

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**1° TEN ARTHUR PASSOS DA COSTA ARAGÃO BRAGA**

**ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL PARA AVALIAÇÃO DE  
EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE MICRORREACTORES DE FLUXO  
CONTÍNUO**

**Rio de Janeiro**

**2020**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

1° TEN ARTHUR PASSOS DA COSTA ARAGÃO BRAGA

ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL PARA AVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE  
CONVERSÃO DE MICRO-REATORES DE FLUXO CONTÍNUO

Projeto de Fim de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Jakler Nichele Nunes, D.Sc..  
Co-orientador: Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

Rio de Janeiro

2020

©2020

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos e resultados expressos neste trabalho são de responsabilidade dos autores e do orientador.

Braga, Arthur Passos da Costa Aragão  
Estudo teórico-computacional para avaliação de  
eficiência de conversão de micro-reatores de fluxo  
contínuo / Arthur Passos da Costa Aragão Braga –  
Rio de Janeiro, 2020.  
46 f.

Orientador: Jakler Nichele Nunes

Coorientador: Luiz Eduardo Pizarro Borges

Projeto Final de Curso (graduação) – Instituto  
Militar de Engenharia, Bacharel em Engenharia  
Química, 2019.

1. Microrreatores tubulares. 2. Reactive  
flow. 3. Simulação de processos químicos. I.  
Braga, Arthur Passos da Costa. II. Nunes, Jakler  
Nichele, orient. III. Borges, Luiz Eduardo,  
orient. IV. Título

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**1º Ten ARTHUR PASSOS DA COSTA ARAGÃO BRAGA**


**ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL PARA AVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE  
CONVERSÃO DE MICRORREATORES DE FLUXO CONTÍNUO**

Projeto de Fim de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

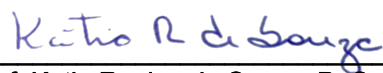
Orientador: Jakler Nichele Nunes - Maj, D. Sc.


Co-orientador: Luiz Eduardo Pizarro Borges - D. Sc

Aprovado em 29 de outubro de 2020 pela seguinte Banca Examinadora:

  
Maj Jakler Nichele Nunes – Maj, D. Sc. do IME – Presidente

  
Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D. Sc. do IME

  
Prof. Katia Regina de Souza, D. Sc. do IME

  
Prof. Fernando Cunha Peixoto, D. Sc. do IME

Rio de Janeiro  
2020

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que me ajudou a continuar, mesmo quando eu não acreditava que conseguiria fazê-lo.

À minha família, principalmente: à minha mãe, meu exemplo; ao meu avô, que me inspirou a trilhar este caminho; ao meu irmão, que sempre me apoiou; e à minha avó, que infelizmente já nos deixou, mas que certamente ainda nos acompanha em todos os momentos. A eles devo todos os sucessos que já alcancei.

Aos meus amigos, que tornaram inesquecível a minha jornada dentro e fora deste instituto.

A todos os meus professores, pelos ensinamentos de valor inestimável.

Aos meus orientadores, que me ajudaram a concluir este curso.

Por fim, ao Instituto Militar de Engenharia.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>7</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
1.1 REVISÃO DA LITERATURA .....	12
1.2 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA .....	13
1.3 OBJETIVOS .....	13
1.4 JUSTIFICATIVA .....	14
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>15</b>
2.1 ESCOAMENTO EM MICROCANAIS .....	15
2.2 FLUXO MOLAR .....	16
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>20</b>
3.1 SISTEMA DE ESCOAMENTO UNIDIMENSIONAL .....	21
3.2 SISTEMA DE ESCOAMENTO BIDIMENSIONAL .....	25
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
4.1 SISTEMA DE ESCOAMENTO UNIDIMENSIONAL .....	28
4.2 SISTEMA DE ESCOAMENTO BIDIMENSIONAL .....	33
<b>5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>37</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>39</b>
<b>7 APÊNDICE .....</b>	<b>41</b>
7.1 CÓDIGO EM MATLAB PARA O SISTEMA UNIDIMENSIONAL ESTACIONÁRIO .....	41
7.2 CÓDIGO EM MATLAB PARA O SISTEMA UNIDIMENSIONAL TRANSIENTE .....	42
7.3 CÓDIGO EM MATLAB PARA O SISTEMA BIDIMENSIONAL ESTACIONÁRIO .....	44

