

PROCESSO IRRADIADO POR MICRO-ONDAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL (6ª FASE)

Felipe Eiji Hirata¹; Luiz Alberto Jermolovicus²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT)

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT)

Resumo. *No presente trabalho, verificou-se a adequação de um tanque do tipo kettle para um reator operado no modo contínuo com mistura perfeita (CSTR) sem o uso de chicanas. Ou seja, aproximou-se o comportamento do reator real ao comportamento ideal de um reator físico, como descrito por Levenspiel. Este objetivo foi alcançado comparando a curva experimental da distribuição dos tempos de residência deste reator com o seu respectivo perfil teórico, aplicando o método estatístico de Kolmogorov-Smirnov (em inglês, Kolmogorov-Smirnov statistical test). Desta forma, determinou-se que a vazão global de reagentes foi o que definiu o objetivo, através da sua variação de 75,83 a 22,58 mL·min⁻¹, e utilizando cloreto de potássio (KCl) como o “traçador” nos ensaios. E no final dos ensaios, obteve-se que a condição ideal de operação foi com uma vazão volumétrica média de 71,17 mL·min⁻¹.*

Introdução

A ideia de usar a distribuição de tempos de residência (DTR) na análise do desempenho de reatores químicos foi, aparentemente, proposta inicialmente em um trabalho pioneiro de MacMullin e Weber. No entanto, o conceito não pareceu ter sido usado, extensivamente, até o início dos anos 50, quando o professor P. V. Danckwerts deu uma estrutura organizada ao assunto de DTR (FOGLER, 2009). Entretanto, no caso do CSTR o que se obtém é o tempo de residência médio, para a caracterização do reator real, devido à diferença do tempo de permanência dos átomos dentro deste reator.

A DTR é determinada experimentalmente com a injeção, no interior do reator, de uma substância química inerte, e completamente solúvel na solução, conhecida como traçador. Em uma perturbação em pulso, uma quantidade de traçador é, repentinamente, injetada de uma só vez na corrente de alimentação, em um tempo tão curto quanto possível. A concentração de saída é medida em função do tempo.

Às vezes, a curva da função de distribuição de tempo de residência, $E(t)$, é conhecida como função de distribuição da idade de saída, pois ao se considerar a “idade” de um átomo como o tempo em que este permaneceu dentro do reator, então $E(t)$ retrata a distribuição de idades da corrente efluente. Sendo assim, a curva E é a mais utilizada, pois caracteriza a extensão de tempo que os diversos átomos ficam no ambiente de reação (FOGLER, 2009).

Comumente, os tubos de entrada e de saída em reatores contínuos de tanque agitado se encontram próximos. Sendo assim, permanece a possibilidade de uma corrente de desvio

(*bypass*) mesmo em CSTR perfeitamente misturados. Além do mais, verificou-se a existência de regiões estagnantes (também, conhecidas como zonas mortas), onde praticamente não existem as transformações físico-químicas. Experimentos foram conduzidos para determinar a quantidade de material efetivamente desviado e o volume da zona morta. Ou seja, existe a necessidade de se realizar ensaios, como visto em pesquisas, para aproximar as características de um reator não ideal para às de um reator ideal para trazer qualidade aos resultados posteriores (FONSECA et al., 2011).

Materiais e Métodos

Neste tópico, descreveu-se os materiais e os equipamentos relevantes para dar prosseguimento aos ensaios realizados nesta fase de projeto. Assim como, a metodologia empregada e os modelos utilizados.

Curva de calibração

Nos ensaios, determinou-se uma concentração padrão de $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloreto de potássio (KCl), diluindo 0,7455 gramas num balão volumétrico de 100 mL com água destilada. Devido ao limite de medição do condutivímetro, as diluições realizadas variaram de 0,001 a $0,008 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ressaltando que, todas as diluições foram realizadas com balões volumétricas, as alíquotas foram transferidas com pipetas volumétricas e a massa de sal foi pesada numa balança analítica de precisão do LMO.

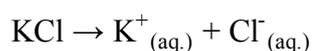


Figura 1 – Condutivímetro do LMO.



Ademais, o condutivímetro utilizado, como apresentado na Figura 1, foi zerado com água destilada até a condutividade de $0,0 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ entre cada teste conduzido, variando-se a concentração da solução.

