado que não seria possível gerar uma malha para o MCO com menos inconsistências sem ter como contrapartida, um aumento considerável no número de elementos desta malha.

E, uma vez que os *solvers* aplicados nas simulações são de caráter transiente, a fim de avaliar a resposta transitória no micro reator, o tempo de simulação cresce consideravelmente. Tendo em vista que este trabalho teve as simulações conduzidas em uma *workstation*, não houve possibilidade de ampliar, empregando estes *solvers*, o número de elementos da malha do MCO.

Com isto, não foram feitos quaisquer outros testes com esta geometria. Esta decisão foi tomada a partir da avaliação dos resultados obtidos nas pesquisas de Santana et al. (2017, 2018). Eles apontaram que, embora os micro misturadores de elementos circulares apresentem também um alto índice de conversão do óleo na produção do biodiesel, o que indica um alto índice de mistura, estes têm desempenho inferior ao MSE.

Desta maneira, são apresentados, na Tabela 6 os resultados de índice de mistura para o micro reator MSE para cada número de Reynolds em relação ao óleo de girassol. Estes podem também ser melhor visualizados por meio da Figura 14.

Tabela 6. Índice de mistura previsto nas simulações numéricas de mistura.

Número de Reynolds	Índice de mistura
0,01	0,678
0,1	0,688
1	0,730
10	0,922
50	0,991
100	0,999

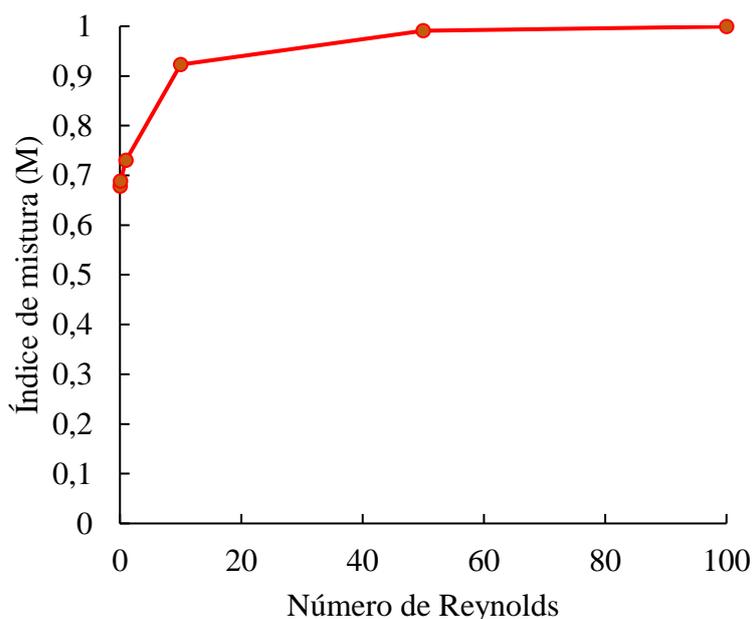


Figura 14. Índice de mistura como função o número de Reynolds no MSE.

Em pesquisas anteriores, Santana et al. (2017) também observaram um aumento do índice de mistura com o número Reynolds, principalmente para  $Re > 10$ . Naquele trabalho, também, o índice de mistura observado chegou a ser de 0,99 para  $Re = 100$ . É importante ressaltar, porém, que diferentemente daquele trabalho, neste, o estudo do índice de mistura foi feito com condições de alimentação semelhantes à síntese de biodiesel, quer dizer, com excesso de etanol. Isto implica em diferentes velocidades de entrada para óleo e etanol, ao invés de velocidades iguais, que é condição frequentemente adotada em estudos de mistura em micro canais. Desta forma, pode-se dizer, uma vez que há excesso de etanol, o índice de mistura, esperava-se, deveria ser maior que em outros estudos. Isto de fato aconteceu e, como aponta a Figura 14, este índice chega a 0,999 com  $Re = 100$ .

Os resultados das simulações de índice de mistura também indicam que a geometria do micro reator MSE favorece a transferência de massa entre as fases.

Acontece, então, com o aumento do número de Reynolds, também o pronunciamento da característica de escoamento propiciada por esta geometria, a mudança de direção do escoamento. Conseqüentemente, isto se traduz em maior contato entre as fases e, com isto taxas maiores de transferência de massa. Na Figura 15 se observa a evolução da fração mássica de óleo no micro reator para o menor e maior número de Reynolds e se evidencia este contraste.

É observado, para  $Re = 100$ , no fim da seção de mistura do micro reator, que a mistura não é aumentada próximo ao último obstáculo, como se vê na Figura 15b. Isto pode ser explicado pela existência de caminhos preferências para o escoamento de óleo nesta geometria. Com isto, o óleo tende a escoar por entre esses caminhos e, naquela seção, que além disso, é uma zona morta do reator, a mistura é pouco efetiva além de, notadamente, se observar que o escoamento, ali, não é plenamente desenvolvido.

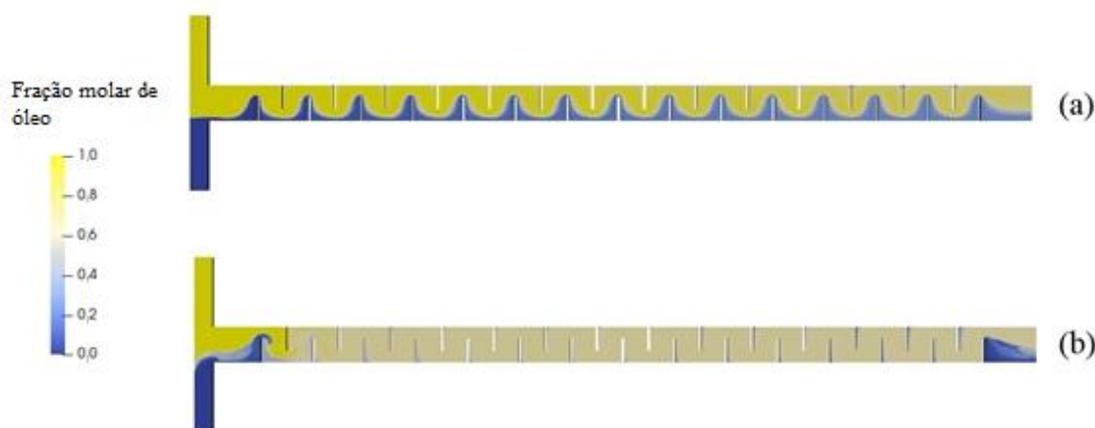


Figura 15. Frações molares de óleo em um micro reator MSE a: (a)  $Re = 0,01$ ; (b)  $Re = 100$ .

Em relação à captura da interface pela função indicadora de base, os resultados de mistura também apontaram que o modelo numérico proposto foi eficaz na captura da interface etanol-óleo para números de Reynolds menores. Na Figura 16 é apresentada uma imagem da captura da interface etanol-óleo que, é importante mencionar, é corroborada pelos resultados de captura de imagem experimentais deste processo desenvolvidos por Santana et al. (2017), apresentadas na Figura 17. Pode-se afirmar, com isto, que o modelo numérico proposto neste trabalho representa bem, pelo menos do ponto de vista qualitativo, o escoamento bifásico a baixos números de  $Re$ . Mesmo a presença de bolhas de etanol nos cantos superiores da geometria do micro reator foi capturada nos resultados numéricos, apesar de este efeito ter sido minimizado nos experimentos pelo fato de alimentação de etanol e óleo ter sido simultânea no microdispositivo.

De fato, estas regiões em azul na Figura 16 se devem, portanto, à condição inicial adotada. Uma vez que o micro reator foi preenchido com etanol no instante inicial e, nestas regiões, as velocidades são muito menores em comparação com outras regiões do domínio de escoamento, a mistura é retardada a baixos  $Re$ , ocorrendo praticamente por difusão somente. Com isto, mesmo em um estado pseudo-estacionário, estas regiões preenchidas com etanol persistem. Além disto, sobre a região azul observada após o último obstáculo do micro reator a  $Re = 100$  também pode-se dizer que se deve a um efeito de inicialização. Esta região, por ser muito próxima da saída faz com que o escoamento não seja desenvolvido ali, o que prejudica a eficiência da mistura nesta área, em específico.

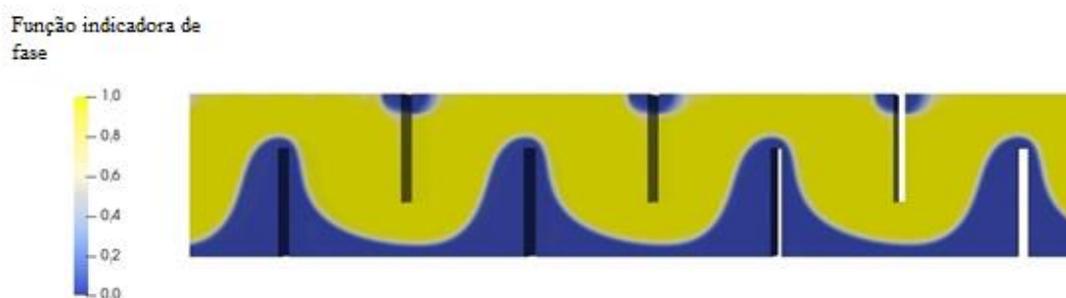


Figura 16. Função indicadora de fase no micro reator MSE para  $Re = 0,1$ .

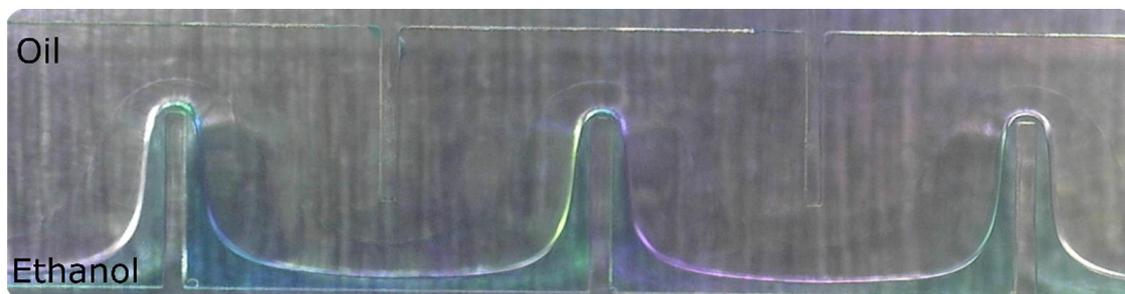


Figura 17. Captura de imagens do escoamento através de um micro reator MSE em que a fase álcool é evidenciada por um corante. Fonte: Santana et al. (2017).

As simulações de índice de mistura também permitiram visualizar, por meio do campo vetorial de velocidades um motivo mais compreensível para o aumento deste parâmetro com o número de Reynolds. A partir dos resultados, pode-se dizer que o índice de mistura  $M$  tende a aumentar com  $Re$ , principalmente, devido à formação e vórtices no domínio de escoamento.

Acontece que, quanto maior o número de Reynolds, a presença dos obstáculos propicia ainda mais a mudança de direção do fluido através dos canais. Isto, por sua vez, induz a geração de vórtices no MSE. A Figura 18 representa comparativamente como, com o aumento da velocidade de escoamento, a tendência à formação de vórtices é maior.

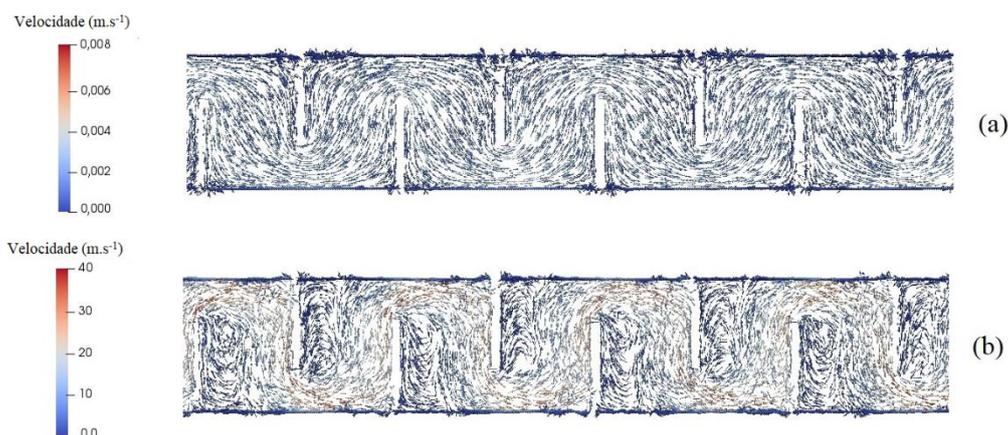


Figura 18. Campos vetoriais de velocidade previstos no MSE nos testes de mistura para  $Re$ : (a) 0,01; (b) 100.

A presença destes vórtices também foi observada por outros pesquisadores que utilizaram micro reatores estruturados e avaliaram o comportamento fluidodinâmico nestes dispositivos. Alguns destes trabalhos foram desenvolvidos, por exemplo, por Fang et al. (2012) e Alam; Kim (2012), que reportaram a formação de vórtices como um fator de aumento do índice de mistura em micro misturadores com obstáculos dispostos ao longo do micro canal. É importante ressaltar, porém, que este efeito é muito mais observável em simulações que em experimentos, em si. Se por um lado, a mistura é altamente favorecida pela geração destes vórtices a altos  $Re$ , por outro lado, a queda de pressão aumenta de forma dramática nestas situações, como se pode observar na Figura 19. Destaque-se que os resultados de queda de pressão obtidos para os casos do planejamento experimental com reação química foram de em torno de 32 kPa.

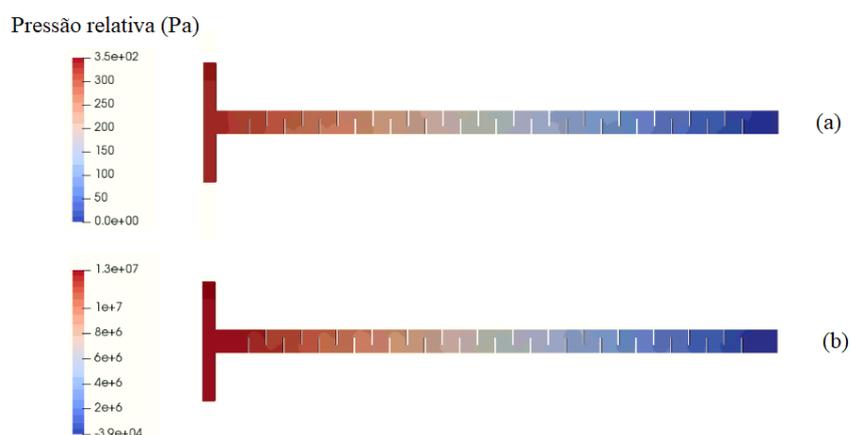


Figura 19. Campo de pressão manométrica previsto no MSE nos testes de mistura para  $Re$ : (a) 0,01; (b) 100.

### 4.3 Simulações da síntese de biodiesel

Foram coletados os dados obtidos da simulação para a seção *Outlet*, de saída do micro reator, para todas as corridas do delineamento experimental. O detalhamento dos dados médios para cada variável de saída é dado no Apêndice D. Aqui, todavia, são apresentados os dados computados para conversão de óleo, variável referida como OC(%) para cada corrida na Tabela 7.

Tabela 7. Conversão de óleo (%) prevista nas simulações numéricas da síntese de biodiesel.

Corrida	Temperatura (°C)	Razão molar etanol/óleo	Concentração mássica de catalisador (%)	Conversão de óleo (%)
1		6	0,75	73,13
2	25	9	1,25	91,51
<b>3</b>		<b>12</b>	1,00	<b>72,56</b>
4		6	0,75	92,45
<b>5</b>	50	<b>9</b>	1,25	<b>97,25</b>
6		12	1,00	73,61
7	75	6	0,75	85,96
8		9	1,25	92,31
9		12	1,00	84,29

Como se pode observar a partir da Tabela 7, a maior conversão de óleo e, portanto, maior rendimento na produção de biodiesel foi obtida para a corrida 5 (50°C; concentração mássica de catalisador de 1,00%; razão molar etanol/óleo de 9:1). Por outro lado, a menor conversão de óleo foi observada para a corrida 3 (25°C; concentração mássica de catalisador de 1,00%; razão molar etanol/óleo de 12:1).

As condições operacionais que levaram à maior conversão de óleo na reação estão alinhadas com os resultados obtidos experimentalmente por Santana et al. (2017), que observaram maior conversão de óleo no MSE sob as mesmas condições operacionais, em uma medida de 99,53% de FAEE (%), em cromatografia gasosa. FAEE (%) equivale a uma medida de área referente aos etil ésteres do biodiesel, na curva cromatográfica de uma amostra coletada à saída do micro reator.

É possível visualizar o contraste entre os resultados obtidos para a corrida que resultou em melhor conversão, e a corrida de menor conversão, para a fração molar de biodiesel na Figura 20

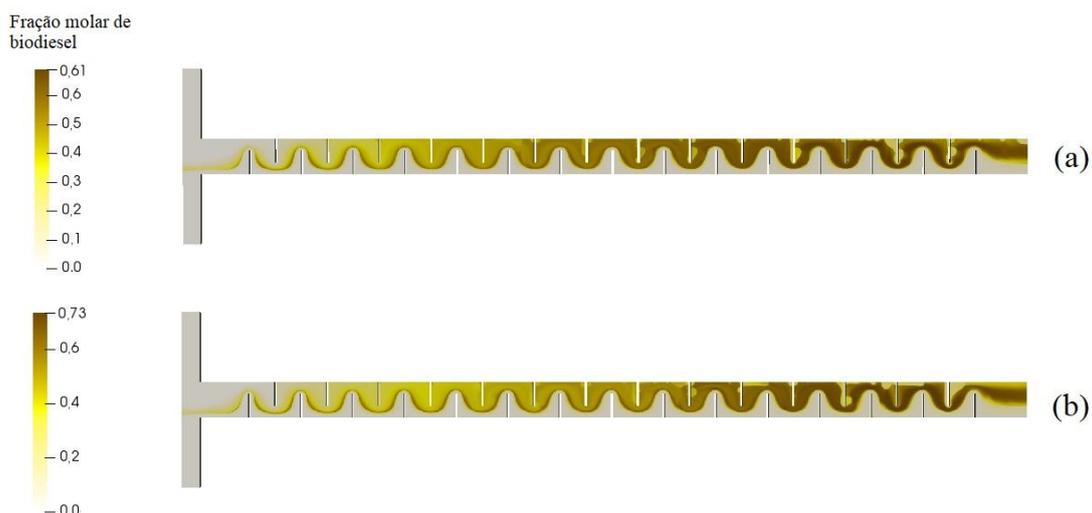


Figura 20. Fração molar de biodiesel prevista a: (a) 25°C; concentração mássica de catalisador de 1,00%; razão molar etanol/óleo de 12:1; (b) 50°C; concentração mássica de catalisador de 1,00%; razão molar etanol/óleo de 9:1.

Os resultados obtidos para as simulações da síntese de biodiesel nos microreatores estão em concordância com os resultados obtidos por outros pesquisadores para o óleo de girassol, como Veličković et al. (2013) e Shrimal et al. (2018), que também observaram, a princípio uma correlação positiva entre a temperatura e a conversão da reação. Isto levou, como se pôde notar, a um aumento da conversão de óleo a 50°C em relação a 25°C, o que pode ser explicado, principalmente, pelo caráter endotérmico da transesterificação de triglicerídeos. Outros fatores que tornam a temperatura um fator positivamente influente na conversão de óleo, segundo Aghel et al. (2014) são o aumento da miscibilidade entre etanol e óleo, observado experimentalmente, e, com isto, o consequente aumento da transferência de massa entre as fases, propiciando a reação.

Todavia, quando se comparam os dados de conversão de óleo com as configurações do processo na corrida 9, se nota que a constante cinética da reação no sentido inverso é significativamente alta. Isto explica porque, apesar de nesta corrida se ter uma temperatura (75°C) ainda maior que a da corrida 5, não há aumento na conversão da reação.

Outro aspecto importante que foi observado nos resultados das simulações que pode explicar porque, em determinadas condições, há uma conversão de óleo menor, é a descontinuidade que se nota na fração molar de biodiesel no domínio computacional. Esta característica está bem evidente na Figura 20, principalmente nos cantos da geometria. Este comportamento pode ser explicado pela existência de zonas mortas no micro reator. Estas zonas são bem mais visíveis a altos números de Reynolds, como se observa na

Figura 20b em que, justamente nas regiões dos cantos do micro reator a velocidade de escoamento é significativamente menor. Na síntese de biodiesel em micro canais, se nota, então, que estas zonas mortas são justamente as regiões em que se notam discontinuidades na fração molar de biodiesel. Estas discontinuidades são causadas pela formação e consequente estagnação do glicerol nestas regiões. Afinal, leve-se em conta a Tabela 3 que mostra que, dentre os fluidos presentes no meio, o glicerol é aquele que tem viscosidade muito maior que os demais. Esta hipótese é corroborada por outros dados, como os de campo escalar de fração molar de glicerol e campo escalar de viscosidade cinemática efetiva. Como se nota na Figura 21, é justamente nestas regiões em que a fração molar de glicerol é maior em relação às demais no micro reator.

