

SIMULAÇÃO DA MISTURA DO ÓLEO DE SOJA COM ÁCIDO PERFÓRMICO EM MILIREATORES CONTÍNUOS

GV OLIVIERI¹, JJM CACHUMBA² e R GIUDICI¹

¹ Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química

² Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas

E-mail para contato: gustavo.vo@usp.br

RESUMO – *Inserido no escopo do estudo da reação de epoxidação do óleo de soja, o presente projeto visou à simulação da mistura entre o óleo de soja e o ácido perfórmico, reagentes da principal reação deste sistema reacional, em milireatores contínuos. Esta mistura foi simulada para um sistema isotérmico a 80 °C. Para isto, foram adotados dois milireatores com dimensões semelhantes, porém, diferindo pela presença ou ausência de micromisturadores, no formato de chicanas. Os resultados de índice de mistura para diferentes vazões nos dois milireatores indicam que somente o escoamento laminar presente nestes sistemas tende a produzir uma mistura eficiente entre os componentes somente para baixas velocidades de alimentação dos componentes. Para maiores valores do número de Reynolds, a implementação dos micromisturadores se mostrou necessária para obtenção de valores de índice de mistura muito próximos a 1.*

1. INTRODUÇÃO

Uma das atuais tendências em processos industriais está associada à consolidação do uso de substâncias derivadas de fontes renováveis, em contrapartida a substâncias não renováveis. Dentro deste escopo, o óleo de soja epoxidado (OSE) tem sido um candidato a substituir ftalatos como elementos em plastificantes para o policloreto de vinila (PVC), por conta da toxicidade elevada dos ftalatos (Fenollar *et al.*, 2009).

A reação de epoxidação do óleo de soja, em sua maneira mais simplificada, ocorre em um sistema bifásico líquido, por meio da adição de óleo de soja, peróxido de hidrogênio e um ácido carboxílico. A primeira reação principal, em fase aquosa, ocorre entre o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, gerando o ácido perfórmico, que tende a migrar para a fase orgânica por transferência de massa. A segunda reação principal, em fase orgânica, consiste na epoxidação do óleo de soja por intermédio do ácido perfórmico, sendo obtido o OSE. Além do OSE, esta reação tende a gerar produtos indesejados por conta das reações de abertura do anel oxirânico do OSE, o que pode ser minimizado pela adição de catalisadores seletivos e/ou pelo proporcionamento de condições reacionais adequadas para o sistema, sendo que a primeira opção pode não ser vantajosa econômica e ambientalmente.

Conforme destacado por Santana *et al.* (2019), a denominada Intensificação de Processos, que abrange uma miniaturização de sistemas, é um campo promissor para aplicação nos mais variados processos químicos. No âmbito das reações químicas, são utilizados microreatores (ou milireatores) para proporcionar tal abordagem. As principais vantagens destes dispositivos são a redução dos tempos de reação e o aumento das taxas de transferência de calor e de massa (Santana *et al.*, 2019).

Como uma continuação de outro trabalho do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (De Quadros Jr.; Giudici, 2015), está sendo desenvolvido um trabalho que tem por objetivo analisar o comportamento desta reação em um milireator tubular, em contrapartida aos convencionais reatores em batelada utilizados para este sistema reacional, com o intuito de proporcionar uma alternativa para o aumento da produtividade do OSE. Dentro deste contexto, o presente projeto propõe um horizonte, ao se analisar o comportamento da mistura entre o óleo de soja e o ácido perfórmico em dois milireatores, diferenciados pela presença ou ausência de chicanas que atuam como micromisturadores. Para isto, supõe-se que a reação de formação do ácido perfórmico já ocorre antes de sua alimentação no milireator e que, dentro do milireator, só ocorre uma mistura entre os componentes, a princípio.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os modelos CAD foram construídos no Autodesk Inventor, através das dimensões apresentadas a seguir, as quais visaram à obtenção de milireatores com volume aproximado de 37 mL, valor que teve por base o dispositivo utilizado no estudo de He *et al.* para aplicação na reação de epoxidação do óleo de soja. Ambos foram projetados em formato em Y, com comprimento longitudinal de 164 mm e área da seção transversal quadrada com 15 mm de lado. No milireator com chicanas, este possuía 7 chicanas com 1 mm de largura e 12 mm de altura, distribuídas a cada 20 mm ao longo do canal.