Distribuição de tempo de residência (DTR)

Através dos ensaios realizados no laboratório de micro-ondas (LMO), difundiu-se a possibilidade de se utilizar do reator como uma ferramenta para a determinação da velocidade de reação. Esta particularidade foi possibilitada pela forma de processamento de carga em um CSTR ideal obtida neste trabalho.

Sendo assim, aplicou-se um balanço material a um reagente A qualquer, admitindo um sistema com o reagente no estado líquido e de densidade constante (LEVENSPIEL, 1974).

$$F_{A0} \cdot X_A = (-r_A) \cdot V \quad (1)$$

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (2)$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{(-r_A)} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} \cdot (-r_A)} \quad (3)$$

$$\tau = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} = \frac{C_{A0} \cdot X_A}{(-r_A)} \quad (4)$$

Assim, possibilitou-se determinar o valor da velocidade de reação experimentalmente, operando o CSTR em regime estacionário, como apresentado na Figura 2, colhendo os valores das concentrações de entrada, que era conhecida, e de saída de um reagente.

Enquanto que, a caracterização de reatores contínuos foi descrito conforme o seu regime de escoamento (LEVENSPIEL, 1974).

Figura 2 – Configuração do reator contínuo tipo tanque agitado de bancada vazio e em operação.



$$E = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5)$$

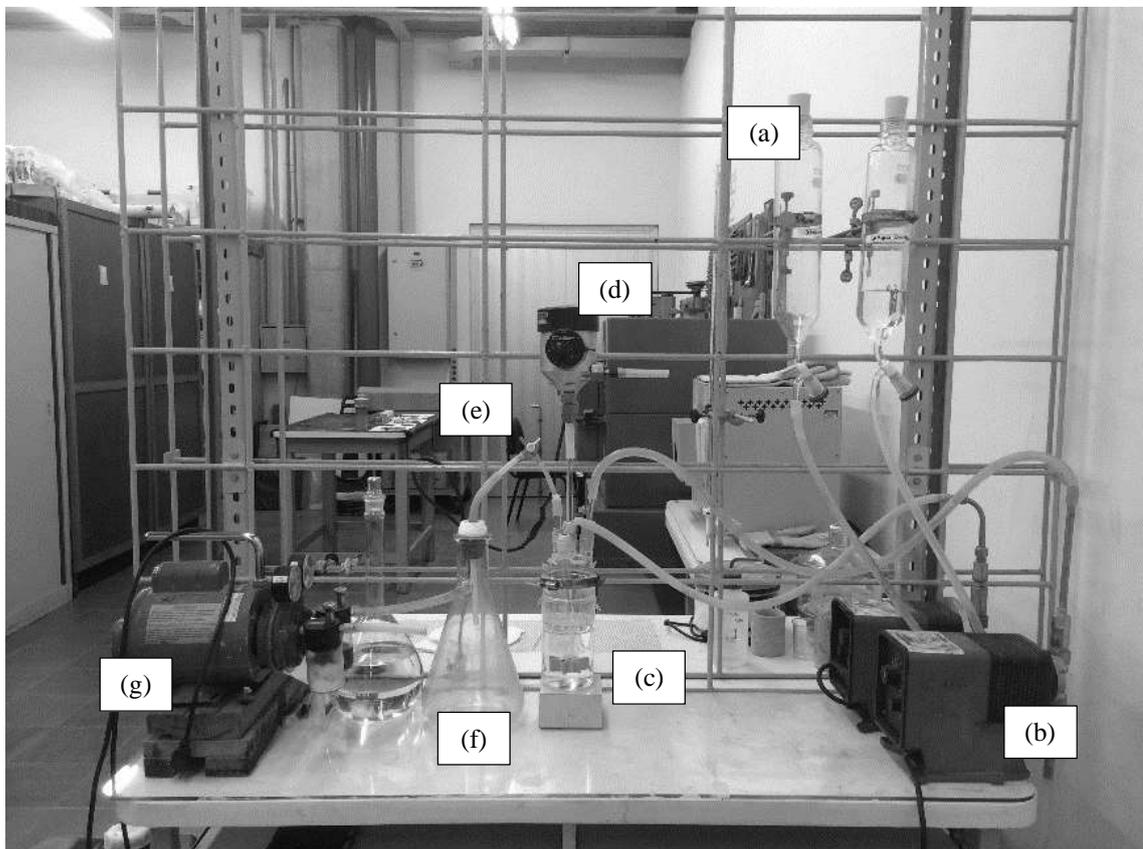
No caso da Equação (5) não ser atendida, o perfil da distribuição de tempos de residência se afasta do comportamento ideal, e a possibilidade de utilizar-se desta ferramenta para a determinação da velocidade de reação passa a ser altamente imprecisa.