Quanto à aglomeração de glicerol nestas zonas mortas do reator esta, pode-se dizer, deve-se às hipóteses assumidas no modelo proposto. Como descrito na modelagem matemática, admitiu-se que o coeficiente de difusão do glicerol, pelo menos para a fase álcool, é dependente da viscosidade e da concentração. Com isto, o aumento da concentração de glicerol nestas regiões leva à diminuição da difusividade e, consequentemente, estagnação dos componentes desta espécie, já que são transportados a razões cada vez mais lentas.

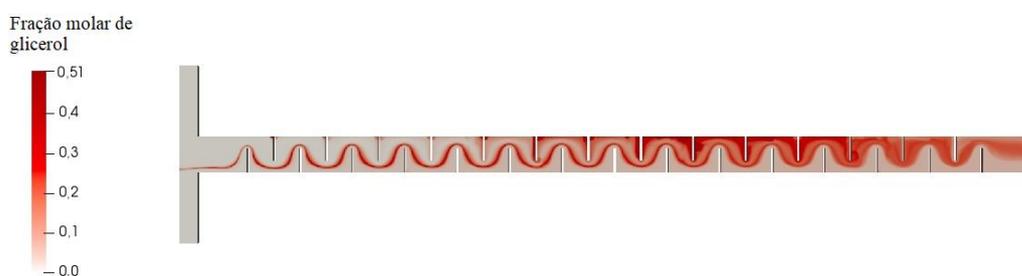


Figura 21. Fração de glicerol prevista (50°C; concentração mássica de catalisador de 1,00% e razão molar etanol/óleo de 9:1).

Outra maneira de observar o porquê deste comportamento descontínuo para o campo de fração molar de biodiesel é por meio das capturas dos campos por instante de tempo, o que é apresentado na Figura 22.

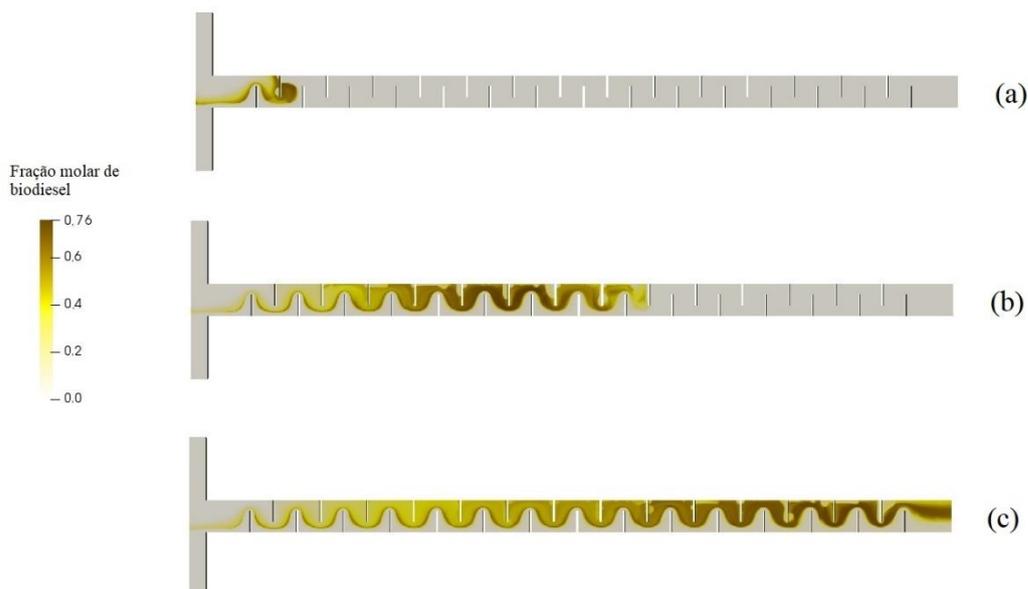


Figura 22. Evolução do campo de fração molar no micro reator MSE previsto para previsto ( $50^{\circ}\text{C}$ ; concentração mássica de catalisador de 1,00% e razão molar etanol/óleo de 9:1) no instante de tempo  $t$ : (a) 3,0 s; (b) 9,0 s; (c) 18,0 s.

Como se pode observar pela Figura 22, os resultados da simulação mostram que, à medida que o óleo de girassol entra no micro reator que foi previamente preenchido completamente com etanol, já acontece a reação de produção de biodiesel. Este produto então, é transportado por um mecanismo de advecção de Taylor ao longo do micro reator à medida em que vai sendo formado o escoamento em paralelo, com distinção da interface visível até mesmo nesta variável.

As discontinuidades no campo de fração molar de óleo vão então sendo formados à medida que o coproduto, glicerol, produzido vai sendo transportado, alocado e então, aglomerado, justamente nas zonas mortas do micro reator. Isto é observado já na parte transitória do processo, em  $t = 9,0$  s, como se observa na Figura 16b.

#### 4.4 Análise dos resultados pela metodologia de superfície de resposta

Os resultados obtidos para a conversão de óleo (%) foram, então, analisados pela metodologia de superfície de resposta com o auxílio do *software* STATISTICA®. Primeiramente, foi desenvolvido um teste de análise de variância (ANOVA), a fim de determinar o nível de ajuste de um modelo de regressão quadrático. Neste modelo, a variável dependente, isto é, a resposta do processo foi a conversão de óleo (%), e as

variáveis independentes consideradas foram: temperatura, concentração mássica de catalisador e razão molar etanol/óleo. A Tabela ANOVA obtida, levando em conta um índice de confiança de 95% é apresentada como na Tabela 8.

Tabela 8. Tabela ANOVA considerando um modelo de regressão quadrático para a conversão de óleo (%)

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fator estatístico F	p-valor
<b>Temperatura (Linear)</b>	<b>107,2474</b>	<b>1</b>	<b>107,2474</b>	<b>32,8355</b>	<b>0,029131</b>
Temperatura (Quadrático)	40,1169	1	40,1169	12,2824	0,072655
<b>Razão molar Et/TG (Linear)</b>	<b>74,0576</b>	<b>1</b>	<b>74,0576</b>	<b>22,6739</b>	<b>0,041385</b>
<b>Razão molar Et/TG (Quadrático)</b>	<b>357,0282</b>	<b>1</b>	<b>357,0282</b>	<b>109,3100</b>	<b>0,009025</b>
<b>Concentração de catalisador (Linear)</b>	<b>142,0337</b>	<b>1</b>	<b>142,0337</b>	<b>43,4859</b>	<b>0,022232</b>
Concentração de catalisador (Quadrático)	0,9952	1	0,9952	0,3047	0,636393
Erro	6,5324	2	3,2662		
Soma dos quadrados total	728,0114	8			

Os dados da tabela ANOVA permitem determinar quais são os fatores que de fato influenciam na conversão de óleo, segundo o modelo de regressão ajustado. Uma forma de se verificar isto é por meio do p-valor. Uma vez que o índice de confiança adotado foi de 95%, então, se o p-valor for inferior a 0,05, isto significa que o fator independente tem significância estatística sobre o fator dependente.

Como se pode observar, pela tabela, quase todos os fatores independentes foram estatisticamente significantes. O que era esperado, afinal, se conhecia o processo e o modelo matemático proposto levou em conta a influência destes fatores sobre a resposta conversão de óleo.

O que chama a atenção, todavia, é o fato de que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi tal que  $R^2 = 0,99103$ . Isto é, o modelo de regressão ajustado apresentou um alto nível de ajuste entre os valores preditos deste modelo e os valores observados, coletados das simulações. Isto pode ser melhor visualizado por meio do gráfico que relaciona estes valores, apresentado na Figura 23.

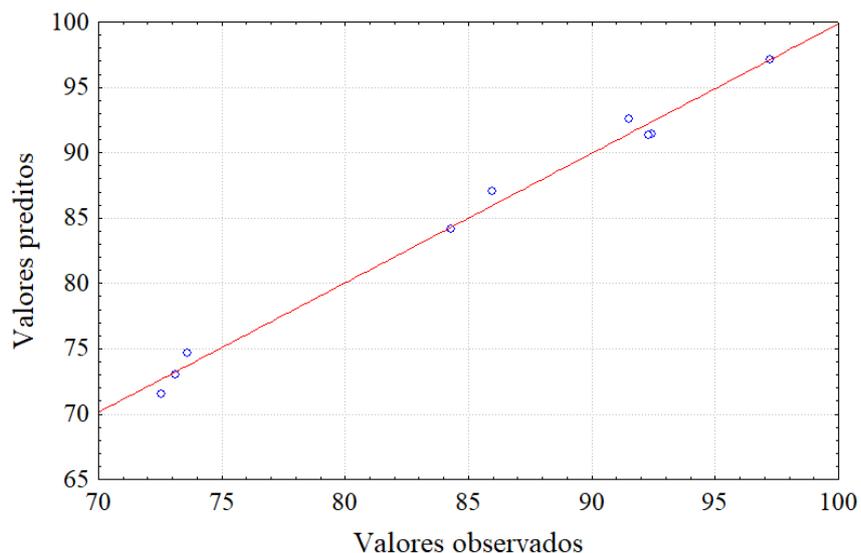


Figura 23. Valores preditos x valores observados para o modelo de regressão ajustado aos resultados de conversão de óleo (%) obtidos nas simulações.

Como se pode notar, os pontos, que representam os valores observados têm um baixo nível de dispersão em relação tanto à tendência quanto à posição da reta que representa os valores preditos. A partir disto, os dados preditos de conversão de óleo (%) foram utilizados para ajustar uma superfície de resposta com o objetivo de verificar como esta variável independente varia de acordo com os fatores independentes analisados.

São apresentadas três superfícies de resposta nas Figuras 24-26. Como se nota, ao se estabelecer a razão molar etanol/óleo constante em 9:1, no modelo proposto neste estudo, a conversão de óleo tende a crescer com a concentração mássica do catalisador, atingindo um máximo para temperatura em torno de 50°C.

Como já mencionado anteriormente, este resultado é corroborado por dados experimentais para os mesmos fluidos sob as mesmas condições por Santana et al. (2017). Todavia, ao contrário dos resultados obtidos em outras pesquisas, a conversão de óleo permanece em tendência de crescimento com a concentração mássica de catalisador, apesar das conclusões de Mansourpoor; Shariati (2012). Estes pesquisadores reportaram em suas pesquisas que a transesterificação de óleos vegetais tende a atingir uma máxima conversão de óleo a uma concentração específica, que é na região de ótimo e, a partir daí, tende a decair continuamente.

O comportamento observado experimentalmente se deve à ocorrência de reações paralelas que consomem os ácidos carboxílicos livres presentes no óleo. A principal destas reações é a saponificação, em que o catalisador alcalino da reação de produção do biodiesel é consumido e, conseqüentemente, a conversão de óleo é reduzida.

Uma vez que no modelo proposto nesta pesquisa, foi desprezada a existência destas reações paralelas, a conversão de óleo observada nas simulações continua tendendo a crescer com a concentração do catalisador, em dissonância com o observado nos experimentos em trabalhos anteriores.

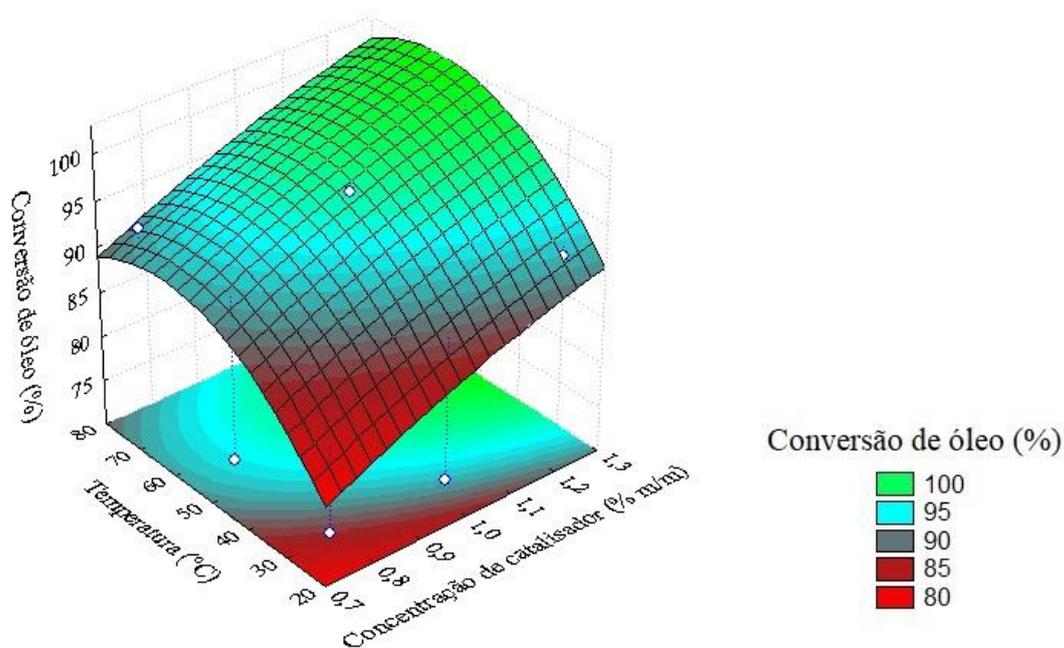


Figura 24. Conversão de óleo (%) predita em função da concentração mássica de catalisador e temperatura a razão molar de etanol/óleo de 9:1.

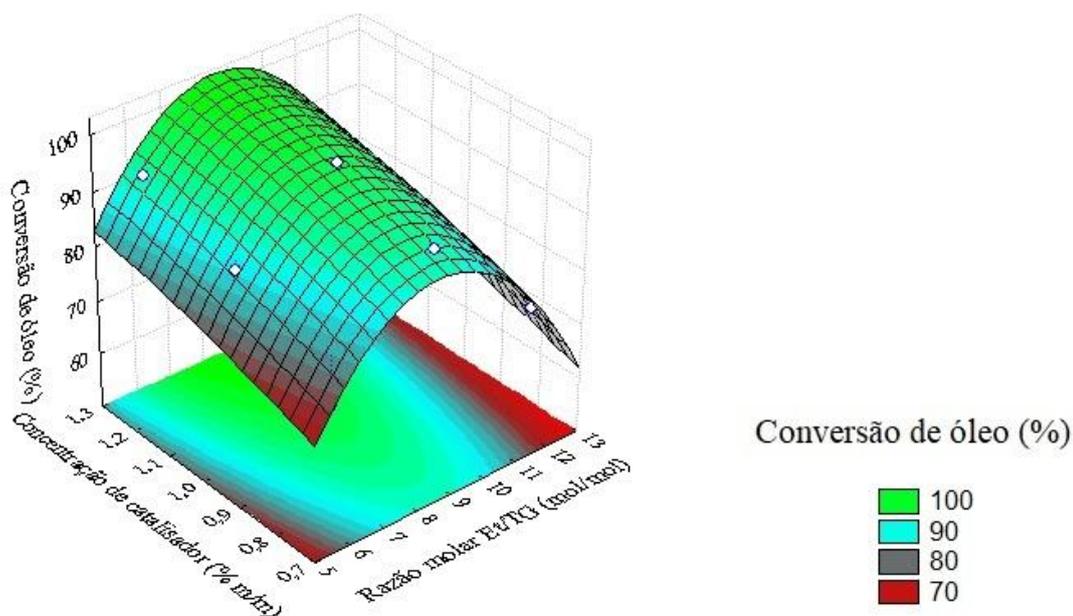


Figura 25. Conversão de óleo (%) predita em função da concentração mássica de catalisador e razão molar etanol/óleo à temperatura de 50°C.

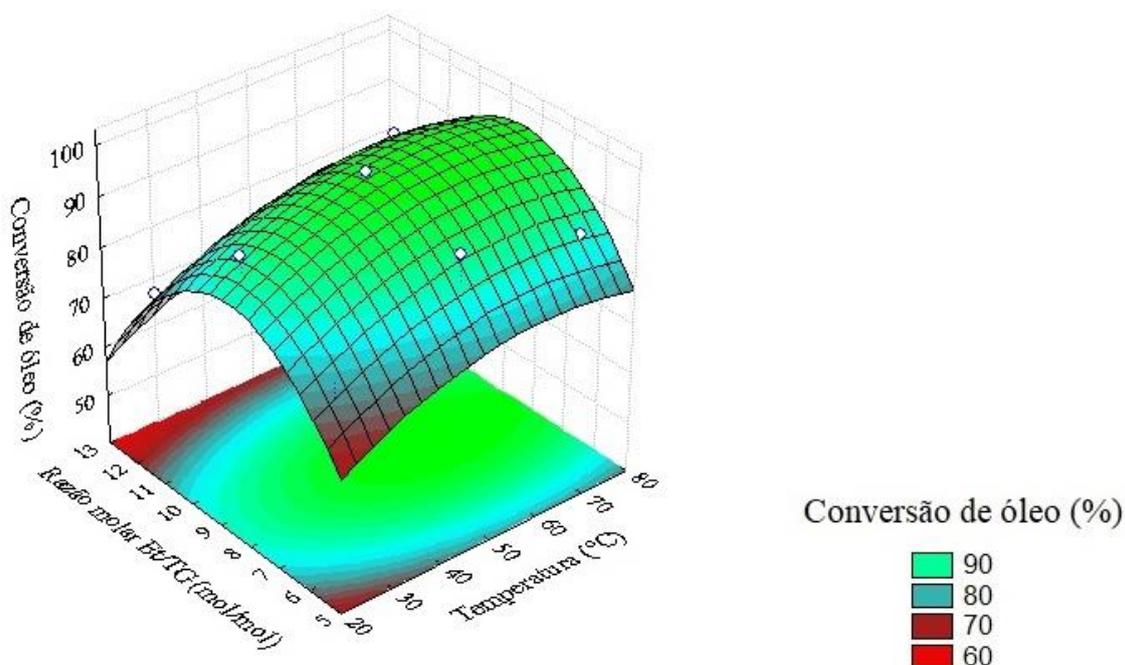


Figura 26. Conversão de óleo (%) predita em função da razão molar etanol/óleo e temperatura à concentração mássica de catalisador de 1%.

Por outro lado, quando a temperatura é fixada em 50°C (Figura 24), o que se observa é que a conversão de óleo deve atingir a região de ótimo em torno de uma razão molar etanol/óleo de aproximadamente 9:1. Os resultados obtidos por Santana et al. (2017) corroboram isto. Em sua pesquisa, os pesquisadores observaram que a FAEE (%) tende a crescer até a razão molar de 9:1 e então diminuem. Naquele trabalho, a FAEE (%) na razão de 9:1 foi medida em 99,53%. A partir daí, ocorre uma diminuição de modo que a menor FAEE(%) medida após este ponto foi de 98,89% para razão molar de 12:1;

Por fim, admitindo que a concentração mássica de catalisador é fixada em 1,00%, se pode observar uma região de ótima conversão de óleo (%) para razão molar etanol/óleo de 9:1 e 50°C, o que também é corroborado por dados experimentais de trabalhos anteriores. Tanto o trabalho numérico e experimental de Santana et al. (2017) quanto o trabalho experimental de aplicação da metodologia de superfície de resposta de Shrimal et al. (2018), que identificaram regiões de conversão ótima próximas a estas condições operacionais.

## 5. Conclusões

A partir deste trabalho foi possível estudar o desenvolvimento de um modelo físico e numérico baseado no modelo VOF para a síntese de biodiesel em micro reatores com elementos estáticos. O modelo físico e numérico estudado foi implementado no OpenFOAM e se observou uma relativa flexibilidade deste *software* para implementação usando a modificação de *solvers*, o que abre oportunidade para utilização do OpenFOAM em outros problemas que demandem análise ainda mais apurada do processo.

Os resultados mostraram que, apesar de o procedimento de determinação da convergência de malha ser um método eficiente para estimar o erro numérico associado à discretização, não garante que as simulações numéricas apresentarão convergência. Foi o que ocorreu para o caso do micro reator MCO, para o qual, apesar de o procedimento ter retornado um erro relativamente baixo e próximo ao do MSE, não houve convergência mesmo nas simulações de mistura, pois a configuração da simulação, neste caso, o número de Courant, ocasional tal efeito.

Os resultados de simulação para o caso de mistura entre os fluidos mostraram que, a números de Reynolds maiores que 10, mesmo a razões de alimentação diferentes, em que o etanol é carregado em excesso no micro reator, os índices de mistura obtidos ainda são significativamente altos. O maior índice de mistura obtido foi de 0,865 para  $Re = 100$ .