Para resolução das equações diferenciais decorrentes da fluidodinâmica deste problema, utilizou-se o programa Ansys Workbench. Para tanto, foram definidas malhas numéricas de tamanho entre 0,002 e 0,0025 cm. A qualidade das malhas foi avaliada com base em três parâmetros: *skewness*, em que são recomendados valores entre 0 e 0,5; *element quality*, em que são recomendados valores próximos a 1; *orthogonal quality*, em que são recomendados valores próximos a 1. As distribuições de tais parâmetros, exemplificadas para o milireator com chicanas, se encontra na Figura 1, em que se pode ser observado que tais critérios foram atingidos.

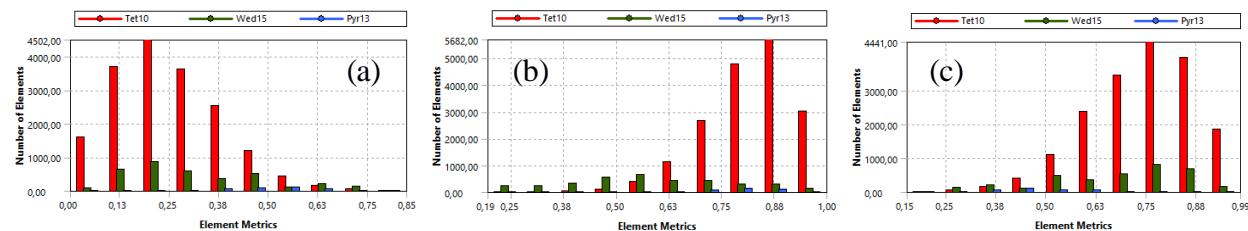


Figura 1 – Histogramas para o milireator com chicanas associados aos parâmetros:
(a) *skewness*; (b) *element quality*; (c) *orthogonal quality*.

Para realização das simulações, foi necessária a inserção de propriedades físico-químicas das substâncias em questão, tais como valores de massa molecular, densidade, viscosidade dinâmica e capacidade calorífica. Tais valores foram estimados com base em De Quadros Jr. (2015), Ullmann's (2011) e National Institute of Standards and Technology (2019).

Os resultados das simulações referentes à mistura de óleo de soja e ácido perfórmico foram descritos esquematicamente pela Figura 3, que mostra o perfil da fração mássica do óleo de soja ao longo dos milireatores em diferentes condições para o número de Reynolds (Re).

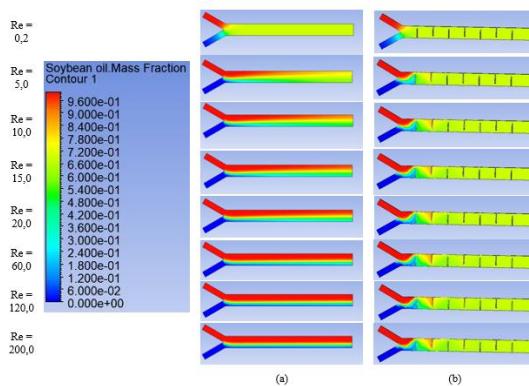


Figura 3 – Perfis para a fração mássica do óleo de soja ao longo dos milireatores para diferentes valores do número de Reynolds (Re): (a) milireatores sem micromisturadores; (b) milireatores com micromisturadores.