Sendo assim, para a determinação do tempo de residência médio, recorreu-se a uma relação descrita por Levenspiel que estivesse em função da concentração ao longo do tempo (JERMOLOVICIUS, 1981).

$$\tau = \frac{\int t \cdot (C - C_0) dt}{\int (C - C_0) dt} \quad (6)$$

No estudo da distribuição do tempo de permanência do KCl no reator de bancada foram ensaiados testes, admitindo uma potência de 100% da bomba centrífuga da marca PULSAFEEDER, e variando este até, aproximadamente, 10% da sua potência total.

Figura 3 – Sistema montado para a determinação da distribuição do tempo de residência com uma perturbação em pulso utilizando KCl como traçador, exibindo o vaso de água destilada (a), as bombas centrífugas (b), o reator contínuo de tanque agitado (c), o agitador mecânico (d), a válvula T (e), o tanque de descarte (f) e a bomba de vácuo (g).



A bomba centrífuga (de 110 V) foi alimentada com apenas água destilada através de um tubo de silicone, a qual direcionou o fluido para o vaso do tipo *kettle* operado com um agitador mecânico. A operação do reator foi conduzida de forma que não houvesse a rotação sólida durante a mistura, mas que homogeneizasse o meio adequadamente com a injeção súbita do traçador. A retirada de amostras foi auxiliada por uma válvula T e por uma bomba de vácuo da marca Prismatec, porém observou-se que a retirada destas amostras por meio de uma seringa resultou em dados experimentais mais precisos. Sendo que, a retirada de amostra foi realizada acima do nível de operação definido (de, aproximadamente, nove centímetros acima da base do vaso reacional), com um passo de cinco, dez, trinta, sessenta e cento e vinte segundos.

Kolmogorov-Smirnov statistical test (KS-test)

O teste estatístico de Kolmogorov-Smirnov permite a comparação entre duas distribuições de resultados, como o estudo entre dados gerados experimentalmente com dados gerados por um modelo teórico. Porém, necessariamente, esta comparação visa verificar se existe uma diferença significativa entre estas duas distribuições de dados. Aliás, o *KS-test* supera o potencial estatístico da distribuição X^2 (chi quadrado), pois aquele não envolve o armazenamento de dados ou o cálculo de frequências esperadas em pontos discretos (CHAKRAVARTI et al., 1967).

A ferramenta fundamental do modelo estatístico envolve a construção de uma distribuição de frequências acumuladas a partir dos dados experimentais e do modelo teórico, onde a diferença máxima (D) entre as duas distribuições é o resultado do teste.

Ainda, o *KS-test* permite a comparação infinita de distribuições arbitrárias, ou seja, a distribuição não tem que ser necessariamente normal. Entretanto, o único contratempo neste modelo está na necessidade de pelo menos dez pontos para um resultado estatístico confiável.