A partir disto, pode-se afirmar que os micro reatores com elementos estáticos são muito eficientes, de fato, em propiciar um alto nível de contato entre as fases, e com isto, são recomendados para processos limitados pela transferência de massa, como o caso de escoamentos bifásicos. Isto é, são micro reatores mais adequados para condução da síntese de biodiesel por transesterificação levando em conta este aspecto, o da transferência de massa.

As simulações numéricas do caso de mistura executadas por meio do *solver* desenvolvido *biodieselMixtureFoam* também mostraram que o modelo proposto é eficaz em rastrear a interface no escoamento bifásico, pelo menos a números de Reynolds relativamente baixos.

Também pode-se concluir que os micro reatores com elementos estáticos são eficientes em propiciar o contato entre fases devido á formação de vórtices em determinadas regiões do domínio de escoamento, como foi observado para o MSE. Todavia, se por um lado, a mistura é propiciada pela formação destes vórtices decorrentes

da mudança de direção do escoamento devido aos obstáculos, por outro lado, estes mesmos obstáculos levam à formação de zonas mortas no micro reator.

As simulações numéricas da síntese de biodiesel por meio do *solver* desenvolvido *biodieselFoam* permitiram concluir que a existência destas zonas mortas leva à agregação de glicerol nestas regiões do micro reator o que pode, em algum nível, diminuir a conversão do óleo.

Os resultados numéricos apontaram para a maior conversão de óleo em 97,25%, a 50°C, razão molar etanol/óleo de 9:1 e concentração mássica de catalisador de 1,0%. Os dados para este ponto convergem com os resultados experimentais de trabalhos progressos para síntese de biodiesel a partir de óleo de girassol e etanol com catalisador alcalino.

A partir dos dados numéricos obtidos a partir de um delineamento experimental, foi possível, utilizando o STATISTICA® ajustar um modelo de regressão a fim de avaliar o comportamento da conversão de óleo como função dos fatores independentes temperatura (25°C - 75°C), razão molar etanol/óleo (6:1 - 9:1) e concentração mássica de catalisador (0,75% - 1,25%).

O modelo de regressão ajustado apresentou alto nível de correlação entre os dados preditos pelo modelo e os dados observados a partir das simulações numéricas, com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,99$ . Isto permitiu ajustar superfícies de resposta com o modelo de regressão que ajudaram a concluir o quanto o modelo concorda com as observações experimentais de trabalhos anteriores quanto a tendências das variáveis.

As superfícies de resposta ajudaram e visualizar que, pelo menos, para a razão molar etanol/óleo e temperatura, o modelo físico e numérico aplicado neste trabalho apresentou concordância, quanto à tendência, com os dados experimentais. Em relação à concentração de catalisador todavia, se observou uma tendência de crescimento da conversão de óleo com o aumento desta concentração, o que não se observa experimentalmente devido à ocorrência de reações paralelas, que não foram consideradas no modelo aplicado neste trabalho.

Ainda assim, em relação às demais variáveis, o modelo proposto apresentou concordância com os resultados obtidos em trabalhos experimentais progressos, embora careça de validação.

## **5.1 Sugestões para trabalhos futuros**

É sugerido que futuros trabalhos nesta área se concentrem sobre a validação do modelo físico e numérico aqui proposto utilizando técnicas e captura de imagem sobre o escoamento dos fluidos nos micro canais. Além disso, sugere-se que sejam avaliados, tanto em simulação, quanto em experimentos, o comportamento da conversão de óleo, em pontos mais diversos de configuração operacional. Também fica sugerida uma modificação no modelo que leve em conta a ocorrência de reações paralelas durante o processo, pelo menos a saponificação de ácidos carboxílicos livres presentes no óleo.

## 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. Pergamon. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890414004208>>. Acesso em: 1/10/2018.

ALAM, A.; KIM, K. Y. Analysis of mixing in a curved microchannel with rectangular grooves. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 708–716, 2012. Elsevier.

ANSARI, M. A.; KIM, K.-Y. A numerical study of mixing in a microchannel with circular mixing chambers. **AIChE Journal**, v. 55, n. 9, p. 2217–2225, 2009. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.11833>>. Acesso em: 14/2/2020.

BENETI, S. C.; PRIAMO, W. L.; LANZA, M.; et al. Determination of liquid-liquid equilibrium data for biodiesel containing ternary systems using near infrared technique. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 1, p. 23–31, 2013.

BRACKBILL, J. U.; KOTHE, D. B.; ZEMACH, C. A continuum method for modeling surface tension. **Journal of Computational Physics**, v. 100, n. 2, p. 335–354, 1992. Academic Press.

BUDDENBERG, J. W.; WILKE, C. R. Calculation of Gas Mixture Viscosities. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 41, n. 7, p. 1345–1347, 1949. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50475a011>>. Acesso em: 14/2/2020.

CELIK, I. B.; GHIA, U.; ROACHE, P. J.; et al. Procedure for estimation and reporting of uncertainty due to discretization in CFD applications. **Journal of Fluids Engineering, Transactions of the ASME**, v. 130, n. 7, p. 0780011–0780014, 2008. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection.

CRAPISTE, G. H.; ROTSTEIN, E.; WHITAKER, S. A general closure scheme for the method of volume averaging. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 2, p. 227–235, 1986. Pergamon.

FANG, Y.; YE, Y.; SHEN, R.; et al. Mixing enhancement by simple periodic geometric features in microchannels. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 306–310, 2012. Elsevier.

FERRARESO LONA, L. M. Solving a Partial Differential Equations System. **A Step by Step Approach to the Modeling of Chemical Engineering Processes**. p.145–169, 2018. Cham: Springer International Publishing. Disponível em: <[http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-66047-9\\_7](http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-66047-9_7)>. Acesso em: 23/11/2018.

FERZIGER, J. H.; PERIĆ, M. **Computational Methods for Fluid Dynamics**. Springer Berlin Heidelberg, 2002.

GRAVELEAU, M. **PORE-SCALE SIMULATION OF MASS TRANSFER ACROSS**. Stanford, 2016.

HAROUN, Y.; LEGENDRE, D.; RAYNAL, L. Volume of fluid method for interfacial reactive mass transfer: Application to stable liquid film. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 10, p. 2896–2909, 2010. Pergamon.

HIRT, C. W.; NICHOLS, B. D. **Volume of Fluid (VOF) Method for the Dynamics of Free Boundaries\***. 1981.

KOCKMANN, N.; KIEFER, T.; ENGLER, M.; WOIAS, P. Convective mixing and chemical reactions in microchannels with high flow rates. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 117, n. 2, p. 495–508, 2006. Elsevier.

LAZIZ, M.; ZILATI, K.; SHAARI, K. Modeling, Design and Simulation of Systems. , v. 751, p. 336–344, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-981-10-6463-0>>. .

MANSOURPOOR, M.; SHARIATI, A. Citation: Mansourpoor M, Shariati A (2012) Optimization of Biodiesel Production from Sunflower Oil Using Response Surface Methodology. **J Chem Eng Process Technol**, v. 3, n. 5, p. 141, 2012.

MARJANOVIĆ, A. V.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TODOROVIĆ, Z. B.; LAZIĆ, M. L.; VELJKOVIĆ, V. B. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 665–671, 2010. Elsevier. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236109004384>>. Acesso em: 17/10/2018.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006. Pergamon. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032104001236>>. Acesso em: 16/10/2018.

MONTGOMERY, D. Design and Analysis of Experiments, 5th Edition. , 2001. New York: John Wiley & Sons.

NIEVES-REMACHA, M. J.; YANG, L.; JENSEN, K. F. OpenFOAM Computational Fluid Dynamic Simulations of Two-Phase Flow and Mass Transfer in an Advanced-Flow Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 26, p. 6649–6659, 2015. American Chemical Society. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.5b00480>>. Acesso em: 13/2/2020.

RICHARD, R.; THIEBAUD-ROUX, S.; PRAT, L. Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 258–269, 2013. Pergamon. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250912006094>>. Acesso em: 11/10/2018.

SANAIOTTI, G.; DA SILVA, C. A. S.; PARREIRA, A. G.; et al. Densities, viscosities, interfacial tensions, and liquid-liquid equilibrium data for systems composed of soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water at 298.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 5237–5245, 2010.

SANTANA, H. S.; SILVA, J. L.; TORTOLA, D. S.; TARANTO, O. P. Transesterification of sunflower oil in microchannels with circular obstructions. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 4, p. 852–863, 2018.

SANTANA, H. S.; TORTOLA, D. S.; SILVA, J. L.; TARANTO, O. P. Biodiesel

synthesis in micromixer with static elements. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 28–39, 2017. Pergamon. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890416302187>>. Acesso em: 1/10/2018.

SHRIMAL, P.; SANKLECHA, H.; PATIL, P.; MUJUMDAR, A.; NAIK, J. Biodiesel Production in Tubular Microreactor: Optimization by Response Surface Methodology. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 43, n. 11, p. 6133–6141, 2018. Springer Berlin Heidelberg. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13369-018-3245-8>>. .

THE OPENFOAM FOUNDATION. OpenFOAM | Free CFD Software | The OpenFOAM Foundation. Disponível em: <<https://openfoam.org/>>. Acesso em: 23/11/2018.

VELIČKOVIĆ, A. V.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TODOROVIĆ, Z. B.; VELJKOVIĆ, V. B. Application of the full factorial design to optimization of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel**, v. 104, p. 433–442, 2013. Elsevier.

WANG, X.; HIRANO, H.; XIE, G.; XU, D. VOF Modeling and Analysis of the Segmented Flow in Y-Shaped Microchannels for Microreactor Systems. **Advances in High Energy Physics**, v. 2013, p. 1–6, 2013. Hindawi. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/ahep/2013/732682/>>. Acesso em: 18/10/2018.

YANG, L.; NIEVES-REMACHA, M. J.; JENSEN, K. F. Simulations and analysis of multiphase transport and reaction in segmented flow microreactors. **Chemical Engineering Science**, v. 169, p. 106–116, 2017. Pergamon. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250916306558>>. Acesso em: 22/10/2018.

ZALESK, S. T. Fully multidimensional flux-corrected transport algorithms for fluids. **Journal of Computational Physics**, v. 31, n. 3, p. 335–362, 1979. Academic Press. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021999179900512>>. Acesso em: 23/11/2018.

## APÊNDICE A – Detalhamento do modelo numérico

### A.1 Descrição das equações pelo modelo VOF

O modelo VOF consiste basicamente em criar um modelo que utiliza variáveis globais, definidas no centro de cada célula, que são estendidas para todo o domínio de escoamento. Com isto, ao invés de se resolver equações de conservação para cada fase, são resolvidas equações de conservação globais para todo o domínio de escoamento. Com isto, para aplicar o modelo VOF é necessário tomar a média da equação do modelo físico sobre cada célula que compõem uma malha tridimensional. Com isto, para uma fase  $i$ , pode-se descrever uma variável de campo escalar – por exemplo, pressão ou concentração de espécies –, como  $e_i$ , e uma variável de campo vetorial – por exemplo, velocidade – como  $w_i$ .

$$\overline{\nabla e_i} = \nabla \bar{e}_i + \frac{1}{V} \int_{A_{ij}} e_i \mathbf{n}_{ij} dA \quad (\text{A1})$$

$$\overline{\nabla \cdot w_i} = \nabla \bar{w}_i + \frac{1}{V} \int_{A_{ij}} w_i \mathbf{n}_{ij} dA \quad (\text{A2})$$

em que  $V$  é o volume da célula,  $A_{ij}$  é a área de cada célula e é o  $\mathbf{n}_{ij}$  vetor normal.

Em relação á derivada de uma variável de campo escalar, pode ser descrita como:

$$\frac{\partial \bar{e}_i}{\partial t} = \frac{\partial \bar{e}_i}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_{ij}} e_i \mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{w} dA \quad (\text{A3})$$

Leve-se em conta, na descrição do modelo numérico que a variável  $w$  trata-se de um campo vetorial. Todas as demais variáveis vetoriais estão discriminadas em negrito.

### A.2 Equação da conservação de massa no modelo VOF

Uma vez que o escoamento de óleo e etanol num micro reator é um escoamento incompressível, a massa de líquido  $M(t)$  em cada célula pode ser escrita como proporcional ao volume  $V(t)$  de líquido que preenche a célula, como:

$$M(t) = \rho V(t) \quad (\text{A4})$$

Aplicando o operador média à Equação 1 da Seção 2.4.1 que representa o transporte de massa no escoamento, obtém-se, então a seguinte equação, para a fase 1 – óleo –:

$$\overline{\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 u_1)} = \bar{0} = 0 \quad (\text{A5})$$

como este operador média é linear, pode-se então escrever a equação como:

$$\overline{\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 u_1)} = \frac{\partial \bar{\rho}_1}{\partial t} + \overline{\nabla \cdot (\rho_1 u_1)} \quad (\text{A6})$$

Considerando as Equações A2 e A3, a Equação A6 pode ser reescrita como:

$$\overline{\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 u_1)} = \frac{\partial \bar{\rho}_1}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_{12}} \rho_1 \mathbf{n}_{12} \cdot w dA + \overline{\nabla \cdot (\rho_1 u_1)} + \frac{1}{V} \int_{A_{12}} \rho_1 \mathbf{n}_{12} u_1 dA \quad (\text{A7})$$

que pode ser simplificada na Equação A9, considerando a simplificação de variáveis feita na Equação A8:

$$\bar{\rho}_1 = \frac{1}{V} \int_{A_{12}} \rho_1 dA = \frac{V_1}{V} \frac{1}{V_1} \int_{A_{12}} \rho_1 dA = \alpha \rho_1^{-1} = \alpha \rho_1 \quad (\text{A8})$$

$$\overline{\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 u_1)} = \bar{\rho}_1 \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \overline{\nabla \cdot (\rho_1 u_1)} + \frac{1}{V} \int_{A_{12}} \rho_1 \mathbf{n}_{12} (\bar{u}_1 - w) dA \quad (\text{A9})$$

Desta maneira, obtém-se, analogamente, para fase 2 – álcool – considerando para o vetor normal que  $\mathbf{n}_{12} = -\mathbf{n}_{21}$ :

$$\overline{\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_2 u_2)} = 0 = \bar{\rho}_2 \frac{\partial (1-\alpha)}{\partial t} + \overline{\nabla \cdot (\rho_2 u_2)} - \frac{1}{V} \int_{A_{12}} \rho_2 \mathbf{n}_{12} (\bar{u}_2 - w) dA \quad (\text{A10})$$

Em relação à interface, a condição de contorno que pode ser estabelecida é de que o fluxo de massa de uma fase à outra é igual ao oposto do fluxo de massa no sentido inverso, como  $\dot{m}_{12} = -\dot{m}_{21}$ . Estes fluxos de massa são calculados como:

$$\dot{m}_{21} = \frac{1}{V} \int_{A_{12}} \rho_1 \mathbf{n}_{12} (\bar{u}_1 - w) dA \quad (\text{A11})$$

$$\dot{m}_{12} = \frac{1}{V} \int_{A_{12}} \rho_2 \mathbf{n}_{21} (\bar{u}_2 - w) dA \quad (\text{A12})$$

No caso da síntese de biodiesel em micro reatores, em que óleo e etanol escoam de tal forma que consideramos, como hipótese simplificadora, que o etanol é o componente miscível, consideramos o fluxo de massa  $\dot{m} = \dot{m}_{21}$ . Substituindo a Equação A11 na Equação A9, a Equação A12 na Equação A10 e considerando que  $\alpha_1 = \alpha$  e

$\alpha_2 = (1 - \alpha)$ , as equações de conservação de massa para as fases ficam, na verdade, escritas como:

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_1 \bar{u}_1) = \frac{\dot{m}}{\rho_1} \quad (\text{A13})$$

$$\frac{\partial \alpha_2}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_2 \bar{u}_2) = -\frac{\dot{m}}{\rho_2} \quad (\text{A14})$$

Finalmente, levando em conta a definição de função indicadora de fase, considera-se  $\alpha_1 + \alpha_2 = \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} = 1$  e somando-se as Equações A13 a 14, chega-se à

**equação global da conservação de massa no modelo VOF:**

$$\nabla \cdot \bar{u} = \dot{m} \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{A15})$$

### A.3 Equação da função indicadora de fase no modelo VOF

Para a função indicadora de fase, uma série de rearranjos na equação do transporte desta variável pode ser feita para se chegar à equação global. Porém, levando em conta a notação adotada até aqui de que  $\alpha_1 = \alpha$  e  $\alpha_2 = (1 - \alpha)$ . Na Equação A16, o lado esquerdo representa o transporte de  $\alpha$  para a fase 1.

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \bar{u}_1) = \frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \nabla \cdot [\alpha_1 (\alpha_1 + \alpha_2) \bar{u}_1] \quad (\text{A16})$$

Aplicando a propriedade distributiva:

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \bar{u}_1) = \frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_1 \alpha_1 \bar{u}_1) + \nabla \cdot (\alpha_1 \alpha_2 \bar{u}_1) \quad (\text{A17})$$

Incluindo termos à equação, obtém-se:

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \bar{u}_1) = \frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_1 \alpha_1 \bar{u}_1) + \nabla \cdot (\alpha_1 \alpha_2 \bar{u}_1) + [\nabla \cdot (\alpha_1 \alpha_2 \bar{u}_2) - \nabla \cdot (\alpha_1 \alpha_2 \bar{u}_2)] \quad (\text{A18})$$

Sabendo que o divergente é um operador linear, pode-se rearranjar a equação e chegar-se a:

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \bar{u}_1) = \frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \nabla \cdot [\alpha_1 (\alpha_1 \bar{u}_1 + \alpha_2 \bar{u}_2)] + \nabla \cdot [\alpha_1 \alpha_2 (\bar{u}_1 - \bar{u}_2)] \quad (\text{A19})$$

Sabendo que, por propriedade da função indicadora de fase,  $\alpha_1 \bar{u}_1 + \alpha_2 \bar{u}_2 = \bar{u}$ , e considerando o conceito de velocidade relativa à interface  $\bar{u}_r = \bar{u}_1 - \bar{u}_2$ , a equação pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \bar{u}_1) = \frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_1 \bar{u}) + \nabla \cdot (\alpha_1 \alpha_2 \bar{u}_r) \quad (\text{A20})$$

Finalmente, substituindo a Equação A13 na Equação A20, chega-se à **equação global da função indicadora de fase**:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \bar{u}) + \nabla \cdot [\alpha (1 - \alpha) \bar{u}_r] = \frac{\dot{m}}{\rho} \quad (\text{A21})$$

Como descrito na Seção 2.5.5 a velocidade relativa é calculada a partir de relação entre o vetor unitário a uma face, o fluxo através da face e a superfície, como na equação A22. O termo  $C_\alpha$  nesta equação é um fator de compressão da interface, em que se aplica  $C_\alpha = 0$  para o caso de não-compressão da interface e  $C_\alpha > 1$  para compressão ampliada.

$$\bar{u}_{r,f} = \mathbf{n}_f \min \left[ C_\alpha \frac{|\phi|}{|S_f|}, \max \left( \frac{|\phi|}{|S_f|} \right) \right] \quad (\text{A22})$$

#### A.4 Equação da conservação de momento linear no modelo VOF

A equação global da conservação de momento linear pode ser determinada a partir da aplicação do operador média assim como foi feito para a equação da conservação da massa na Seção A.2. Aplicando este operador à Equação 5 expressa na Seção 2.4.2, obtém-se, para a fase 1:

$$\overline{\rho_1 \frac{\partial u_i}{\partial t} + \rho_1 \nabla \cdot (u_i u_i)} = \overline{-\nabla P_i + \nabla \cdot [\mu_i (\nabla u_i + {}^t \nabla u_i)]} \quad (\text{A23})$$

O lado esquerdo da equação pode ter os seus operadores médios calculados assim como foi feito na Seção A.2, e chega-se, para o lado esquerdo, à expressão:

$$\frac{\partial \overline{\rho_1 u_i}}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{\rho_1 u_i u_i}) = \rho_1 \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_2} (w \rho_1 u_i) \cdot \mathbf{n}_{12} dA + \nabla \cdot (\overline{\rho_1 u_i u_i}) + \frac{1}{V} \int_{A_2} (\rho_1 u_i u_i) \cdot \mathbf{n}_{12} dA \quad (\text{A24})$$

Seguindo o mesmo procedimento, porém para o lado direito da equação, obtém-se a expressão:

$$\begin{aligned} & \overline{-\nabla P_i + \nabla \cdot [\mu_i (\nabla u_i + {}^t \nabla u_i)]} = \\ & = -\nabla \bar{P}_1 - \frac{1}{V} \int_{A_2} P_1 \mathbf{n}_{12} \cdot dA + \mu_1 \nabla \cdot \left[ \overline{(\nabla u_1 + {}^t \nabla u_1)} \right] + \frac{1}{V} \int_{A_2} \mu_1 (\nabla u_1 + {}^t \nabla u_1) \cdot \mathbf{n}_{12} dA \end{aligned} \quad (\text{A25})$$