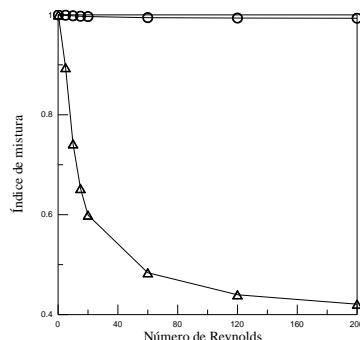


Figura 4 – Índice de mistura em função do número de Reynolds para os milireatores na ausência de micromisturadores (○) e na presença de micromisturadores (△).

A partir dos resultados das simulações acima, pôde ser estimado o índice de mistura para cada caso (Figura 4). Tal cálculo foi definido pela Equação 1, em que σ representa o desvio-padrão da fração mássica no plano transversal para o final do milireator e $\sigma_{\text{máx}}$ é o máximo desvio-padrão da fração mássica, calculado com base no plano transversal ao contato da alimentação dos componentes.

$$\text{Índice de mistura} = 1 - \sqrt{\sigma^2 / \sigma_{\text{máx}}^2} \quad (1)$$

3. CONCLUSÃO

O presente projeto visou a uma análise preliminar da reação de epoxidação do óleo de soja em milireatores, levando em conta somente a mistura entre os componentes da reação principal deste sistema reacional, o óleo de soja e o ácido perfórmico. Esta mistura foi simulada de forma isotérmica a 80 °C, considerando dois milireatores que diferiam pela presença ou ausência de micromisturadores (chicanas).

Após as simulações levando em conta diferentes velocidades de alimentação dos reagentes, foram determinados os índices de mistura para cada caso, os quais forneceram valores muito próximos de 1 para todos os casos analisados para o milireator na presença de chicanas. Já na ausência de chicanas, obteve-se índices de mistura próximos a 1 somente para baixas velocidades de alimentação dos componentes. Sendo assim, foi verificada a necessidade de implementação de micromisturadores para melhora da performance da mistura entre o óleo de soja e o ácido perfórmico.

4. AGRADECIMENTOS:

O presente trabalho foi realizado com apoio da FAPESP (processo 2019/00289-7), CNPq (processo 309444/2016-0) e CAPES (código de financiamento 001).

5. REFERÊNCIAS

DE QUADROS JR. JV. *Estudo da reação de epoxidação do óleo de soja em condição de remoção de calor máxima*. Orientador: R. Giudici, 97 p. (Tese de Doutorado) - Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

DE QUADROS JR. JV, GIUDICI R, Epoxidation of soybean oil at maximum heat removal and single addition of all reactants. *Chem. Eng. Proc.*, v. 100, p. 87-93, 2016.

FENOLLAR O, GARCÍA D, SÁNCHEZ L, LÓPEZ J, BALART R, Optimization of the curing conditions of PVC plastisols based on the use of an epoxidized fatty acid ester plasticizer. *Eur. Polym. J.*, v. 45, p. 2674-2684, 2009.

HE W, FANG Z, JI D, CHEN K, WAN Z, LI X, GAN H, TANG S, ZHANG K, GUO K, Epoxidation of Soybean Oil by Continuous Micro-Flow System with Continuous Separation. *Org. Process Res. Dev.*, v. 17, p. 1137-1141, 2013.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. *Isobaric Properties for Water*. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?P=1&TLow=70&THigh=90&TInc=1&Applet=on&Digits=5&ID=C7732185&Action=Load&Type=IsoBar&TUnit=C&PUnit=atm&DUnit=kg%2Fm3&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=uPa*s&STUnit=N%2Fm&RefState=DEF>. Acesso em: 15 dez. 2019.

SANTANA HS, SILVA JR. JL, TARANTO OP, Optimization of micromixer with triangular baffles for chemical process in millidevices. *Sensors & Actuators B: Chem.*, v. 281, p. 191-203, 2019.

ULLMANN'S *Encyclopedia of industrial chemistry*. 7 ed. Weinheim: Editora VCH, 2011.