Resultados e Discussão

Resultados da construção da curva de calibração

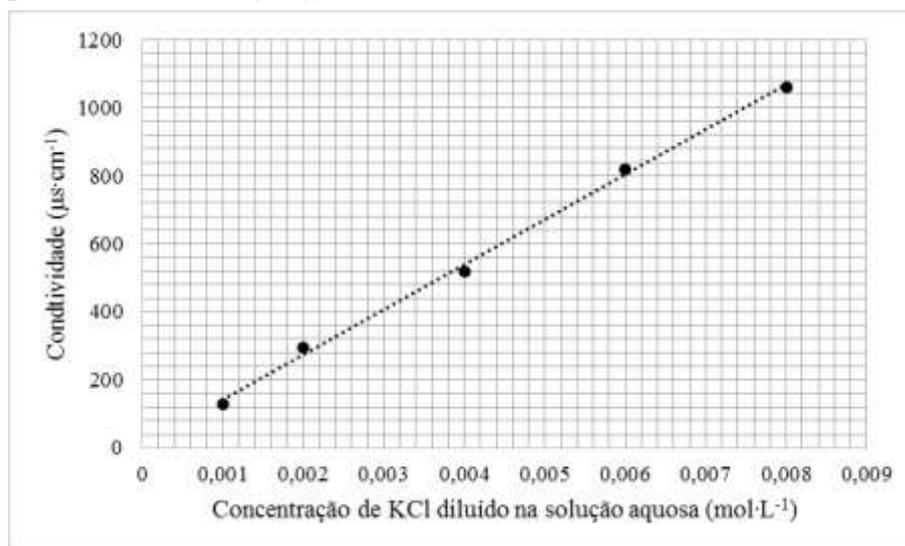
Tabela 1 – Resultados referentes à condutividade do cloreto de potássio numa solução aquosa diluída a partir da solução padrão (0,100 mol·L⁻¹).

Concentração (mol·L ⁻¹)	V _{transferido} (mL)	V _{balão volumétrico} (mL)	Condutividade (μs·cm ⁻¹)
0,001	1,00	100	129,1
0,002	1,00	50	295
0,004	2,00	50	518
0,006	3,00	50	819
0,008	4,00	50	1061

A curva de calibração, referindo à condutividade elétrica no meio em função da concentração de cloreto de potássio diluído na solução, foi encontrada com facilidade. Ao todo, obteve-se resultados condizentes com o da teoria e, razoavelmente, “ótimos” considerando um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9977 no ajuste de um modelo estatístico linear generalizado, como, por exemplo, da regressão linear.

$$y = 132326 \cdot x + 8,6524 \quad (7)$$

Figura 4 – Curva de calibração exibindo a condutividade no meio em função da concentração de cloreto de potássio diluído na solução plotada no *Microsoft Office Excel*®.



Resultados da curva C na análise da DTR

A partir da equação da curva de calibração determinada na Equação (7), possibilitou-se “rebatê” os dados obtidos da condutividade de cloreto de potássio no meio líquido, obtendo os resultados finais apresentados na Tabela 2 em função do tempo de operação. Na tabela, (i) representou a condutividade energética no meio líquido proporcionado pela dissociação do sal na água destilada e, (ii) representou a concentração de íons no meio líquido correspondente à condutividade obtida.

O ensaio α foi realizado operando a bomba centrífuga com uma potência de 100%, ou seja, a uma vazão volumétrica média de 75,83 mL·min⁻¹, e além disso, a retirada das amostras foi conduzida com o auxílio de uma bomba de vácuo. No caso do ensaio β , a bomba estava a uma potência de 60%, ou seja, a uma vazão média de 71,17 mL·min⁻¹, retirando as amostras à vácuo. Por fim, no ensaio γ , a bomba centrífuga operou com a mesma vazão volumétrica média de 71,17 mL·min⁻¹, mas neste caso, a retirada de amostras foi realizada através de uma seringa.

Tabela 2 – Resultados referentes à condutividade elétrica no meio líquido (i) e à sua correspondente concentração de sal dissociado na água destilada (ii).

Tempo (s)	Ensaio α		Ensaio β		Ensaio γ	
	(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
0	0,0	0,00007	0,0	0,00007	346	0,00255
5	323	0,00238	---	---	---	---
10	323	0,00238	354	0,00261	344	0,00253
20	313	0,00230	344	0,00253	338	0,00249
30	294	0,00216	330	0,00243	---	---
40	282	0,00207	---	---	---	---
50	266	0,00194	---	---	---	---
60	254	0,00185	301	0,00221	291	0,00213
120	186,5	0,00134	243	0,00177	242	0,00176
180	151,7	0,00108	---	---	---	---
240	113,0	0,00079	169,8	0,00122	173,6	0,00125
300	84,0	0,00057	---	---	---	---
360	63,2	0,00041	112,7	0,00079	115,9	0,00081
480	---	---	74,2	0,00050	76,7	0,00051
600	---	---	49,3	0,00031	51,2	0,00032
720	---	---	31,3	0,00017	35,2	0,00020

Resultados do teste estatístico de Kolmogorov-Smirnov

Através dos resultados organizados na Tabela 2, inseriu-se estes dados no programa de cálculo estatístico do *KS-test* fornecido no site *Tools for Science*, assim obtendo as distribuições da Figura 5, da Figura 6 e da Figura 7.