Que pode ser rearranjada para:

$$\begin{aligned} & \overline{-\nabla P_i + \nabla \cdot [\mu_i (\nabla u_i + {}^t \nabla u_i)]} = \\ & = -\nabla \bar{P}_1 + \mu_1 \nabla \cdot [\overline{(\nabla u_1 + {}^t \nabla u_1)}] + \frac{1}{V} \int_{A_{12}} [-IP_1 + \mu_1 (\nabla u_1 + {}^t \nabla u_1)] \cdot \mathbf{n}_{12} \cdot dA \end{aligned} \quad (\text{A26})$$

Com isto, a equação do equilíbrio de momento para a fase 1 é escrita como:

$$\rho_1 \frac{\partial \bar{u}_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \bar{u}_1 \bar{u}_1) = -\nabla \bar{P}_1 + \mu_1 \nabla \cdot [\overline{(\nabla u_1 + {}^t \nabla u_1)}] + \mathbf{F}_{12} \quad (\text{A27})$$

Em que:

$$\mathbf{F}_{12} = \frac{1}{V} \int_{A_{12}} [-\rho_1 (u_1 - w) u_1 - IP_1 + \mu_1 (\nabla u_1 + {}^t \nabla u_1)] \cdot \mathbf{n}_{12} \cdot dA \quad (\text{A28})$$

Que é o termo integral que leva em conta os termos de força que atuam na interface. Para simplificar a equação de equilíbrio de momento, são tomadas, ainda as seguintes aproximações:

$$\overline{\rho u u} \approx \rho_1 \overline{u_1 u_1} + \rho_2 \overline{u_2 u_2} \quad (\text{A29})$$

$$\overline{\rho u} \approx \rho_1 \bar{u}_1 + \rho_2 \bar{u}_2 \quad (\text{A30})$$

$$\overline{\mu_1 (\nabla u_1 + {}^t \nabla u_1)} + \overline{\mu_2 (\nabla u_2 + {}^t \nabla u_2)} \approx \mu (\nabla \bar{u} + {}^t \nabla \bar{u}) \quad (\text{A31})$$

Levando estas aproximações em conta, a Equação A27 pode ser rearranjada e chega-se a:

$$\rho \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (\bar{u} \bar{u}) = -\nabla \bar{P} + \nabla \cdot [\mu (\nabla \bar{u} + {}^t \nabla \bar{u})] + F_{12} + F_{21} \quad (\text{A32})$$

Em que as forças de interface se devem a uma tensão interfacial que pode ser escrita como:

$$\mathbf{F}_c = \frac{1}{V} \int_{A_{12}} \sigma A_{12} \mathbf{n}_{12} \cdot dA \quad (\text{A33})$$

Em que  $\sigma$  é a tensão superficial entre as fases,  $A_{12}$  é a curvatura local à interface e  $\mathbf{n}_{12}$  é o vetor normal à interface. Substituindo a Equação A33 em A32 e rearranjando, finalmente obtém-se a **equação global da conservação de momento linear para um escoamento multifásico no modelo VOF**:

$$\rho \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{u} \nabla \bar{u} \right) = -\nabla P + \nabla \cdot [\mu (\nabla \bar{u} + {}^t \nabla \bar{u})] + \mathbf{F}_c \quad (\text{A34})$$

Em que, normalmente a pressão P é referida como a pressão relativa. Como não se pode calcular uma aproximação para as forças interfaciais, é lançado mão de uma

alternativa que é a aplicação da técnica *Continuum Surface Forces*, como proposta por Brackbill et al. (1992). Por esta aproximação,  $\mathbf{F}_c$  pode ser determinada como na Equação A35.

$$\mathbf{F}_c = \sigma \nabla \cdot \left( \frac{\nabla \alpha}{\|\nabla \alpha\|} \right) \nabla \alpha \quad (\text{A35})$$

### A.5 Equação da concentração para um componente miscível

A aplicação do modelo VOF à equação de transporte de espécies químicas também leva em conta o uso de operadores média sobre a equação que descreve o modelo físico. Todavia, para o caso de um componente miscível entre fases, como é o caso do modelo proposto, em que o etanol é miscível tanto na fase óleo como na fase álcool, assim como o glicerol, também se admite outra consideração.

Leva-se em conta um fluxo de espécies contínuo através da interface, porém, com descontinuidade no perfil de concentração entre as fases. Esta descontinuidade é descrita em relação análoga à lei de Henry. Esta técnica de solução da transferência de espécies no escoamento bifásico utilizando o modelo VOF é conhecida como CST (*Continuum Species Transfer*), como proposta por Haroun et al. (2010).

Aplicando o operador média à Equação 9 da Seção 2.4.3, obtém-se para a concentração do componente miscível, na fase 1:

$$0 = \frac{\partial \overline{C}_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{C}_1 \mathbf{u}_1) - \nabla \cdot (\overline{D}_1 \nabla C_1) \quad (\text{A36})$$

Adotando o mesmo procedimento desenvolvido na Seção A2 para a conservação da massa, chega-se a:

$$0 = \left( \frac{\partial \overline{C}_1}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_{12}} C_1 \mathbf{n}_{12} w dA \right) + \left[ \nabla \cdot (\overline{C}_1 \mathbf{u}_1) + \frac{1}{V} \int_{A_{12}} C_1 \mathbf{u}_1 \mathbf{n}_{12} dA \right] - \left[ \nabla \cdot (\overline{D}_1 \nabla C_1) + \frac{1}{V} \int_{A_{12}} D_1 \nabla C_1 \mathbf{n}_{12} dA \right] \quad (\text{A37})$$

que pode ser rearranjada para:

$$0 = \frac{\partial \overline{C}_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{C}_1 \mathbf{u}_1) - \nabla \cdot (\overline{D}_1 \nabla C_1) + \frac{1}{V} \int_{A_{12}} [C_1 (u_1 - w) - D_1 \nabla C_1] \mathbf{n}_{12} dA \quad (\text{A38})$$

Analogamente, para a concentração do componente na fase 2, chega-se a:

$$0 = \frac{\partial \overline{C}_2}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{C}_2 \mathbf{u}_2) - \nabla \cdot (\overline{D}_2 \nabla C_2) - \frac{1}{V} \int_{A_{12}} [C_2 (u_2 - w) - D_2 \nabla C_2] \mathbf{n}_{12} dA \quad (\text{A39})$$

Somando as Equações A39 e A38, obtém-se:

$$0 = \frac{\partial(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{C}_1 u_1 + \bar{C}_2 u_2) - \nabla \cdot (D_1 \nabla \bar{C}_1 + D_2 \nabla \bar{C}_2) \quad (\text{A40})$$

É adotada, ainda, a seguinte aproximação:

$$\overline{C_1 u_1 + C_2 u_2} = \bar{C} \bar{u} \approx \bar{C} \bar{u} \quad (\text{A41})$$

O termo de fluxo de espécies, é então descrito como  $F = \nabla \cdot [D_1 \nabla \bar{C}_1 + D_2 \nabla \bar{C}_2]$ .

Aproximando, então, o coeficiente de difusão a um valor médio  $D$ , obtém-se:

$$F = \nabla \cdot \left[ D \left( \nabla \bar{C}_1 + \nabla \bar{C}_2 + \frac{1}{V} \int_{A_{12}} (C_1 - C_2) \mathbf{n}_{12} dA \right) \right] \quad (\text{A42})$$

Finalmente, este rearranjo resulta em:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{C} \bar{u}) - \nabla \cdot (D \nabla \bar{C}) - \nabla \cdot \left[ D \frac{1}{V} \int_{A_{12}} (C_1 - C_2) \mathbf{n}_{12} dA \right] = 0 \quad (\text{A43})$$

Em que  $\Phi$  é um termo de fluxo adicional associado ao equilíbrio termodinâmico à interface:

$$\Phi = D \frac{1}{V} \int_{A_{12}} (C_1 - C_2) \mathbf{n}_{12} dA \quad (\text{A44})$$

São adotadas as seguintes aproximações para a concentração de uma espécie á interface:

$$C_1 \approx \bar{C}_1^1 \quad (\text{A45})$$

$$C_2 \approx \bar{C}_2^2 \quad (\text{A46})$$

O que permite, então, descrever a lei de Henry válida, escrita como:

$$H \bar{C}_1^1 \approx \bar{C}_2^2 \quad (\text{A47})$$

Recorrendo à função indicadora de fase, a concentração do componente miscível pode ser escrita, então, como:

$$\bar{C} = \alpha \bar{C}_1^1 + (1 - \alpha) \bar{C}_2^2 \quad (\text{A48})$$

Em que, à interface, é válido que:

$$C_1 - C_2 \approx \frac{1 - H}{\alpha + (1 - \alpha) H} \bar{C} \quad (\text{A49})$$

Com isto, o fluxo adicional da Equação A44 pode ser reescrito como:

$$\Phi = \frac{1-H}{\alpha+(1-\alpha)H} C \left( \frac{1}{V} \int_{A_2} \mathbf{n}_{12} dA \right) \quad (\text{A50})$$

Uma vez que o termo entre parênteses pode ser calculado a partir do gradiente da função indicadora de fase, **a equação global da concentração de um componente miscível A entre as fases é dada como:**

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{C}_A \bar{u}) = \nabla \cdot (D_A \nabla \bar{C}_A) + \nabla \cdot \left( D_A \frac{1-H}{\alpha+(1-\alpha)H} \bar{C}_A \nabla \alpha \right) \quad (\text{A51})$$

Desta forma, a equação global da concentração para um componente que não é miscível entre as fases, simplesmente desconsidera este termo de fluxo adicional:

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{C}_A \bar{u}) = \nabla \cdot (D_A \nabla \bar{C}_A) \quad (\text{A52})$$

Ao se considerar um termo adicional de reação  $R_A$ , as equações A51 e A52 são modificadas para A53 e A54.

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{C}_A \bar{u}) = \nabla \cdot (D_A \nabla \bar{C}_A) + \nabla \cdot \left( D_A \frac{1-H}{\alpha+(1-\alpha)H} \bar{C}_A \nabla \alpha \right) + R_A \quad (\text{A53})$$

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{C}_A \bar{u}) = \nabla \cdot (D_A \nabla \bar{C}_A) + R_A \quad (\text{A54})$$

A difusividade do componente  $D_A$  é calculada por meio de uma relação harmônica entre a difusividade do componente entre as fases, descrita na Equação A55 Haroun et al. (2010).

$$D_A = \frac{D_{1,A} D_{2,A}}{\alpha D_{1,A} + (1-\alpha) D_{2,A}} \quad (\text{A55})$$

Em relação ao fluxo de massa do componente  $\dot{m}_A$ , é calculado como:

$$\dot{m}_A = \left[ C_A (\bar{u} - w) - D_A \nabla \bar{C}_A \right] \cdot \nabla \alpha + D_A \frac{1-H}{\alpha+(1-\alpha)H} \bar{C}_A \nabla \alpha \quad (\text{A56})$$

Finalmente, em relação à condição de contorno com o sólido, é calculada considerando que não há reação química e qualquer interação entre a espécie contida no fluido e o sólido. Ou seja:

$$\nabla \bar{C}_A \cdot \mathbf{n}_s = 0 \quad (\text{A57})$$

## A.6 Discretização das equações de Navier-Stokes no OpenFOAM

O modelo numérico implementado no OpenFOAM é baseado no *solver* *interFoam*, que utiliza o algoritmo PISO. Desta maneira, neste trabalho, o modelo numérico implementado consistiu de uma adaptação do algoritmo PISO como descrito na Figura 8 da Seção 2.6. O esquema de discretização das equações de Navier-Stokes é implícito em relação ao tempo ( $n$ ) e ao espaço ( $p$ ) como na equação seguinte:

$$\Psi \left( \frac{\rho_p^{n+1} u_p^{n+1} - \rho_p^n u_p^n}{\delta t} \right) = -a_p' u_p^{n+1} + \sum_{Np} h_{Np} u_{Np}^{n+1} - (\nabla P)_p - \rho^n \mathbf{g} + (\mathbf{F}_c)_p^n \quad (\text{A58})$$

Em que  $\Psi$  é o volume da célula,  $\delta t$  é o intervalo de tempo,  $a_p'$  é a contribuição de cada célula para o transporte de momento linear e  $h_{Np}$  são os coeficientes associados à contribuição das células vizinhas a cada célula no transporte de momento, por convecção e difusão.

É definido o operador  $a_p$  como na equação seguinte:

$$a_p = a_p' + \frac{\Psi}{\delta t} \rho_p \quad (\text{A59})$$

Considerando  $a$  uma matriz diagonal que armazena os coeficientes  $a_p$  e  $\mathbf{H}$  é um operador definido por  $[\mathbf{H}(u)]_p = \sum_{Np} h_{Np} u_{Np} + \frac{\Psi}{\delta t} \rho_p u_p^n$ , a equação de Navier-Stokes discretizada para a velocidade é descrita como:

$$a u^{n+1} = \mathbf{H} u^{n+1} - \nabla P^n + S \quad (\text{A60})$$

em que  $S = -\rho^n \mathbf{g} + (\mathbf{F}_c)^n$ .

Desta forma, a velocidade é inicialmente calculada fixando-se o valor atual da pressão e da função indicadora de fase e, então, resolvendo a equação de Navier-Stokes. Com isto, a solução a ser resolvida para prever a velocidade  $u^*$  é dada como:

$$\rho \left( \frac{u^* - u^n}{\delta t} + u^n \cdot \nabla u^* \right) - \nabla \cdot \mu (\nabla u^* + {}^t \nabla u^*) = -\nabla P^n - \rho^n \mathbf{g} + (\mathbf{F}_c)^n \quad (\text{A61})$$

ou, ao ser rearranjada considerando a matriz  $a$  e o operador  $\mathbf{H}$ , como:

$$a u^* = \mathbf{H} u^* - \nabla P + S \quad (\text{A62})$$

Uma vez que a velocidade predita não necessariamente obedece à conservação de massa, então  $u^*$  é fixada e isolada na equação como:

$$u^* = a^{-1} \mathbf{H} u^* + a^{-1} (-\nabla P^n - \rho^n \mathbf{g} + \mathbf{F}_c^n) \quad (\text{A63})$$

o que só é possível porque a matriz  $a^{-1}$  é uma matriz inversível.

A partir isto, a pressão é calculada como na Equação A64 de modo que a velocidade obedeça à equação da conservação de massa.

$$\nabla \cdot (a^{-1} \nabla P) = \nabla \cdot [a^{-1} \mathbf{H} u^* + a^{-1} (-\nabla P^n - \rho^n \mathbf{g} + \mathbf{F}_c^n)] - \dot{m} \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{A64})$$

Finalmente, a velocidade é então corrigida com a nova distribuição de pressão conforme a Equação A65, reiniciando o loop.

$$u^{**} = a^{-1} \mathbf{H}(u^*) - a^{-1} \nabla P^* - a^{-1} S \quad (\text{A65})$$

## APÊNDICE B – Implementação do modelo numérico em OpenFOAM

O OpenFOAM é um *software* livre e de código aberto utilizado em fluidodinâmica computacional constituído de *frameworks* implementados em C++. Estes *frameworks* permitem simplificar a forma como um modelo matemático é implementado, englobando variáveis de campo escalar, vetorial, operadores diferenciais, gradiente, divergente e laplaciano.

O *software* é composto por *solvers* que são aplicados para casos de simulação específicos, como: transporte de uma variável escalar, escoamento incompressível em regime estacionário, escoamento compressível de um gás, escoamento multifásico, etc. Cada *solver*, dependendo do problema físico requer esquemas de discretização específicos, bem como parâmetros específicos de simulação além das próprias condições particulares das variáveis para uma simulação.

Neste trabalho, o modelo numérico foi implementado a partir da modificação de um *solver* já existente no OpenFOAM, o *interFoam*, acompanhando a metodologia utilizada por Graveleau (2016). Trata-se de um *solver* para casos de escoamento bifásico e incompressível em regime transiente. A escolha por modificar este *solver* foi feita considerando: que o escoamento de óleo de girassol e etanol no micro reator se dá com duas fases fluindo em paralelo, portanto, um escoamento bifásico; que o escoamento é incompressível; que é possível, neste *solver*, enxergar o que acontece quando os fluidos entram no reator, isto é, na parte transiente do processo; e, por fim, por ser um algoritmo resolvido no tempo e no espaço, pode ser aplicado para outros tipos de escoamento, como o segmentado.

### B.1 Classes de variáveis no OpenFOAM

Por definição, as variáveis do OpenFOAM são baseadas em estruturas de dados associadas à dimensão de uma grandeza. Estas dimensões são descritas em um vetor de 7 elementos em que cada elemento é uma unidade fundamental do SI, respectivamente:

massa, comprimento, tempo, temperatura, quantidade de matéria, corrente elétrica e intensidade luminosa. Algumas das classes de variáveis em OpenFOAM são: `dimensionedScalar`; `volScalarField`; `volVectorField`; `surfaceScalarField`.

A classe `dimensionedScalar` é composta por uma variável do tipo real associada a uma dimensão. A classe `volScalarField` é composta por uma variável de campo associada às células volumétricas que compõem uma malha tridimensional, que armazena, para cada célula, um valor real que representa, fisicamente, um escalar. A classe `volVectorField` também é composta por uma variável de campo associada a células volumétricas, porém armazena, para cada célula, valores reais que representam, fisicamente, um vetor. Já a classe `surfaceScalarField` é composta por uma variável de campo associada às faces de células que compõem uma malha, e armazena, para cada célula, um valor real que representa, fisicamente, um escalar.

O OpenFOAM permite realizar operações de transformação de uma variável de uma classe para a outra. O operador `interpolate` transforma de `volScalarField` para `surfaceScalarField` tomando a média dos valores às faces das células e associando o resultado aos centros das células. O operador `reconstruct` transforma de `surfaceScalarField` para `volScalarField` tomando a média dos valores centrais às células e associando às faces. Há, ainda, o operador `mesh.Sf()` que calcula o produto interno da normal à superficial com a variável de campo superficial em uma face (The OpenFOAM Foundation, 2018).

## B.2 Bibliotecas de discretização e operadores

Uma variável física qualquer pode ser discretizada de forma implícita ou explícita. A discretização explícita consiste em calcular o estado do sistema num intervalo de tempo seguinte ao estado atual, e é tratada no OpenFOAM com a biblioteca `fv`. A discretização implícita consiste em calcular ambos os estados, o atual e o posterior, para as variáveis de um sistema, e é tratada no OpenFOAM com a biblioteca `fvm`.

A biblioteca `fv` (*finite volume calculus*) contém operadores de derivação explícita, como, por exemplo, o operador `fv::snGrad()` que calcula a superfície normal a um gradiente, ou o operador `fv::magSf()` que retorna a área de uma superfície. Já a biblioteca `fvm` (*finite volume method*) contém operadores de derivação implícita, como o operador `fvm::ddt()` que calcula a derivada em relação ao tempo de uma variável de campo.

A biblioteca `fvm` também contém os operadores: `fvm::div()` que calcula o divergente de uma variável de campo; `fvm::grad()` que calcula o gradiente de uma variável de campo; e o `fvm::laplacian()` que calcula o laplaciano de uma variável de campo (The OpenFOAM Foundation, 2018).

### B.3 Descrição do *solver*

O `interFoam` foi o *solver* utilizado como base para implementação do modelo numérico. Este *solver* é baseado no algoritmo PISO (*Pressure-Implicit with Splitting Operators*). Este algoritmo é tal que, ao invés de resolver todas as equações acopladas em um esquema iterativo sequencial, o que demandaria um tempo de execução muito longo, divide os operadores em preditores implícitos e múltiplos passos explícitos de corretores das variáveis.

Na implementação do *solver* foi adicionado mais um passo, o de solução da equação de transporte de uma espécie  $i$ , de concentração de um componente  $i$  ( $C_i$ ). A Figura 8 na seção 2.6 representa este algoritmo, em que  $P_0$  é a condição inicial do campo de pressão,  $U_0$  é a condição inicial do campo de velocidade,  $\text{Alfa}_0$  é a condição inicial do campo de função indicadora de fase e  $C_{i0}$  é a condição inicial da concentração de cada espécie  $i$ . A seguir, é descrito o código principal, `biodieselFoam.C`, do *solver* implementado.