De acordo com os resultados referentes à Figura 7, verificou-se, graficamente e estatisticamente, que as condições de operação e de medição impostas neste ensaio foram as melhores. A partir destes resultados, obteve-se uma diferença máxima entre as distribuições acumulativas de apenas $D = 0,3000$, correspondendo a um valor *P-value* de 0,675. Sendo assim, pôde-se deduzir que não houve nenhuma diferença significativa entre as médias das distribuições. Entretanto, uma análise gerada pelo modelo estatístico informou que as duas distribuições estudadas apresentam uma chance de serem diferentes por 32,5%. Embora, tenha se corrigido o desvio encontrado no final da operação, na Figura 6, através da retirada das amostras por meio de uma seringa.

Figura 5 – Distribuição de frequência acumulativa do *KS-test* admitindo uma vazão volumétrica de $75,83 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, retirando as amostras à vácuo.

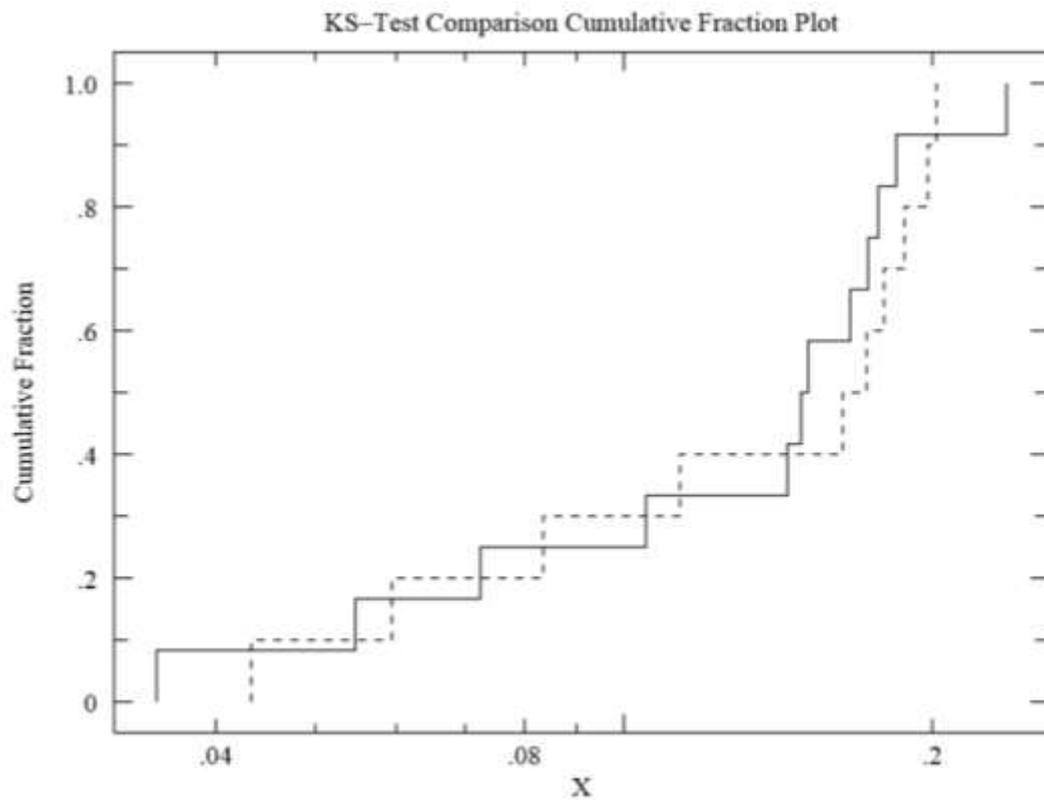


Figura 6 – Distribuição de frequência acumulativa do *KS-test* admitindo uma vazão volumétrica de $71,17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, retirando as amostras à vácuo.