#### B.3.1 Código principal `biodieselFoam.C`

Neste primeiro trecho estão apresentadas as bibliotecas utilizadas durante uma corrida, assim como foram adicionados *headerfiles* que configuram a função indicadora de fase (`CourantNo.H`), o intervalo de tempo inicial (`setInitialDeltaT.H`) e as condições iniciais e de contorno das variáveis de campo (`createFields.H`).

```
#include "fvCFD.H"
#include "dynamicFvMesh.H"
#include "CMULES.H"
#include "EulerDdtScheme.H"
#include "localEulerDdtScheme.H"
#include "CrankNicolsonDdtScheme.H"
#include "subCycle.H"
#include "immiscibleIncompressibleTwoPhaseMixture.H"
#include "turbulentTransportModel.H"
#include "pimpleControl.H"
#include "fvOptions.H"
#include "CorrectPhi.H"
#include "fvcSmooth.H"

// * * * * *
* * * * * //
```

```

int main(int argc, char *argv[])
{
    #include "postProcess.H"

    #include "setRootCaseLists.H"
    #include "createTime.H"
    #include "createDynamicFvMesh.H"
    #include "initContinuityErrs.H"
    #include "createDyMControls.H"
    #include "createFields.H"
    #include "createAlphaFluxes.H"
    #include "initCorrectPhi.H"
    #include "createUfIfPresent.H"

    turbulence->validate();

    if (!LTS)
    {
        #include "CourantNo.H"
        #include "setInitialDeltaT.H"
    }
}

```

Seguindo o código principal, o *loop* de tempo é iniciado com o cálculo da função indicadora de fase na condição inicial e configuração do intervalo de tempo.

```

Info<< "\nStarting time loop\n" << endl;

while (runTime.run())
{
    #include "readDyMControls.H"

    if (LTS)
    {
        #include "setRDeltaT.H"
    }
    else
    {
        #include "CourantNo.H"
        #include "alphaCourantNo.H"
        #include "setDeltaT.H"
    }

    runTime++;
}

```

Após isto, a equação da função indicadora de fase alfa é resolvida.

```

#include "alphaEqnSubCycle.H"

mixture.correct();

```

O *loop* PISO descrito na seção 2.6 que acopla pressão e velocidade é resolvido de acordo com os passos seguintes. Nestas linhas, o preditor  $u^*$  é obtido de acordo com as instruções de código em UEqn.H e a pressão é então predita, junto com a velocidade corrigida em pEqn.H

```

while (pimple.loop())
{
    if (pimple.firstIter() ||
moveMeshOuterCorrectors)
    {
        mesh.update();

        if (mesh.changing())
        {
            if (mesh.topoChanging())
            {
                talphaPhiCorr0.clear();
            }

            gh = (g & mesh.C()) - ghRef;
            ghf = (g & mesh.Cf()) - ghRef;

            MRF.update();

            if (correctPhi)
            {
                phi = mesh.Sf() & Uf();

                #include "correctPhi.H"

                fvc::makeRelative(phi, U);

                mixture.correct();
            }

            if (checkMeshCourantNo)
            {
                #include "meshCourantNo.H"
            }
        }

        #include "alphaControls.H"
        #include "alphaEqnSubCycle.H"

        mixture.correct();

        #include "UEqn.H"

        // --- Pressure corrector loop
        while (pimple.correct())
        {
            #include "pEqn.H"
        }

        if (pimple.turbCorr())
        {
            turbulence->correct();
        }
    }
}

```

Após isto, são resolvidas as equações de transporte de espécies, respectivamente: de etanol (CEtEqn.H), de triglicerídeos do óleo de girassol (CTGEqn.H), dos etil-

ésteres produzidos pela reação de transesterificação (CEEEqn.H), e de glicerol, coproduto da reação (CGEqn.H).

```
#include "CEtEqn.H"
#include "CTGEqn.H"
#include "CEEEqn.H"
#include "CGEqn.H"
```

Finalmente, os resultados das variáveis para o instante de tempo calculado são retornadas.

```
runTime.write();

    Info<< "ExecutionTime = " <<
runTime.elapsedCpuTime() << " s"
    << "   ClockTime = " <<
runTime.elapsedClockTime() << " s"
    << nl << endl;
}

Info<< "End\n" << endl;

return 0;
}
```

### B.3.2 Cabeçalho de criação das variáveis createFields.H

Durante a simulação, um dos primeiros cabeçalhos chamados na execução do código principal é o createFields.H. Trata-se de um conjunto de comandos que lê a informação das condições iniciais e de fronteira das variáveis de campo, assim como o conteúdo do arquivo transportProperties, que contém as variáveis de transporte, como viscosidade, densidade, difusividade das espécies, constantes de reação, entre outras.

As variáveis da classe volScalarField lidas são: p\_rgh (pressão relativa); CEt (concentração de etanol); CTG (concentração de triglicerídeos no óleo); CEE (concentração de etil ésteres que compõem o biodiesel); CG (concentração de glicerol); alpha1 e alpha2 (variáveis auxiliares da função indicadora de fase); DEtff (difusividade efetiva do etanol); DTGff (difusividade efetiva de triglicerídeos); DEEff (difusividade efetiva de etil ésteres); DGff (difusividade efetiva de glicerol); rho (densidade); nuff (viscosidade dinâmica efetiva); p (pressão absoluta); YTG (fração molar de triglicerídeos); YEt (fração molar de etanol); YEE (fração molar de etil ésteres); YG (fração molar de glicerol); modU (módulo da velocidade); OilConv (conversão de óleo); YEt2 (fração molar de etanol na fase 2); YG2 (fração molar de glicerol na fase 2); numis2 (viscosidade de mistura na fase 2); mflux (fluxo de massa da fase 2 para a fase 1); m2flux (fluxo de massa da fase 1 para a fase 2).

A variável da classe `volVectorField` lida é `U`, o campo vetorial de velocidade.

As variáveis da classe `dimensionedScalar` lidas são: `rho1` e `rho2` (densidade inicial das fases 1 e 2); `nu1` e `nu2` (viscosidades dinâmicas iniciais das fases 1 e 2); `nu3` (viscosidade dinâmica dos etil-ésteres); `nu4` (viscosidade dinâmica do glicerol); `DEt1` e `DEt2` (difusividades do etanol nas fases 1 e 2); `DTG1` e `DTG2` (difusividades dos triglicerídeos nas fases 1 e 2); `DEE1` e `DEE2` (difusividades dos etil-ésteres nas fases 1 e 2); `DG1` e `DG2` (difusividades do glicerol nas fases 1 e 2); `MMTG`, `MMEt`, `MMEE` e `MMG` (respectivamente, as massas molares dos triglicerídeos, etanol, etil-ésteres e glicerol); `densTG`, `densET`, `densEE`, `densG` (respectivamente, as densidades dos triglicerídeos, etanol, etil-ésteres e glicerol); `A` (coeficiente análogo à constante de Henry para o etanol entre as fases 1 e 2); `B` (coeficiente análogo à constante de Henry para o glicerol entre as fases 2 e 1); `k1` e `k2` (respectivamente, as constantes cinéticas das reações global direta e inversa); `UTG0` (velocidade de entrada do óleo); `CTG0` (concentração do óleo na entrada); `Cs` (constante de suavização da interface).

```
#include "createRDeltaT.H"

Info<< "Reading field p_rgh\n" << endl;
volScalarField p_rgh
(
    IOobject
    (
        "p_rgh",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::MUST_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    mesh
);

Info<< "Reading field U\n" << endl;
volVectorField U
(
    IOobject
    (
        "U",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::MUST_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    mesh
);

Info<< "Reading field CEt\n" << endl;
volScalarField CEt
(
    IOobject
    (
        "CEt",
```

```

        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::MUST_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    mesh
);

Info<< "Reading field CTG\n" << endl;
volScalarField CTG
(
    IOobject
    (
        "CTG",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::MUST_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    mesh
);

Info<< "Reading field CEE\n" << endl;
volScalarField CEE
(
    IOobject
    (
        "CEE",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::MUST_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    mesh
);

Info<< "Reading field CG\n" << endl;
volScalarField CG
(
    IOobject
    (
        "CG",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::MUST_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    mesh
);

#include "createPhi.H"

Info<< "Reading transportProperties\n" << endl;
IOdictionary transportProperties
(
    IOobject
    (
        "transportProperties",

```

```

    runTime.constant(),
    mesh,
    IOobject::MUST_READ_IF_MODIFIED,
    IOobject::NO_WRITE
)
);

immiscibleIncompressibleTwoPhaseMixture mixture(U, phi);

volScalarField& alpha1(mixture.alpha1());
volScalarField& alpha2(mixture.alpha2());

const dimensionedScalar& rho1 = mixture.rho1();
const dimensionedScalar& rho2 = mixture.rho2();

dictionary                phase1                =
transportProperties.subDict("phase1");
const dimensionedScalar nu1 = phase1.lookup("nu");

dictionary                phase2                =
transportProperties.subDict("phase2");
const dimensionedScalar nu2 = phase2.lookup("nu");

dimensionedScalar nu3
(
    transportProperties.lookup("nu3")
);

dimensionedScalar nu4
(
    transportProperties.lookup("nu4")
);

dimensionedScalar DEt1
(
    transportProperties.lookup("DEt1")
);
dimensionedScalar DEt2
(
    transportProperties.lookup("DEt2")
);

dimensionedScalar DTG1
(
    transportProperties.lookup("DTG1")
);

dimensionedScalar DTG2
(
    transportProperties.lookup("DTG2")
);

dimensionedScalar DEE1
(
    transportProperties.lookup("DEE1")
);

dimensionedScalar DEE2
(
    transportProperties.lookup("DEE2")
);

```

```
);  
dimensionedScalar DG1  
(  
    transportProperties.lookup("DG1")  
);  
dimensionedScalar DG2  
(  
    transportProperties.lookup("DG2")  
);  
dimensionedScalar MMTG  
(  
    transportProperties.lookup("MMTG")  
);  
dimensionedScalar MMEt  
(  
    transportProperties.lookup("MMEt")  
);  
dimensionedScalar MMEE  
(  
    transportProperties.lookup("MMEE")  
);  
dimensionedScalar MMG  
(  
    transportProperties.lookup("MMG")  
);  
dimensionedScalar densTG  
(  
    transportProperties.lookup("densTG")  
);  
dimensionedScalar densEt  
(  
    transportProperties.lookup("densEt")  
);  
dimensionedScalar densEE  
(  
    transportProperties.lookup("densEE")  
);  
dimensionedScalar densG  
(  
    transportProperties.lookup("densG")  
);  
dimensionedScalar A  
(  
    transportProperties.lookup("A")  
);  
dimensionedScalar B  
(  
    transportProperties.lookup("B")  
);
```

```

dimensionedScalar k1
(
    transportProperties.lookup("k1")
);

dimensionedScalar k2
(
    transportProperties.lookup("k2")
);

dimensionedScalar UTG0
(
    transportProperties.lookup("UTG0")
);

dimensionedScalar CTG0
(
    transportProperties.lookup("CTG0")
);

volScalarField DEtff("DEtff", DET1*alpha1+DET2*alpha2);
volScalarField DTGff("DTGff", DTG1*alpha1+DTG2*alpha2);
volScalarField DEEeff("DEEeff", DEE1*alpha1+DEE2*alpha2);
volScalarField DGff("DGff", DG1*alpha1+DG2*alpha2);

dimensionedScalar Cs
(
    transportProperties.lookup("Cs")
);

// Need to store rho for ddt(rho, U)
volScalarField rho
(
    IOobject
    (
        "rho",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::READ_IF_PRESENT
    ),
    alpha1*rho1 + alpha2*rho2
);
rho.oldTime();

Info<< "Reading field nuff\n" << endl;
volScalarField nuff
(
    IOobject
    (
        "nuff",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::MUST_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),

    ((nu1*CTG)/((CTG+CET+CEE+CG))+(nu2*CET)/((CTG+CET+CEE+CG))
    )+(nu3*CEE)/((CTG+CET+CEE+CG))+(nu4*CG)/((CTG+CET+CEE+CG)))
);

```

```

);

// Mass flux
surfaceScalarField rhoPhi
(
    IOobject
    (
        "rhoPhi",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::NO_READ,
        IOobject::NO_WRITE
    ),
    fvc::interpolate(rho)*phi
);

// Construct incompressible turbulence model
autoPtr<incompressible::turbulenceModel> turbulence
(
    incompressible::turbulenceModel::New(U, phi, mixture)
);

#include "readGravitationalAcceleration.H"
#include "readhRef.H"
#include "gh.H"

volScalarField p
(
    IOobject
    (
        "p",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::NO_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    p_rgh + rho*gh
);

volScalarField YTG
(
    IOobject
    (
        "YTG",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::NO_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    (CTG*1/MMTG)/(CTG*1/MMTG+Cet*1/MMEt+CEE*1/MMEE+CG*1/MMG)
);

volScalarField YEt
(
    IOobject
    (
        "YEt",

```

```

        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::NO_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    (Cet*1/MMEt)/(CTG*1/MMTG+Cet*1/MMEt+CEE*1/MMEE+CG*1/MMG)
);

volScalarField YEE
(
    IOobject
    (
        "YEE",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::NO_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    (CEE*1/MMEE)/(CTG*1/MMTG+Cet*1/MMEt+CEE*1/MMEE+CG*1/MMG)
);

volScalarField YG
(
    IOobject
    (
        "YG",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::NO_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    (CG*1/MMG)/(CTG*1/MMTG+Cet*1/MMEt+CEE*1/MMEE+CG*1/MMG)
);

volScalarField modU
(
    IOobject
    (
        "modU",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::NO_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),
    mag(U)
);

volScalarField OilConv
(
    IOobject
    (
        "OilConv",
        runTime.timeName(),
        mesh,
        IOobject::NO_READ,
        IOobject::AUTO_WRITE
    ),

```

```

    100*(CG*modU)/(CTG0*UTG0)
);

volScalarField YEt2("YEt2", YEt*(1.-alpha));
volScalarField YG2("YG2", YG*(1.-alpha));
volScalarField numis2("numis2", YEt2*nu2+YG2*nu4);

const dimensionedScalar modnumis2 = average(numis2);

label pRefCell = 0;
scalar pRefValue = 0.0;
setRefCell
(
    p,
    p_rgh,
    pimple.dict(),
    pRefCell,
    pRefValue
);

if (p_rgh.needReference())
{
    p += dimensionedScalar
    (
        "p",
        p.dimensions(),
        pRefValue - getRefCellValue(p, pRefCell)
    );
    p_rgh = p - rho*gh;
}

volScalarField      mflux      ("mflux", 0*rho*((CET*U-
DEtff*fvc::grad(CET))&fvc::grad(alpha2)));

volScalarField      m2flux      ("m2flux", 0*rho*((CG*U-
DGff*fvc::grad(CG))&fvc::grad(alpha2)));

mesh.setFluxRequired(p_rgh.name());
mesh.setFluxRequired(alpha1.name());

#include "createMRF.H"
#include "createFvOptions.H"

```

### B.3.2 Cabeçalho do preditor de velocidade UEqn.H

Uma das etapas de execução do PISO loop é o preditor de velocidade, que consiste na linearização da Equação B1. Os termos não-lineares são linearizados no OpenFOAM tomando-se o fluxo mássico no centro das faces com variáveis auxiliar pelo comendo  $\rho\Phi = (\rho u)_f \cdot S_f$  Graveleau (2016). A viscosidade efetiva é levada em conta no termo  $\text{nuff}$ .

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} + \rho U \cdot \nabla U - \nabla \cdot [\mu (\nabla U + \nabla U)] = 0 \quad (\text{B1})$$

```

MRF.correctBoundaryVelocity(U);

fvVectorMatrix UEqn
(
    fvm::ddt(rho, U) + fvm::div(rhoPhi, U)
    + MRF.DDt(rho, U)
    + (nuEff/(nu1*alpha1+nu2*(1-alpha1))) * (turbulence-
>divDevRhoReff(rho, U))
    ==
    fvOptions(rho, U)
);

```

Na sequência, é resolvida a equação da velocidade para encontrar o termo preditor  $u^*$ . Consiste numa série de comandos que calcula o fluxo de massa através das faces, usando o operador `interpolate` e reconstrói este valor no centro das células com o operador `reconstruct`. Conforme o manual de desenvolvedor do OpenFOAM, a relação que existe entre esses operadores `interpolate` e `reconstruct` e as equações linearizadas é dada como na Tabela B1 seguinte (The OpenFOAM Foundation, 2018):

Tabela B1. Relação entre termos da equação do preditor de velocidade e comandos do *solver* `interFoam`.

Equações linearizadas	Comandos correspondentes
$\sigma \nabla \cdot \left( \frac{\nabla \alpha}{\ \nabla \alpha\ } \right) \nabla \alpha$	<code>mixture.surfaceTensionForce()</code>
$(-\rho^n \mathbf{g})_f$	<code>- ghf*fvc::snGrad(rho)</code>
$(-\nabla P^n)_f$	<code>- fvc::snGrad(p_rgh)</code>
$\mathcal{S}_f$	<code>mesh.magSf()</code>

### B.3.3 Cabeçalho do preditor de pressão e corretor de velocidade `pEqn.H`

Outra etapa da execução do PISO loop é a de cálculo da pressão e correção da velocidade. Para isto, é feito um cálculo dos termos de fluxo  $\phi$  e  $\rho\phi$  conforme as Equações B2-B3.

$$\phi \leftarrow (\nabla \cdot U)_f \cdot S_f \quad (\text{B2})$$

$$\rho\phi \leftarrow [\nabla \cdot (\rho U)]_f \cdot S_f \quad (\text{B3})$$

Neste passo do algoritmo  $a$  representa a contribuição de cada célula à variação do momento linear para a solução implícita da equação e é uma matriz diagonal. Por ser uma matriz diagonal, pode ser tratada como um vetor em que cada valor contido no vetor representa a contribuição de cada célula. Com isto, esta contribuição pode ser associada

ao centro da célula na variável  $rAU$  e este valor é interpolado para as faces da célula na variável  $rAU_f$  (The OpenFOAM Foundation, 2018).

Também neste passo,  $H$  representa a contribuição das células vizinhas a cada uma para o transporte de momento linear, isto é, por convecção e difusão da quantidade de momento. Esta variável leva em conta a velocidade e um fator  $a^{-1}$  e também é interpolado para as faces de cada célula.

A Tabela B2 apresenta a correspondência entre as variáveis e os termos da equação linearizada de Navier-Stokes.

Tabela B2. Relação entre variáveis de fluxo na equação linearizada de Navier-Stokes e as variáveis do *solver* interFoam.

Equações linearizadas	Variáveis correspondentes
$a^{-1}$	$rAU$
$(a^{-1})_f \cdot S_f$	$rAU_f$
$a^{-1} \mathbf{H}(u)$	$H_{byA}$
$[a^{-1} \mathbf{H}(u)]_f \cdot S_f$	$\phi_{H_{byA}}$

```

{
    if (correctPhi)
    {
        rAU.ref() = 1.0/UEqn.A();
    }
    else
    {
        rAU = 1.0/UEqn.A();
    }

    surfaceScalarField rAUf("rAUf",
fvc::interpolate(rAU()));
    volVectorField HbyA(constrainHbyA(rAU()*UEqn.H(), U,
p_rgh));
    surfaceScalarField phiHbyA
    (
        "phiHbyA",
        fvc::flux(HbyA)
        +
MRF.zeroFilter(fvc::interpolate(rho*rAU())*fvc::ddtCorr(
U, phi, Uf))
    );
    MRF.makeRelative(phiHbyA);

    if (p_rgh.needReference())
    {
        fvc::makeRelative(phiHbyA, U);
        adjustPhi(phiHbyA, U, p_rgh);
        fvc::makeAbsolute(phiHbyA, U);
    }
}

```

Todos os outros termos da equação linearizada de Navier-Stokes são calculadas como termos de fluxo no centro das faces de cada célula, reunidas em uma variável `phig`. A variável que armazena a soma de todos estes termos é a variável `HbyA`. Esta relação é dada como na Equação B4.

$$\text{phiHbyA} \leftarrow [a^{-1}\mathbf{H}(u)]_f \cdot S_f + a^{-1} \left\{ -\rho^n \mathbf{g} + \left[ \sigma \nabla \cdot \left( \frac{\nabla \alpha}{\|\nabla \alpha\|} \right) \nabla \alpha \right]^n \right\} \cdot S_f \quad (\text{B4})$$

```

surfaceScalarField phig
(
    (
        mixture.surfaceTensionForce()
        - ghf*fvc::snGrad(rho)
    )*rAUf*mesh.magSf()
);

phiHbyA += phig;
// Update the pressure BCs to ensure flux
consistency
constrainPressure(p_rgh, U, phiHbyA, rAUf,
MRF);

while (pimple.correctNonOrthogonal())
{
    fvScalarMatrix p_rghEqn
    (
        fvm::laplacian(rAUf, p_rgh) ==
fvc::div(phiHbyA)
    );

```

Finalmente, os fluxos de massa e quantidade de movimento são corrigidos levando em conta os efeitos da pressão conforme a Equação B5. Com isto, a velocidade no centro de cada célula é corrigida com o campo de pressão calculado conforme a Equação B6.

$$\tilde{F} = F - [a^{-1}\nabla P^*]_f \cdot S_f \quad (\text{B5})$$

$$\mathbf{u}^{**} = a^{-1}\mathbf{H}(\mathbf{u}^*) - a^{-1}\nabla P^* \quad (\text{B6})$$

```

    p_rghEqn.setReference(pRefCell,
getRefCellValue(p_rgh, pRefCell));

p_rghEqn.solve(mesh.solver(p_rgh.select(pimple.finalInnerIter())));

if (pimple.finalNonOrthogonalIter())
{
    phi = phiHbyA - p_rghEqn.flux();

    p_rgh.relax();

    U = HbyA + rAU()*fvc::reconstruct((phig -
p_rghEqn.flux())/rAUf);
    U.correctBoundaryConditions();

```

```

        fvOptions.correct(U);
    }
}

#include "continuityErrs.H"

// Correct Uf if the mesh is moving
fvc::correctUf(Uf, U, phi);

// Make the fluxes relative to the mesh motion
fvc::makeRelative(phi, U);

p == p_rgh + rho*gh;

if (p_rgh.needReference())
{
    p += dimensionedScalar
    (
        "p",
        p.dimensions(),
        pRefValue - getRefCellValue(p, pRefCell)
    );
    p_rgh = p - rho*gh;
}

if (!correctPhi)
{
    rAU.clear();
}
}

```

### B.3.4 Cabeçalho da função indicadora de fase alphaEqn.H

No OpenFOAM a forma de solucionar a equação da função indicadora de fase não é direta, pois resolver por passos de tempo o rastreamento da interface, que é estreita e tem curvaturas demanda um tempo de simulação muito longo. Para contornar este problema, o algoritmo PISO divide cada passo de tempo em ciclos chamados de  $n\text{AlphaSubCycles}$ , em que a função indicadora de fase é calculada em cada iteração e a contribuição do fluxo é incrementada a cada subciclo Gravelau (2016). A Tabela B3 apresenta a correspondência entre as variáveis e os termos da equação da função indicadora de fase.

Tabela B3. Relação entre as variáveis da equação da função indicadora de fase e os comandos do *solver* interFoam.

Equações linearizadas	Comandos correspondentes
$\frac{ \phi }{ S_f }$	phic

$$\min_{(u_r)_f \cdot S_f} \left[ C_\alpha \frac{|\phi|}{|S_f|}, \max \left( \frac{|\phi|}{|S_f|} \right) \right] \begin{array}{l} \text{phic} \\ \text{phir} \end{array}$$


---

O termo de fluxo da função indicadora de fase é calculada como na Equação B7.

$$\text{phiAlpha} \leftarrow \nabla \cdot (\alpha \bar{u}) + \nabla \cdot [\alpha(1 - \alpha) \bar{u}_r] \quad (\text{B7})$$

Neste trecho de código, o fluxo de massa  $\dot{m}$  da fase 1 para a fase 2, do componente miscível, que neste caso é o etanol, é levado em conta a partir do valor atual da concentração. Com isto, o transporte de espécies é acoplado com a equação da função indicadora de fase. O fluxo da espécie miscível transportada é calculado e armazenado na variável `mflux` para o etanol e `m2flux` para o glicerol, como nas Equações B8-B9.

$$\text{mflux} \leftarrow [C_{Et}(u - w) - D_{Et} \nabla C_{Et}] \cdot \nabla \alpha + \frac{A - 1}{\alpha A + (1 - \alpha)} D_{Et} C_{Et} \nabla \alpha \quad (\text{B8})$$

$$\text{m2flux} \leftarrow [C_G(u - w) - D_G \nabla C_G] \cdot \nabla \alpha + \frac{B - 1}{\alpha B + (1 - \alpha)} D_G C_G \nabla \alpha \quad (\text{B9})$$

```

word alphaScheme("div(phi,alpha)");
word alphasScheme("div(phirb,alpha)");

// Set the off-centering coefficient according to ddt
scheme
scalar ocCoeff = 0;
{
    tmp<fv::ddtScheme<scalar>> tddtAlpha
    (
        fv::ddtScheme<scalar>::New
        (
            mesh,
            mesh.ddtScheme("ddt(alpha)")
        )
    );
    const fv::ddtScheme<scalar>& ddtAlpha =
tddtAlpha();

    if
    (
        isType<fv::EulerDdtScheme<scalar>>(ddtAlpha)
        ||
isType<fv::localEulerDdtScheme<scalar>>(ddtAlpha)
    )
    {
        ocCoeff = 0;
    }
    else if
(isType<fv::CrankNicolsonDdtScheme<scalar>>(ddtAlpha))
    {
        if (nAlphaSubCycles > 1)
        {
            FatalErrorInFunction
                << "Sub-cycling is not supported "

```

```

"with the CrankNicolson ddt
scheme"
    << exit(FatalError);
}

if
(
    alphaRestart
    || mesh.time().timeIndex() >
mesh.time().startTimeIndex() + 1
)
{
    ocCoeff =
        refCast<const
fv::CrankNicolsonDdtScheme<scalar>>(ddtAlpha)
        .ocCoeff();
}
else
{
    FatalErrorInFunction
        << "Only Euler and CrankNicolson ddt
schemes are supported"
        << exit(FatalError);
}
}

// Set the time blending factor, 1 for Euler
scalar cnCoeff = 1.0/(1.0 + ocCoeff);

// Standard face-flux compression coefficient
surfaceScalarField
phic(mixture.cAlpha()*mag(phi/mesh.magSf()));

// Add the optional isotropic compression contribution
if (icAlpha > 0)
{
    phic *= (1.0 - icAlpha);
    phic +=
(mixture.cAlpha()*icAlpha)*fvc::interpolate(mag(U));
}

// Add the optional shear compression contribution
if (scAlpha > 0)
{
    phic +=
        scAlpha*mag(mesh.delta() &
fvc::interpolate(symm(fvc::grad(U))));
}

surfaceScalarField::Boundary& phicBf =
    phic.boundaryFieldRef();

// Do not compress interface at non-coupled boundary
faces
// (inlets, outlets etc.)
forAll(phic.boundaryField(), patchi)
{
    fvsPatchScalarField& phicp = phicBf[patchi];
}

```

```

        if (!phicp.coupled())
        {
            phicp == 0;
        }
    }

    tmp<surfaceScalarField> phiCN(phi);

    // Calculate the Crank-Nicolson off-centred
    volumetric flux
    if (ocCoeff > 0)
    {
        phiCN = cnCoeff*phi + (1.0 -
cnCoeff)*phi.oldTime();
    }

    if (MULESCorr)
    {
        #include "alphaSuSp.H"

        fvScalarMatrix alphaEqn
        (
            (
                LTS
                ?
fv::localEulerDdtScheme<scalar>(mesh).fvmDdt(alpha1)
                :
fv::EulerDdtScheme<scalar>(mesh).fvmDdt(alpha1)
            )
            + fv::gaussConvectionScheme<scalar>
            (
                mesh,
                phiCN,
                upwind<scalar>(mesh, phiCN)
            ).fvmDiv(phiCN, alpha1)
            // - fvm::Sp(fvc::ddt(dimensionedScalar("1",
dimless, 1), mesh)
            // + fvc::div(phiCN), alpha1)
            ==
            Su + fvm::Sp(Sp + divU, alpha1)
        );

        alphaEqn.solve();

        Info<< "Phase-1 volume fraction = "
        <<
alpha1.weightedAverage(mesh.Vsc()).value()
        << " Min(" << alpha1.name() << ") = " <<
min(alpha1).value()
        << " Max(" << alpha1.name() << ") = " <<
max(alpha1).value()
        << endl;

        tmp<surfaceScalarField>
        talphaPhi1UD(alphaEqn.flux());
        alphaPhi10 = talphaPhi1UD();

        if (alphaApplyPrevCorr &&
        talphaPhi1Corr0.valid())
        {
            Info<< "Applying the previous iteration

```

```

compression flux" << endl;
MULES::correct
(
    geometricOneField(),
    alpha1,
    alphaPhi10,
    talphaPhi1Corr0.ref(),
    oneField(),
    zeroField()
);

    alphaPhi10 += talphaPhi1Corr0();
}

// Cache the upwind-flux
talphaPhi1Corr0 = talphaPhi1UD;

alpha2 = 1.0 - alpha1;

mixture.correct();
}

for (int aCorr=0; aCorr<nAlphaCorr; aCorr++)
{
    #include "alphaSuSp.H"

    surfaceScalarField phir(phiC*mixture.nHatf());

    tmp<surfaceScalarField> talphaPhi1Un
    (
        fvc::flux
        (
            phiCN(),
            cnCoeff*alpha1 + (1.0 -
cnCoeff)*alpha1.oldTime(),
            alphaScheme
        )
        + fvc::flux
        (
            -fvc::flux(-phir, alpha2, alpharScheme),
            alpha1,
            alpharScheme
        )
    );

    if (MULESCorr)
    {
        tmp<surfaceScalarField>
talphaPhi1Corr(talphaPhi1Un() - alphaPhi10);
        volScalarField alpha10("alpha10", alpha1);

        MULES::correct
        (
            geometricOneField(),
            alpha1,
            talphaPhi1Un(),
            talphaPhi1Corr.ref(),
            Sp,
            (-Sp*alpha1)(),
            oneField(),

```

```

        zeroField()
    );

    // Under-relax the correction for all but the
1st corrector
    if (aCorr == 0)
    {
        alphaPhi10 += talphaPhi1Corr();
    }
    else
    {
        alpha1 = 0.5*alpha1 + 0.5*alpha10;
        alphaPhi10 += 0.5*talphaPhi1Corr();
    }
}
else
{
    alphaPhi10 = talphaPhi1Un;
    volScalarField Sp ("Sp", (1.0/rho1*(mflux-
m2flux))/(alpha1+SMALL)); //linha modificada
    Su = zeroField(); // linha modificada
    MULES::explicitSolve
    (
        geometricOneField(),
        alpha1,
//        phi,
//        phiAlpha,
        phiCN,
        alphaPhi10,
        Sp,
        Su,
        oneField(),
        zeroField()
    );
}

alpha2 = 1.0 - alpha1;

mixture.correct();
}

if (alphaApplyPrevCorr && MULESCorr)
{
    talphaPhi1Corr0 = alphaPhi10 - talphaPhi1Corr0;
    talphaPhi1Corr0.ref().rename("alphaPhi1Corr0");
}
else
{
    talphaPhi1Corr0.clear();
}

#include "rhofs.H"

if
(
    word(mesh.ddtScheme("ddt(rho,U)"))
    == fv::EulerDdtScheme<vector>::typeName
    || word(mesh.ddtScheme("ddt(rho,U)"))
    == fv::localEulerDdtScheme<vector>::typeName
)
{

```

```

        rhoPhi = alphaPhi10*(rho1f - rho2f) + phiCN*rho2f;
    }
    else
    {
        if (ocCoeff > 0)
        {
            // Calculate the end-of-time-step alpha flux
            alphaPhi10 =
                (alphaPhi10 - (1.0 -
cnCoeff)*alphaPhi10.oldTime())/cnCoeff;
        }

        // Calculate the end-of-time-step mass flux
        rhoPhi = alphaPhi10*(rho1f - rho2f) + phi*rho2f;
    }

    Info<< "Phase-1 volume fraction = "
        << alpha1.weightedAverage(mesh.Vsc()).value()
        << "   Min(" << alpha1.name() << ") = " <<
min(alpha1).value()
        << "   Max(" << alpha1.name() << ") = " <<
max(alpha1).value()
        << endl;
}

```

### B.3.5 Cabeçalho do transporte do componente etanol CEtEqn.H

Na sequência de execução do algoritmo, é introduzida a equação da concentração de etanol que é resolvida implicitamente. Calcula-se, primeiro, o coeficiente efetivo, ou global, de difusão do etanol, conforme a Equação 85 da Seção 3.4. A partir daí o termo de fluxo da espécie é computado para o centro da célula e então extrapolado para as faces. A correspondência entre as variáveis e as equações são dadas conforme as Equações B10-B11.

$$\text{phiA} \Leftarrow \rho D_{Et} \frac{\omega_{Et}(A-1)}{\alpha + A(1-\alpha)} \quad (\text{B10})$$

$$\text{phiAf} \Leftarrow \left[ \rho D_{Et} \frac{\omega_{Et}(A-1)}{\alpha + A(1-\alpha)} \nabla \alpha \right]_f \cdot S_f \quad (\text{B11})$$

```

DEtff = DEt1*alpha1 +
((nu2*DG2*YEt2+nu4*DEt2*YG2))/modnumis2;

volScalarField phiA ("phiA", rho*DEtff*(1.-A)/((1.-
alpha2)*A+(alpha2)*A));

surfaceScalarField phiAf ("phiAf",
fvc::interpolate(phiA)*fvc::snGrad(alpha2)*mesh.magSf());

```

A equação da concentração é então discretizada e resolvida implicitamente.

```

fvScalarMatrix CEtEqn
(
    fvm::ddt(rho,CEt)

```

```

+fvm::div(rhoPhi,CEt)
-fvm::laplacian(rho*DEtff,CEt)
+fvm::div(phiAf,CEt)
+(3*rho*MMEt/1000*(k1*(CTG*1/MMTG*1000)*(CEt*1/MMEt*1000)
))
-(3*rho*MMEt/1000*(k2*(CEE*1/MME*1000)*(CG*1/MMG*1000)))
);
CEtEqn.solve();

```

O fluxo de etanol através das faces das células é calculado e armazenado na equação phiCEtC. A variável mflux armazena este valor para o centro das células. A relação entre as variáveis e as equações é descrita nas Equações B12-B13.

$$\text{phiCEtC} \leftarrow \left[ \rho D_{Et} \frac{1-A}{\alpha + (1-\alpha)A} \nabla \alpha \right]_f \cdot S_f \quad (\text{B12})$$

$$\text{mflux} \leftarrow [C_{Et}(u-w) - D_{Et} \nabla C_{Et}] \cdot \nabla \alpha + \frac{A-1}{\alpha A + (1-\alpha)} D_{Et} C_{Et} \nabla \alpha \quad (\text{B13})$$

```

surfaceScalarField phiCEtC ("phiCEtC",
fvc::interpolate(rho*DEtff*(1.-A)*CEt/(alpha+(1.-
alpha)*A))*fvc::snGrad(alpha)*mesh.magSf());

mflux
fvc::reconstruct(CEtEqn.flux()+phiCEtC)&fvc::grad(alpha
1);

```

Finalmente, o fluxo é armazenado e pode ser pós-processado.

```

if(runTime.outputTime())
{
    mflux.write();
}

```

### B.3.6 Cabeçalho do transporte do componente triglicerídeos CTGEqn.H

Na sequência de execução do algoritmo, é introduzida a equação da concentração de triglicerídeos da fase óleo que que é resolvida assim como na seção B.3.5. A difusividade efetiva é calculada analogamente ao que foi feito para o etanol.

```

DTGff = DTG1*alpha1 + DTG2*(1.-alpha1);

fvScalarMatrix CTGEqn
(
    fvm::ddt(rho,CTG)
    +fvm::div(rhoPhi,CTG)
    -fvm::laplacian(rho*DTGff,CTG)
    +(rho*MMTG/1000*(k1*(CTG*1/MMTG*1000)*(CEt*1/MMEt*1000)))
    -(rho*MMTG/1000*(k2*(CEE*1/MME*1000)*(CG*1/MMG*1000)))
);

```

```
CTGEqn.solve();
```

### B.3.7 Cabeçalho do transporte do componente etil-ésteres CEEEqn.H

Na sequência de execução do algoritmo, é introduzida a equação da concentração de etil-ésteres da fase óleo que que é resolvida assim como na seção B.3.5. A difusividade efetiva é calculada analogamente ao que foi feito para o etanol.

```
DEEeff = DEE1*alpha1 + DEE2*(1.-alpha1);

fvScalarMatrix CEEEqn
(
    fvm::ddt(rho,CEE)
    +fvm::div(rhoPhi,CEE)
    -fvm::laplacian(rho*DEEeff,CEE)
    - (3*rho*MMEE/1000*(k1*(CTG*1/MMTG*1000)*(CEt*1/MMEt*1000)))
    + (3*rho*MMEE/1000*(k2*(CEE*1/MMEE*1000)*(CG*1/MMG*1000)))
);

CEEEqn.solve();
```

### B.3.8 Cabeçalho do transporte do componente glicerol CGEqn.H

Finalmente, na sequência do algoritmo é introduzida e calculada a equação da concentração de glicerol, que é resolvida assim como na seção B.3.5. Calcula-se, primeiro, o coeficiente efetivo, ou global, de difusão do glicerol, conforme a Equação 86 da Seção 3.4. A partir daí, o termo de fluxo da espécie é computado para o centro da célula e então extrapolado para as faces. A correspondência entre as variáveis e as equações são dadas conforme as Equações B14-B15.

$$\text{phiB} \Leftarrow \rho D_G \frac{\omega_G B}{\alpha + B(1 - \alpha)} \quad (\text{B14})$$

$$\text{phiBf} \Leftarrow \left[ \rho D_{Et} \frac{\omega_{Et} B}{\alpha + B(1 - \alpha)} \nabla \alpha \right]_f \cdot S_f \quad (\text{B15})$$

```
DGff = DG1*alpha1 +
((nu4*DEt2*YG2+nu2*DG2*YEt2))/modnumis2;

volScalarField phiG ("phiG", rho*DGff*B/((1.-
alpha2)*B+(alpha2)*B));

surfaceScalarField phiGf ("phiGf",
fvc::interpolate(phiG)*fvc::snGrad(alpha2)*mesh.magSf());
```

A equação da concentração é então discretizada e resolvida implicitamente.

```
fvScalarMatrix CGEqn
(
    fvm::ddt(rho,CG)
    +fvm::div(rhoPhi,CG)
    -fvm::laplacian(rho*DGff,CG)
    +fvm::div(phiGf,CG)
    - (rho*MMG/1000*(k1*(CTG*1/MMTG*1000)*(CEt*1/MMEt*1000)))
    + (rho*MMG/1000*(k2*(CEE*1/MME*1000)*(CG*1/MMG*1000)))
);
CGEqn.solve();
```

O fluxo de glicerol através das faces das células é calculado e armazenado na equação phiCGC. A variável m2flux armazena este valor para o centro das células. A relação entre as variáveis e as equações é descrita nas Equações B18-B19.

$$\text{phiCGC} \leftarrow \left[ \rho D_G \frac{B}{\alpha + (1 - \alpha)B} \nabla \alpha \right]_f \cdot S_f \quad (\text{B16})$$

$$\text{m2flux} \leftarrow [C_G(u - w) - D_G \nabla C_G] \cdot \nabla \alpha + \frac{B}{\alpha B + (1 - \alpha)} D_G C_G \nabla \alpha \quad (\text{B17})$$

```
surfaceScalarField phiCGC ("phiGCC",
    fvc::interpolate(rho*DGff*B*CG/(alpha+(1.-
    alpha)*B))*fvc::snGrad(alpha)*mesh.magSf());

m2flux =
    fvc::reconstruct(CGEqn.flux()+phiCGC)&fvc::grad(alpha);

if(runTime.outputTime())
{
    m2flux.write();
}
```

A viscosidade efetiva nuff é então corrigida pelas frações mássicas dos componentes como:

```
nuff =
((nu1*CTG)/((CTG+CEt+CEE+CG)))+(nu2*CEt)/((CTG+CEt+CEE+CG))+(nu3
*CEE)/((CTG+CEt+CEE+CG))+(nu4*CG)/((CTG+CEt+CEE+CG));
```

Finalmente, a fração molar dos componentes TG, Et, EE e G é atualizada. Assim como a fração molar de etanol na fase álcool YEt2, e a fração molar de glicerol na fase álcool YG2. Com isto é calculada a viscosidade da mistura na fase 2, numis2 e o módulo da velocidade modU. A conversão de óleo também é calculada e atualizada como OilConv. Após isto, as variáveis são registradas e o loop de tempo é reiniciado.

```

YTG = (CTG*1/MMTG) / (CTG*1/MMTG+Cet*1/MMEt+CEE*1/MMEE+CG*1/MMG) ;
YEt = (Cet*1/MMEt) / (CTG*1/MMTG+Cet*1/MMEt+CEE*1/MMEE+CG*1/MMG) ;
YEE = (CEE*1/MMEE) / (CTG*1/MMTG+Cet*1/MMEt+CEE*1/MMEE+CG*1/MMG) ;
YG = (CG*1/MMG) / (CTG*1/MMTG+Cet*1/MMEt+CEE*1/MMEE+CG*1/MMG) ;

YEt2 = YEt*(1.-alpha) ;
YG2 = YG*(1.-alpha) ;

numis2 = YEt2*nu2+YG2*nu4 ;

modU = mag(U) ;

OilConv = 100*(CG*modU) / (CTG0*UTG0) ;

if(runTime.outputTime())
{
    OilConv.write() ;
}

```

### B.3.9 Implementação das condições de fronteira

O último passo para implementação do modelo numérico é a condição de fronteira, incluída no pasta Make do *solver* com os arquivos em branco `myBoundaryCondition.C` e `myBoundaryCondition.H`. Estes arquivos são chamados no código principal.