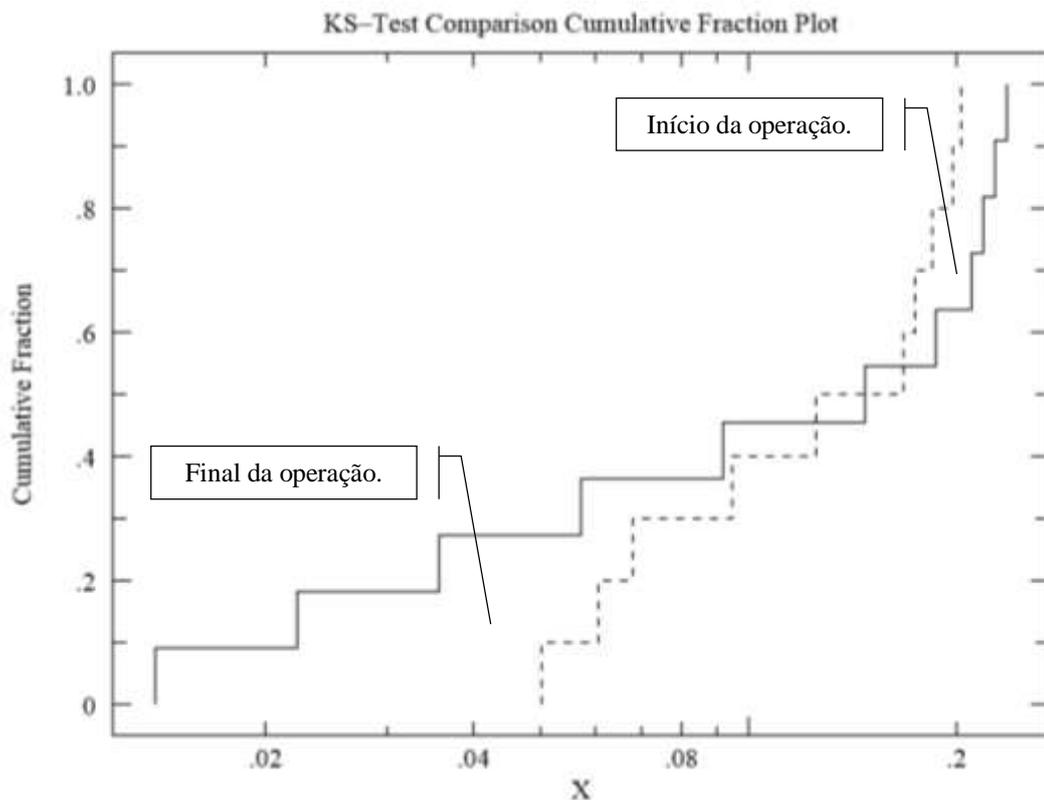
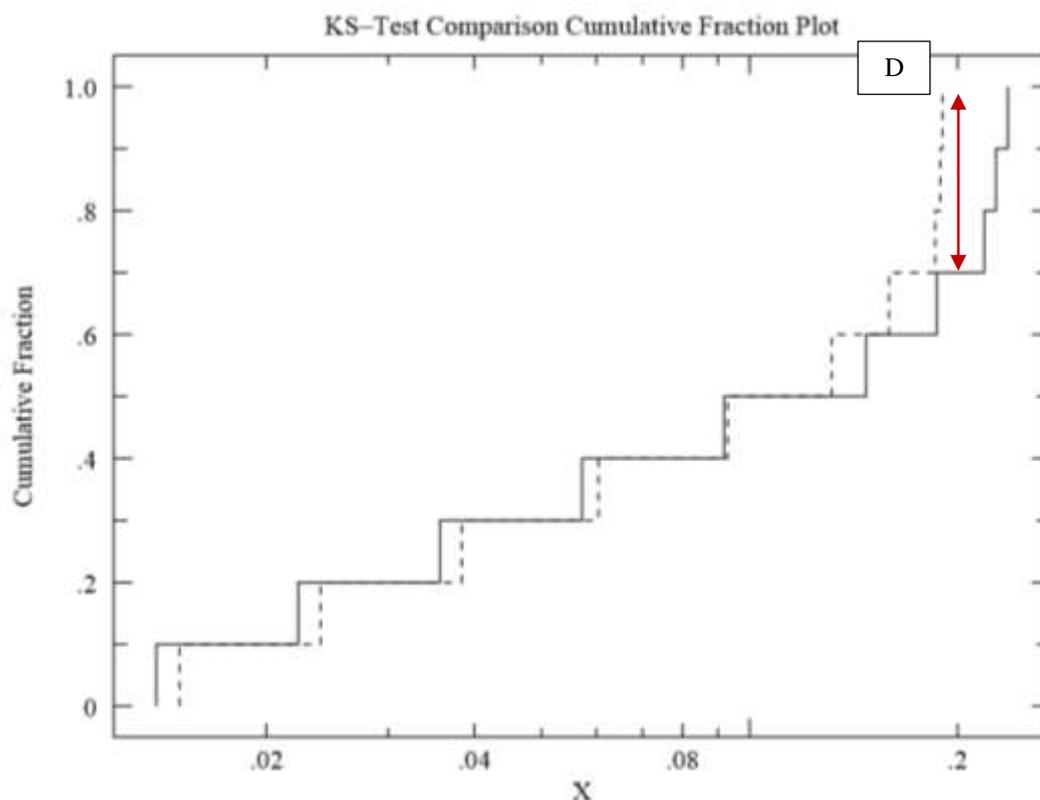