Finalmente, na pasta Make, o arquivo file que contém os comandos de compilação do OpenFOAM é preenchido como:

```

biodieselFoamv6.C
EXE = $(FOAM_APPBIN)/biodieselFoamv6

```

## APÊNDICE C – Estrutura de um caso de simulação no OpenFOAM

A pasta que contém os arquivos necessários para rodar um caso do *solver* implementado biodieselFoam é composta pelas mesmas pastas que qualquer outro caso do OpenFOAM. Neste diretório está condito: a pasta 0, que contém as informações das condições iniciais e de contorno de cada variável; a pasta constant, que contém o arquivo transportProperties, que por sua vez informa todos os parâmetros físicos necessários para a simulação; a pasta system, que contém todas as configurações de esquemas de discretização e condições da simulação. No diretório do caso, também é comum que esteja disponível o arquivo da malha desenvolvida no SALOME 9.3, de format unv. A Figura C1 representa a estrutura básica de um diretório de simulação de um caso no OpenFOAM.



Figura C1. Estrutura de um diretório de simulação do caso em OpenFOAM.

### C.1 Condições iniciais e de contorno

Todas as variáveis de campo são descritas na condição inicial em arquivos separados. Cada arquivo contém as informações de dimensões, e valor padrão da variável no domínio de controle. Neste arquivo também estão informações das condições iniciais em seções específicas do micro reator: inlet-oil (entrada de óleo); inlet-ethanol (entrada de etanol); wall (paredes do micro reator); e outlet (saída).

#### C.1.1. Condição inicial da velocidade no arquivo U0

```

dimensions      [0 1 -1 0 0 0 0];

internalField   uniform (0 0 0);

boundaryField
{
    inlet-oil
    {
        type      fixedValue;
        value     uniform (0 -0.0748 0);
    }
    inlet-ethanol
    {

```

```

        type          fixedValue;
        value          uniform (0 0.0444 0);
    }
    wall
    {
        type          noSlip;
    }
    outlet
    {
        type          zeroGradient;
    }
}

```

### C.1.2 Condição inicial da pressão relativa P0

```

dimensions      [1 -1 -2 0 0 0 0];

internalField   uniform 0;

boundaryField
{
    inlet-oil
    {
        type          zeroGradient;
    }

    inlet-ethanol
    {
        type          zeroGradient;
    }

    wall
    {
        type          zeroGradient;
    }

    outlet
    {
        type          fixedValue;
        value          uniform 0;
    }
}

```

### C.1.3 Condição inicial da função indicadora de fase alpha0

```

dimensions      [0 0 0 0 0 0 0];

internalField   uniform 0;

boundaryField
{
    inlet-oil
    {
        type          inletOutlet;
        inletValue     uniform 1;
        value          uniform 1;
    }
}

```

```

    }
    inlet-ethanol
    {
        type            inletOutlet;
        inletValue      uniform 0;
        value           uniform 0;
    }
    wall
    {
        type            zeroGradient;
    }
    outlet
    {
        type            zeroGradient;
    }
}

```

#### C.1.4 Condição inicial da concentração de etanol CEt0

```

dimensions      [1 -3 0 0 0 0 0];

internalField   uniform 763;

boundaryField
{
    inlet-oil
    {
        type            inletOutlet;
        inletValue      uniform 0;
        value           uniform 0;
    }
    inlet-ethanol
    {
        type            inletOutlet;
        inletValue      uniform 763;
        value           uniform 763;
    }
    wall
    {
        type            zeroGradient;
    }
    outlet
    {
        type            zeroGradient;
    }
}

```

#### C.1.5 Condição inicial da concentração de triglicerídeos CTG0

```

dimensions      [1 -3 0 0 0 0 0];

internalField   uniform 0;

boundaryField
{
    inlet-oil
    {

```

```

        type          inletOutlet;
        inletValue    uniform 899;
        value         uniform 899;
    }
    inlet-ethanol
    {
        type          inletOutlet;
        inletValue    uniform 0;
        value         uniform 0;
    }
    wall
    {
        type          zeroGradient;
    }
    outlet
    {
        type          zeroGradient;
    }
}

```

### C.1.6 Condição inicial da concentração de etil-ésteres CEE0

```

dimensions      [1 -3 0 0 0 0 0];

internalField   uniform 0;

boundaryField
{
    inlet-oil
    {
        type          inletOutlet;
        inletValue    uniform 0;
        value         uniform 0;
    }
    inlet-ethanol
    {
        type          inletOutlet;
        inletValue    uniform 0;
        value         uniform 0;
    }
    wall
    {
        type          zeroGradient;
    }
    outlet
    {
        type          zeroGradient;
    }
}

```

### C.1.7 Condição inicial da concentração de glicerol CG0

```

dimensions      [1 -3 0 0 0 0 0];

internalField   uniform 0;

boundaryField

```

```

{
    inlet-oil
    {
        type            inletOutlet;
        inletValue      uniform 0;
        value           uniform 0;
    }
    inlet-ethanol
    {
        type            inletOutlet;
        inletValue      uniform 0;
        value           uniform 0;
    }
    wall
    {
        type            zeroGradient;
    }
    outlet
    {
        type            zeroGradient;
    }
}

```

### B.1.8 Condição inicial da viscosidade cinemática $\nu_{ff0}$

```

dimensions      [0 2 -1 0 0 0 0];

internalField   uniform 9.02e-07;

boundaryField
{
    inlet-oil
    {
        type            zeroGradient;
    }
    inlet-ethanol
    {
        type            zeroGradient;
    }
    wall
    {
        type            zeroGradient;
    }
    outlet
    {
        type            zeroGradient;
    }
}

```

### C.2 Propriedades físicas

Todas as propriedades físicas são descritas na pasta constant no arquivo transportProperties. Este arquivo contém todo o conjunto de variáveis descritas em todo o modelo numérico descrito no corpo da dissertação.

```

phases (phase1 phase2);

```

```

A    A [0 0 0 0 0 0 0] 0.25;

B    A [0 0 0 0 0 0 0] 1;

Cs   Cs [0 0 0 0 0 0 0] 1;

DEt1 DEt1 [0 2 -1 0 0 0 0] 3.994e-10;

DEt2 DEt2 [0 2 -1 0 0 0 0] 1.2e-09;

DTG1 DTG1 [0 2 -1 0 0 0 0] 1e-10;

DTG2 DTG2 [0 2 -1 0 0 0 0] 0;

DEE1 DEE1 [0 2 -1 0 0 0 0] 5e-08;

DEE2 DEE2 [0 2 -1 0 0 0 0] 0;

DG1  DG1 [0 2 -1 0 0 0 0] 1e-09;

DG2  DG2 [0 2 -1 0 0 0 0] 1e-08;

densTG densTG [1 -3 0 0 0 0 0] 8.994e02;

densEt densEt [1 -3 0 0 0 0 0] 7.63e02;

densEE densEE [1 -3 0 0 0 0 0] 8.6101e02;

densG densG [1 -3 0 0 0 0 0] 1.2443e03;

MMTG MMTG [0 0 0 0 0 0 0] 8.86e02;

MMEt MMEt [0 0 0 0 0 0 0] 4.6e01;

MMEE MMEE [0 0 0 0 0 0 0] 2.7e02;

MMG  MMG [0 0 0 0 0 0 0] 9.2e01;

nu3  nu3 [0 2 -1 0 0 0 0] 3.52e-06;

nu4  nu4 [0 2 -1 0 0 0 0] 1.18e-04;

k1   k1 [-1 3 -1 0 0 0 0] 8.32e-05;

k2   k2 [-1 3 -1 0 0 0 0] 6.07e-07;

UTG0  UTG0 [0 1 -1 0 0 0 0] 0.0748;

CTG0  CTG0 [1 -3 0 0 0 0 0] 899;

sigma          0.0022;

phase1
{
    transportModel  Newtonian;
    nu nu [0 2 -1 0 0 0 0] 2.36e-05;
    rho            899.40;
}

phase2

```

```

{
    transportModel  Newtonian;
    nu nu [0 2 -1 0 0 0 0] 9.02e-07;
    rho             763;
}

```

### C.3 Arquivos de malha

Nas simulações, foi utilizado o arquivo de malha desenvolvido no Salome 9.3, de formato UNV. Foi utilizado o comando `ideasUnvToFoam` para transformar este arquivo UNV em arquivo do formato FOAM. A malha construída foi, então, automaticamente armazenada na pasta `polymesh`, localizada no diretório `constant`.

### C.4 Configurações de simulação

A pasta `system` contém toda a informação necessária para configurar a simulação. Contém o arquivo `controlDict`, o qual informa o solver utilizado, o instante de tempo de onde começa a simulação, o intervalo de tempo, o intervalo de registro, a precisão do registro, etc. Se a simulação for conduzida em paralelo, o arquivo `decomposeParDict` contém a informação para dividir a malha.

O arquivo `fvSchemes` contém a informação sobre qual esquema de discretização é usado em cada termo do solver. Por outro lado, o arquivo `fvSolution` descreve todos os esquemas de iteração utilizados nos para resolver cada equação do solver. Por fim, o arquivo `setFieldsDict` informa a condição inicial em regiões específicas do domínio de escoamento.

#### C.4.1 controlDict

```

application      biodieselMixtureFoamv6;

startFrom        startTime;

startTime        0;

stopAt           endTime;

endTime          1;

deltaT           1e-6;

writeControl     adjustableRunTime;

writeInterval    1e-2;

```

```

purgeWrite      0;

writeFormat     binary;

writePrecision  6;

writeCompression off;

timeFormat      general;

timePrecision   8;

runTimeModifiable yes;

adjustTimeStep  yes;

maxCo           1;
maxAlphaCo      1;

maxDeltaT      1;

```

#### C.4.2 fvSchemes

```

ddtSchemes
{
    default          Euler;
}

gradSchemes
{
    default          Gauss linear;
}

divSchemes
{
    default          none;
    div(rhoPhi,U)    Gauss linearUpwind grad(U);
    div(Phi,omega)   Gauss linearUpwind grad(omega);
    div(phi,k)        Gauss linearUpwind grad(k);
    div(phi,alpha)    Gauss vanLeer01;
    div(phiIrb,alpha) Gauss interfaceCompression;
    div(((rho*nuEff)*dev2(T(grad(U)))) Gauss linear;
    div((muEff*dev(T(grad(U)))) Gauss linear;
    div(phiAf,CeT)    Gauss vanLeer;
    div(phiGf,CG)     Gauss vanLeer;
    div(rhoPhi,CeT)   Gauss vanLeer;
    div(rho*phi,CeT)  Gauss vanLeer;
    div(rhoPhi,CTG)   Gauss vanLeer;
    div(rho*phi,CTG)  Gauss vanLeer;
    div(rhoPhi,CEE)   Gauss vanLeer;
    div(rho*phi,CEE)  Gauss vanLeer;
    div(rhoPhi,CG)    Gauss vanLeer;
    div(rho*phi,CG)   Gauss vanLeer;
    div(rho*phi,U)    Gauss vanLeer;
    div(phi,rho1)     Gauss upwind;
    div(phi,rho2)     Gauss upwind;
}

fluxRequired

```

```

{
    CEt;
}

fluxRequired
{
    CTG;
}

fluxRequired
{
    CEE;
}

fluxRequired
{
    CG;
}

laplacianSchemes
{
    default          Gauss linear corrected;
}

interpolationSchemes
{
    default          linear;
}

snGradSchemes
{
    default          corrected;
}

```

### C.4.3. fvSolution

```

solvers
{
    "alpha.phase1.*"
    {
        nAlphaCorr          2;
        nAlphaSubCycles 1;
        cAlpha              1;

        MULESCorr          yes;
        nLimiterIter       5;

        solver              smoothSolver;
        smoother            symGaussSeidel;
        tolerance           1e-8;
        relTol              0;
    }

    CEt
    {
        solver              smoothSolver;
        smoother            symGaussSeidel;
    }
}

```

```

        tolerance      1e-6;
        relTol         0;
    }

    CTG
    {
        solver          smoothSolver;
        smoother        symGaussSeidel;
        tolerance       1e-6;
        relTol          0;
    }

    CEE
    {
        solver          smoothSolver;
        smoother        symGaussSeidel;
        tolerance       1e-6;
        relTol          0;
    }

    CG
    {
        solver          smoothSolver;
        smoother        symGaussSeidel;
        tolerance       1e-6;
        relTol          0;
    }

    "pcorr.*"
    {
        solver          GAMG;
        smoother        symGaussSeidel;
        tolerance       1e-6;
        relTol          0;
    }

    p_rgh
    {
        solver          PCG;
        preconditioner  DIC;
        tolerance       1e-07;
        relTol          0.05;
    }

    p_rghFinal
    {
        $p_rgh;
        relTol          0;
    }

    U
    {
        solver          smoothSolver;
        smoother        symGaussSeidel;
        tolerance       1e-06;
        relTol          0;
    }
}

PIMPLE
{

```

```

        momentumPredictor    no;
        nOuterCorrectors     1;
        nCorrectors          3;
        nNonOrthogonalCorrectors 0;
    }

    relaxationFactors
    {
        equations
        {
            ".*" 1;
        }
    }

```

#### C.4.4. setFieldsDict

```

defaultFieldValues
(
    volScalarFieldValue alpha.phase1 0
    volScalarFieldValue CEt 763
    volScalarFieldValue CTG 0
    volScalarFieldValue nuff 9.02e-7
);

regions
(
    boxToCell
    {
        box (-2 -2 -2) (-1 -1 -1);
        fieldValues
        (
            volScalarFieldValue alpha.phase1 0
            volScalarFieldValue CEt 0
            volScalarFieldValue CTG 0
            volScalarFieldValue nuff 0
        );
    }
);

```

**APÊNDICE D – Detalhamento dos dados de simulação da síntese de biodiesel.**

Tabela D1. Resultados da simulação da síntese de biodiesel a partir de óleo de girassol e catalisador alcalino para o planejamento experimental adotado.

Corrida	Fração molar de óleo	Fração molar de etanol	Fração molar de biodiesel	Fração molar de glicerol	Conversão de óleo (%)
1	0,0515897	0,338894	0,477468	0,132048	73,13
2	0,013055	0,445812	0,424680	0,118203	91,51
3	0,0323907	0,535095	0,332728	0,097859	72,56
4	0,0120086	0,391925	0,465215	0,130851	92,45
5	0,003434	0,467687	0,409634	0,119245	97,25
6	0,035097	0,430512	0,418856	0,115535	73,61
7	0,024034	0,327797	0,504534	0,142966	85,96
8	0,0109377	0,373689	0,482027	0,13347	92,31
9	0,0181822	0,497070	0,374821	0,109926	84,29

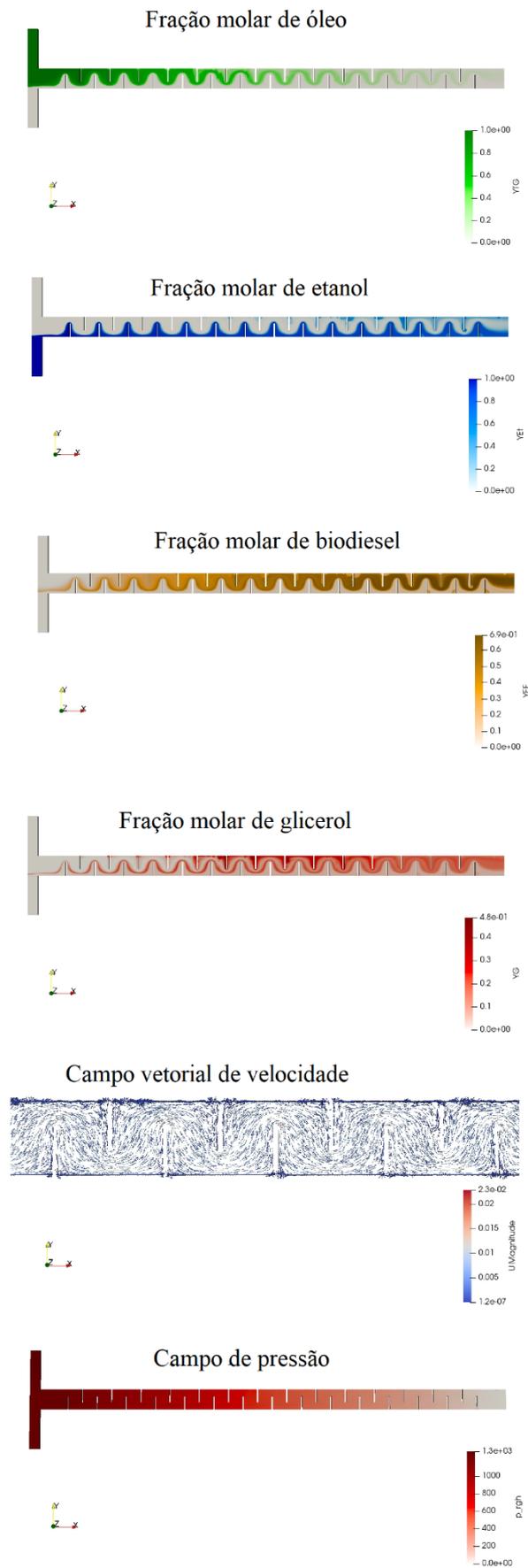


Figura D1. Resultados da simulação da síntese de biodiesel na Corrida 1

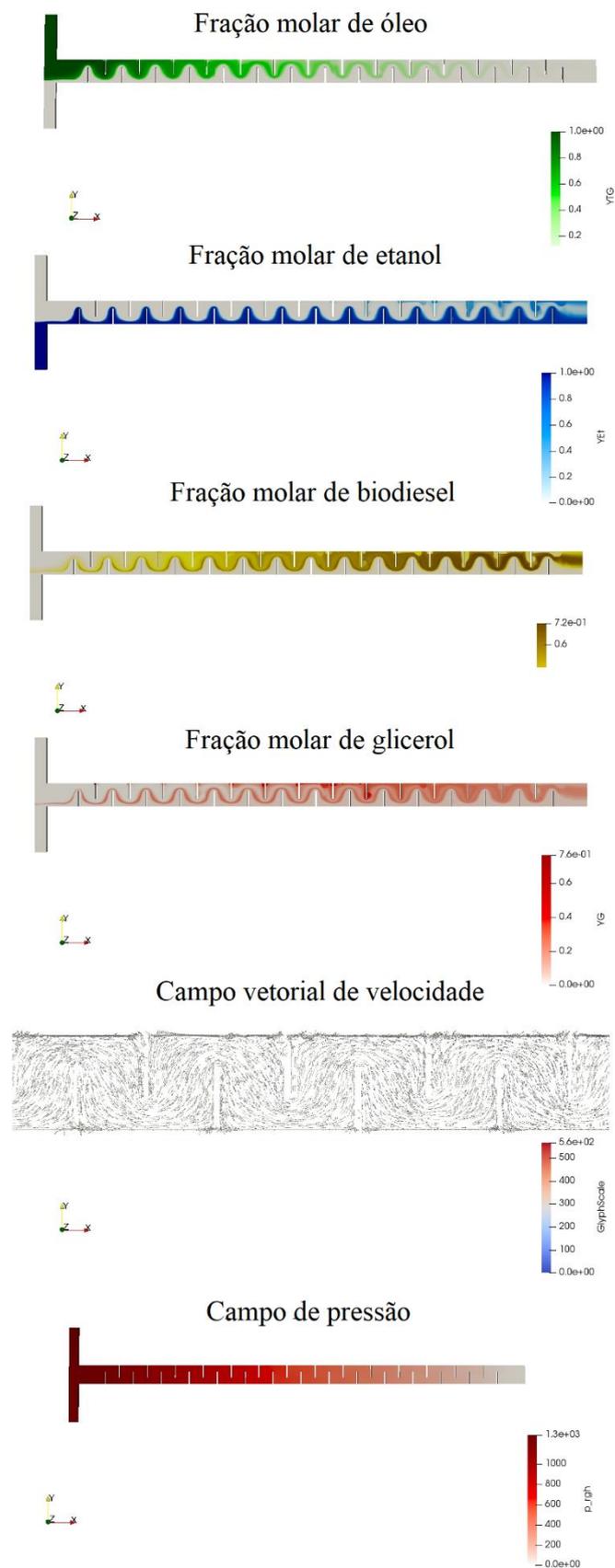


Figura D2. Resultados da simulação da síntese de biodiesel na Corrida 2.

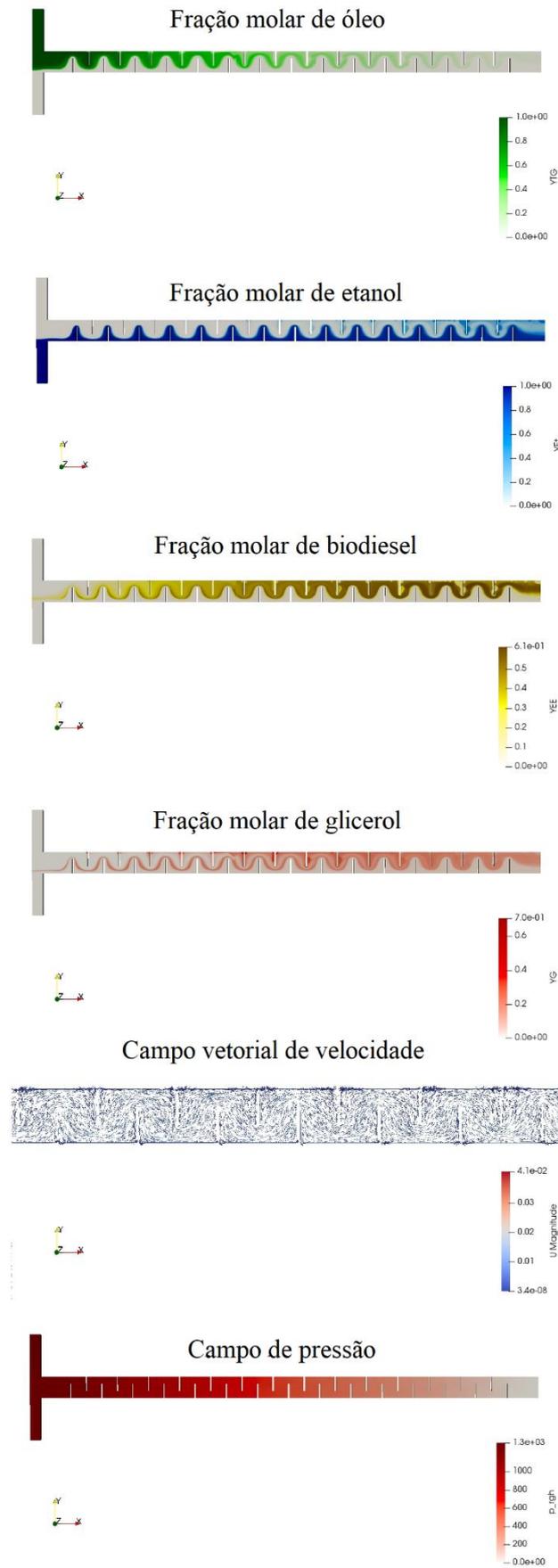


Figura D3. Resultados da simulação da síntese de biodiesel na Corrida 3.

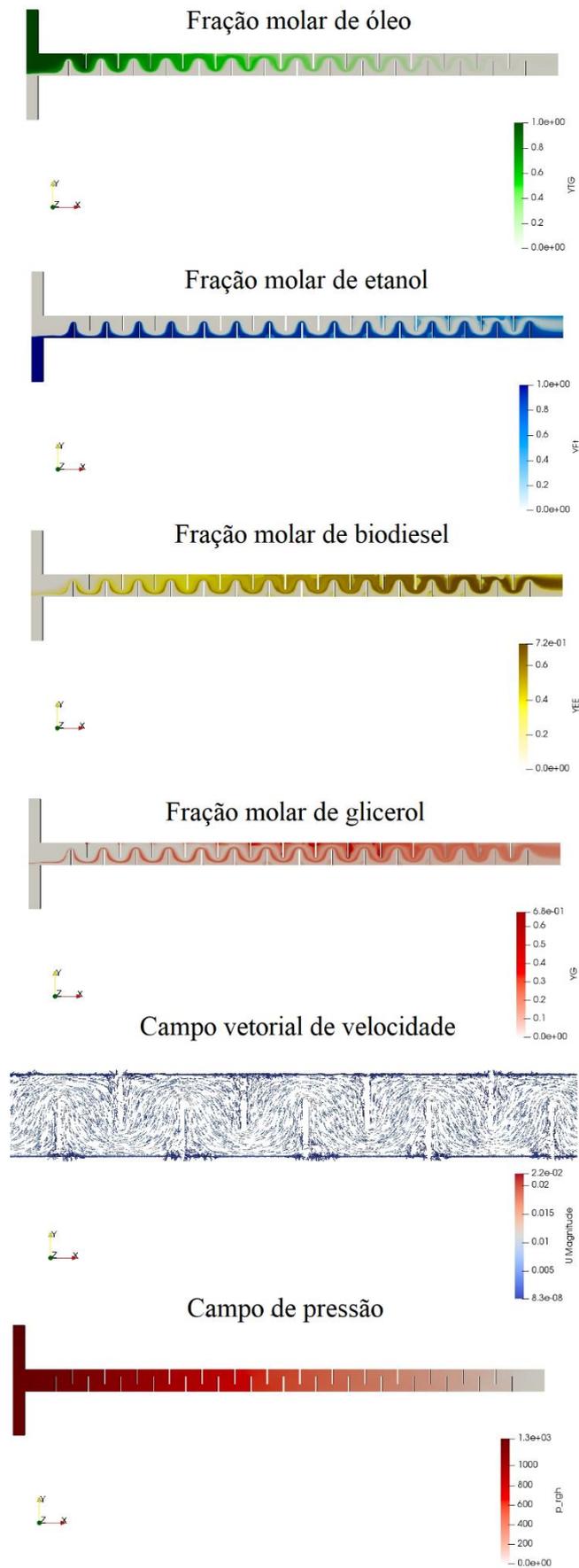


Figura D4. Resultados da simulação da síntese de biodiesel na Corrida 4.

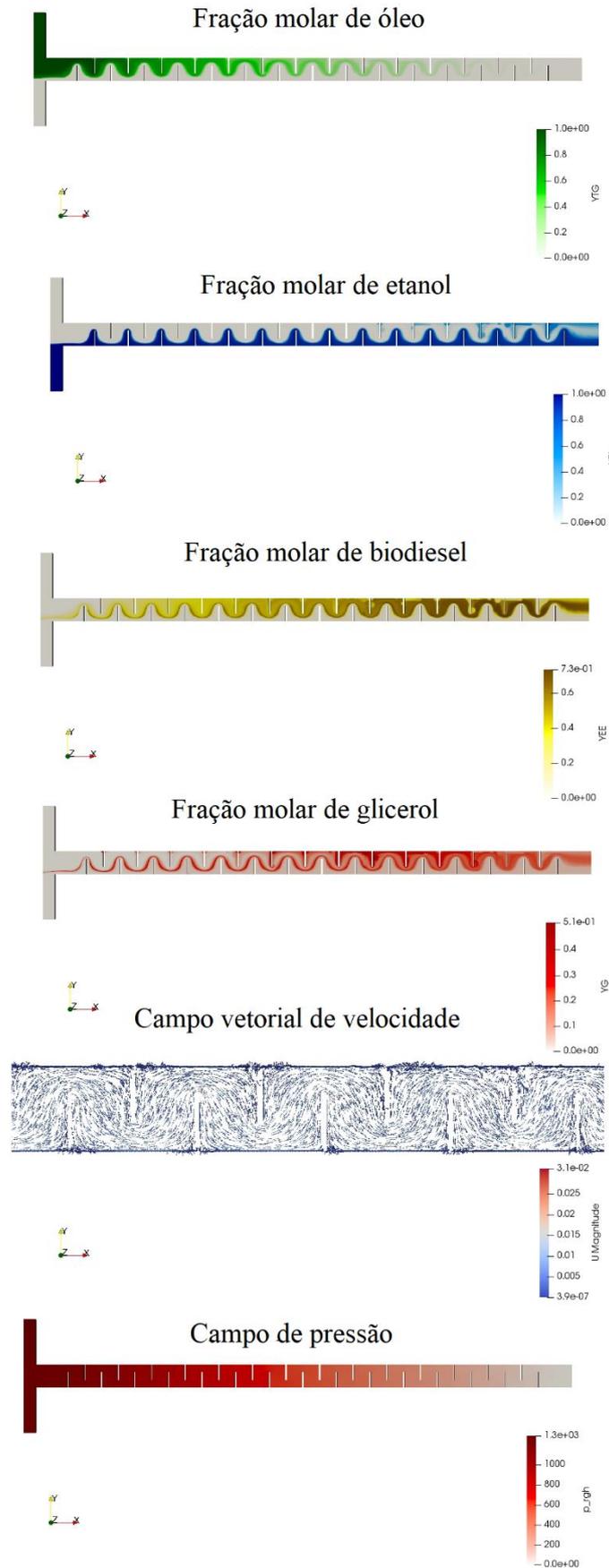


Figura D5. Resultados da simulação da síntese de biodiesel na Corrida 5.

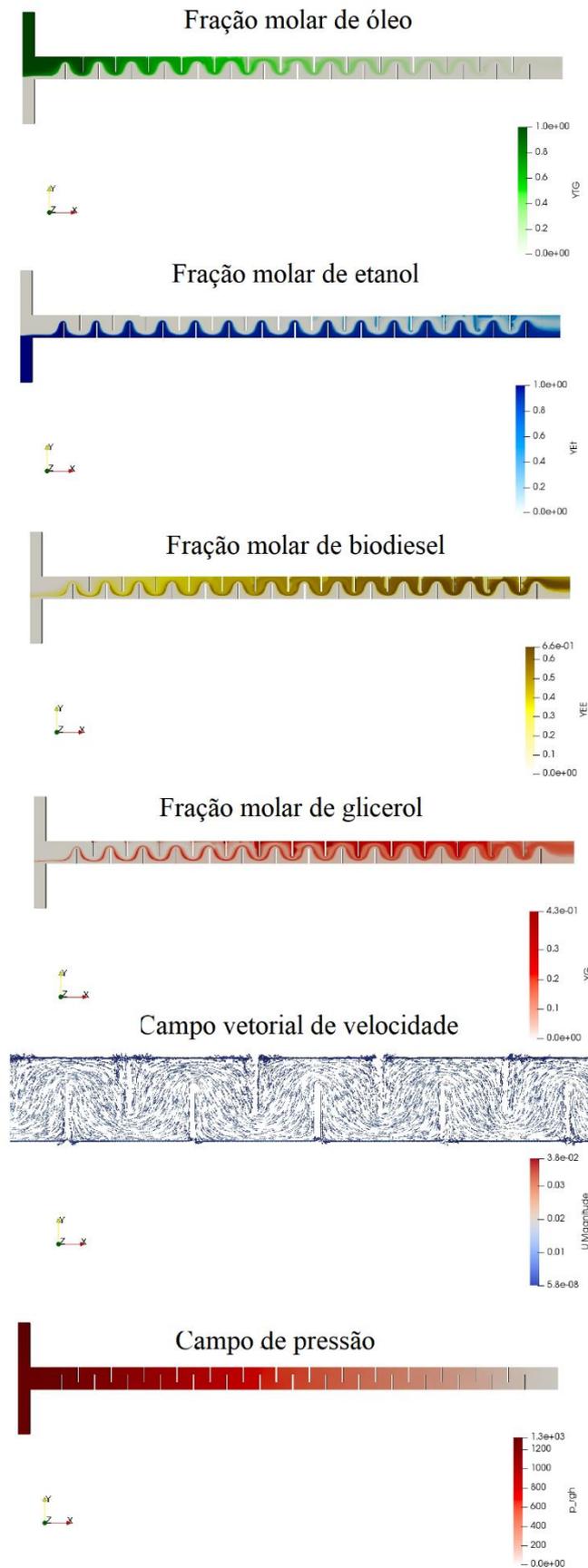


Figura D6. Resultados da simulação da síntese de biodiesel na Corrida 6.

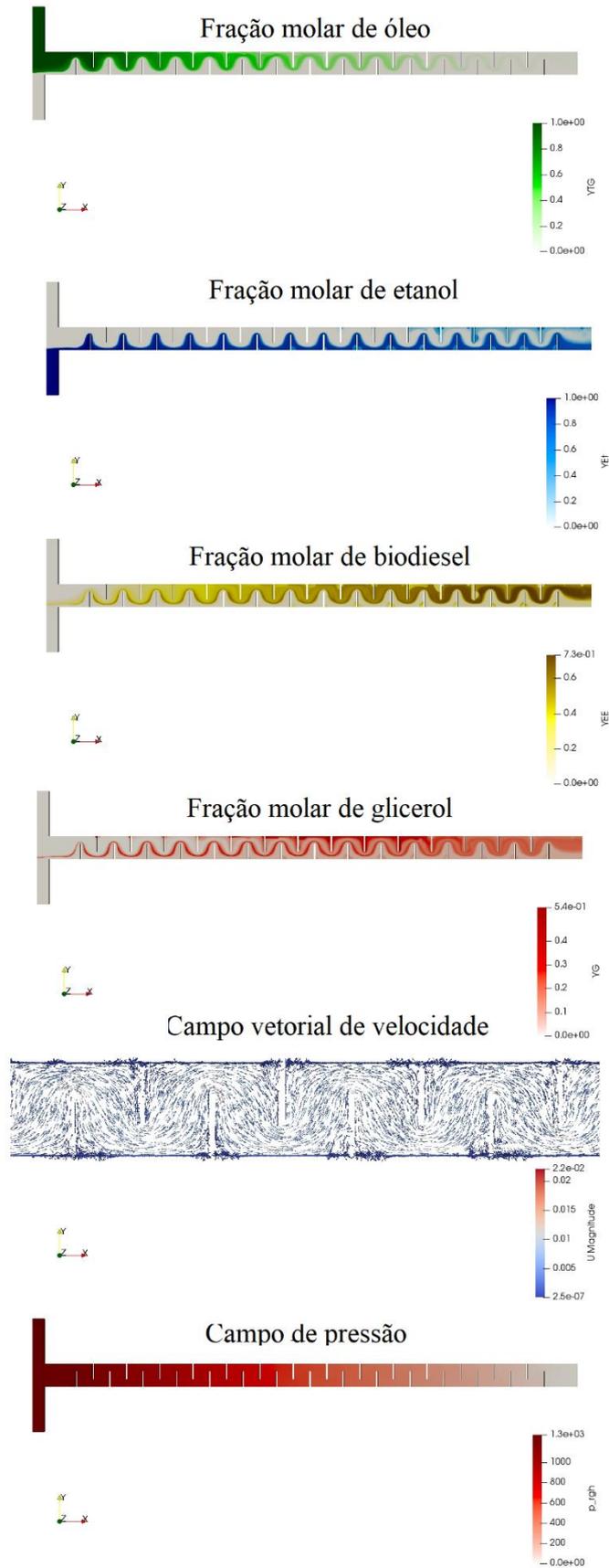


Figura D7. Resultados da simulação da síntese de biodiesel na Corrida 7.

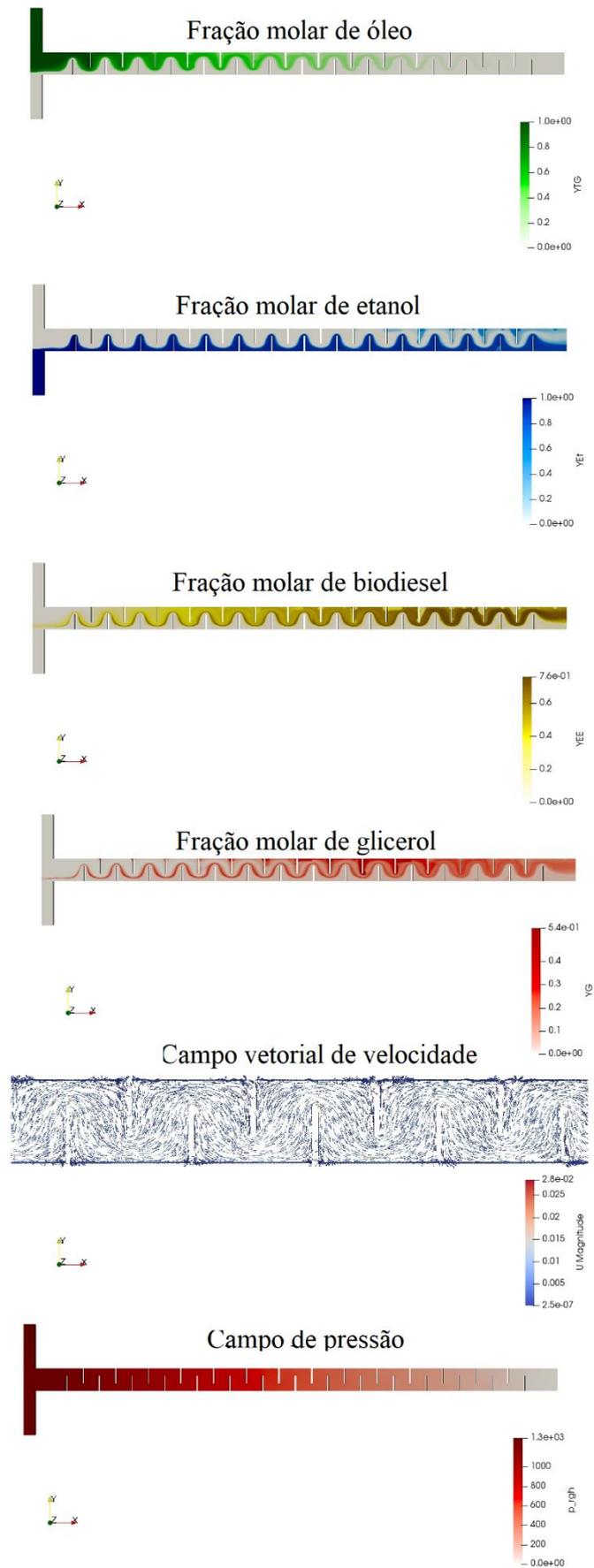


Figura D8. Resultados da simulação da síntese de biodiesel na Corrida 8.

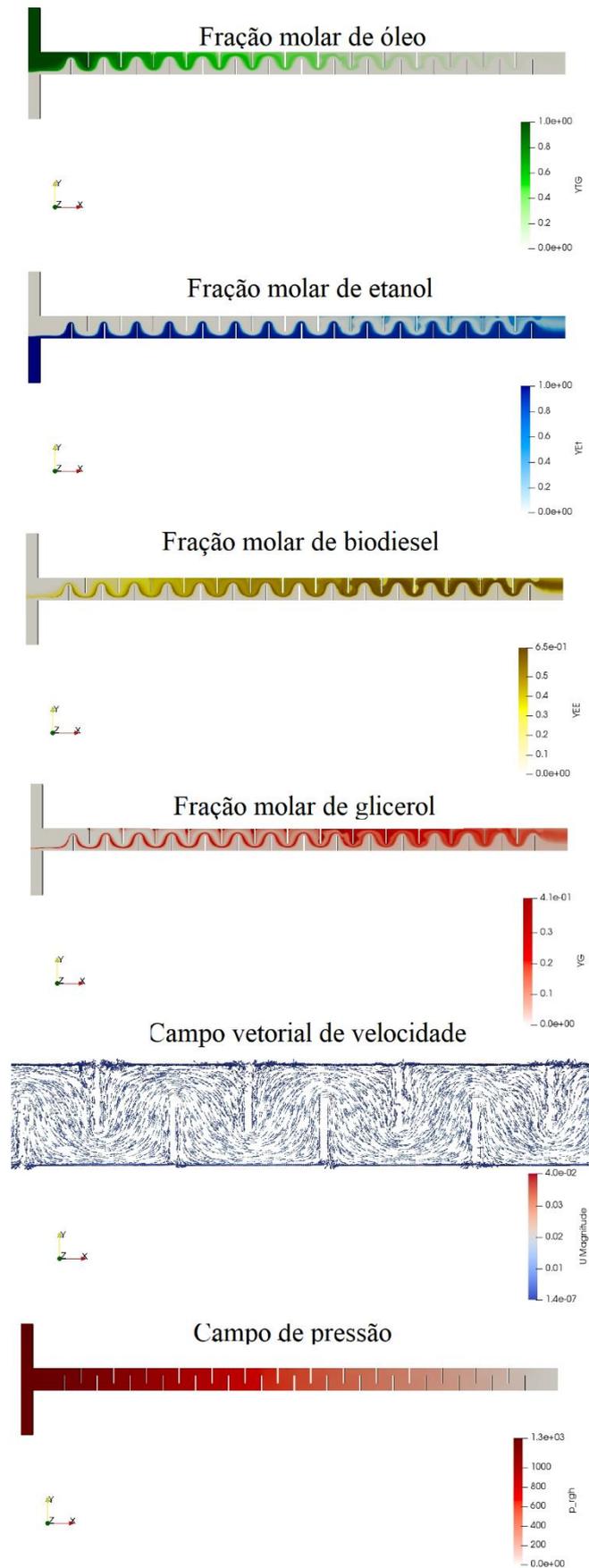


Figura D9. Resultados da simulação da síntese de biodiesel na Corrida 9.