Figura 7 – Distribuição de frequência acumulativa do *KS-test* admitindo uma vazão volumétrica de $71,17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, retirando as amostras com uma seringa.



Conclusões

Após realizar a aproximação do comportamento de um reator real ao comportamento ideal de um reator físico, como descrito por Levenspiel, com sucesso. Através dos resultados deste trabalho, disponibiliza-se de uma ferramenta experimental para aferir se um “tanque” com a forma física de um CSTR é na realidade um CSTR, ou melhor, em quais condições de operação o vaso se comporta como um CSTR.

O objetivo do trabalho foi justificado por meio dos testes estatísticos de Kolmogorov-Smirnov em conjunto com os resultados alcançados operando um tanque do tipo *kettle* numa condição muito próxima a de um CSTR ideal. Sendo assim, não se pode definir um reator apenas pela sua forma física, mas pela sua aderência à equação teórica que caracteriza o comportamento dos diversos modelos de reatores contínuos.

Agradecimentos

O autor agradece ao suporte dado pela equipe do LMO composta pelo orientador, professor e doutor Luiz Alberto Jermolovicius, pelo professor Edmilson Renato de Castro, pela professora Renata Borges do Nascimento, pelo Dimitri Zinizopoulos Passeti e pela Lilian Cardoso de Mello. Ademais, ao suporte dado pelo Instituto Mauá de Tecnologia (IMT) por me permitir realizar o trabalho no seu recinto.

Referências Bibliográficas

- CHAKRAVARTI, L.; RAHA. *Handbook of Methods of Applied Statistics, Volume I*. John Wiley and Sons, 392-394 p.
- FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3ª ed. Trad. F. F. Moraes e L. M. Porto. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2009. 853 p.
- FONSECA, G. G. L.; MATIAS, J. O. A. *Determinação da distribuição do tempo de residência em processos químicos através do processamento digital de imagens*. Orientador: GUT, J. A. W. Maringá, PR: USP, 2011. Iniciação Científica – Universidade de São Paulo.
- JERMOLOVICIUS, L, A. *Contribuição ao cálculo de reatores para a produção de furfural*. Orientador: SCHNEIDERMAN, B. São Paulo, SP: USP, 1981. 136 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia – Universidade de São Paulo.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. Trad. de Sérgio Funchs Calil e Pedro Mauricio Büchler. São Paulo, SP: Edgard Büchler, EDUSP, 1974. v. 1. p. 83.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. Trad. de Sérgio Funchs Calil e Pedro Mauricio Büchler. São Paulo, SP: Edgard Büchler, EDUSP, 1974. v. 2. p. 213.
- TOOLS FOR SCIENCE. *KS-test Data Entry*. Disponível em: <http://www.physics.csbsju.edu/stats/KS-test.n.plot_form.html>. Acesso em: 08 de Abril de 2015.