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fig. 1.1 Esquema de reator tubular .....	11
Fig. 2.1 Escoamento laminar em um tubo .....	16
Fig. 2.2 Balanço molar em elemento de fluido .....	17
Fig. 3.1 Discretização no eixo axial do canal de escoamento: vista lateral do tubo.....	20
Fig. 3.2 Discretização no raio do canal de escoamento: vista frontal do tubo ...	21
Fig. 3.3 Malha estabelecida para o caso unidimensional transiente, com discretização nos eixos axial e temporal.....	23
Fig. 4.1 Variação de $Da$ num escoamento unidimensional estacionário, considerando-se uma reação de primeira ordem com $Pe = 10^5$ .....	29
Fig. 4.2 Variação de $Pe$ num escoamento unidimensional estacionário, considerando-se uma reação de primeira ordem com $Da = 10$ .....	29
Fig. 4.3 Variação da ordem de reação num escoamento unidimensional estacionário, considerando-se $Da = 10$ e $Pe = 10^6$ .....	30
Fig. 4.4 Perfis de concentração ao longo do reator, em um escoamento unidimensional transiente, variando-se $t$ e tomando-se $Pe = 10^6$ e $n = 1$ .....	31
Fig. 4.5 Perfis de concentração ao longo do reator, em um escoamento unidimensional transiente, variando-se $t$ e tomando-se $Pe = 10^5$ e $Da = 1$ .....	32
Fig. 4.6 Diagrama de representação do escoamento bidimensional estacionário para uma reação de primeira ordem, com $a = 100$ e $b = 1000$ .....	33
Fig. 4.7 Perfis de concentração ao longo do reator, em um escoamento bidimensional transiente, variando-se $r$ e considerando-se $b = 1000$ e $n = 1$ ....	34
Fig. 4.8 Perfis de concentração ao longo do reator, em um escoamento bidimensional transiente, variando-se $r$ e considerando-se $a = 1000$ e $n = 1$ ....	35

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Símbolos Latinos

$A_S$	- área da seção reta
$c_0$	- concentração de entrada no reator
$c_A$	- concentração da substância $A$
$c^*$	- concentração adimensional do reagente
$c_{k,j}^*$	- concentração adimensional do elemento de posições axial $k$ e temporal $j$
$c_{i,k}^j$	- concentração adimensional do elemento de posições radial $i$ , axial $k$ e temporal $j$
$D_{AB}$	- difusividade média entre o reagente $A$ e o meio
$Da$	- número de Damköhler
$F_A$	- Taxa de fluxo molar da substância $A$
$i$	- índice da posição na malha radial
$j$	- índice da posição na malha temporal
$k$	- índice da posição na malha axial
$L$	- comprimento do canal de escoamento
$n$	- ordem da reação
$Pe$	- número de Peclet
$q_k^x$	- $x$ -ésimo termo de Runge-Kutta 4 no elemento de posição axial $k$
$r$	- posição no eixo radial do reator
$r_i$	- posição na malha radial do elemento $i$
$R$	- raio do reator
$R_A$	- taxa de reação da substância $A$
$Re$	- número de Reynolds
$t$	- variável temporal do escoamento
$t^*$	- variável temporal adimensional do escoamento
$t_j$	- posição na malha temporal do elemento $j$
$T$	- tempo total do escoamento na simulação



$u$	- função de distribuição radial de velocidades
$U$	- velocidade média do escoamento axial
$v$	- velocidade do fluxo de escoamento
$V$	- velocidade molar média
$W_A$	- fluxo molar no cilindro
$z$	- posição no axial do reator
$z_k$	- posição na malha axial do elemento $k$

### Símbolos Gregos

$\Delta r$	- tamanho do passo na malha radial
$\Delta t$	- tamanho do passo na malha temporal
$\Delta z$	- tamanho do passo na malha axial
$\mu$	- viscosidade do fluido
$\rho$	- massa específica do fluido
$\tau$	- tempo de residência no reator

## RESUMO

O presente Projeto de Fim de curso objetiva estudar o escoamento em microrreatores de fluxo contínuo, com análise da conversão. O escoamento pelos microcanais foi modelado matematicamente para as formas unidimensional, na qual se considerou apenas o fluxo axial, e bidimensional, com a presença também das variações provocadas pelo fluxo difusivo radial. O comportamento do perfil de concentrações e, conseqüentemente, da conversão foi analisado por meio de simulações computacionais com o apoio de um software. Os parâmetros presentes nas equações matemáticas foram analisados, buscando-se investigar como influenciavam nas concentrações e na conversão. No caso do escoamento unidimensional, foi determinada a influência dos números adimensionais de Damköhler, que provocava um aumento na conversão quando era incrementado, e de Peclet que mostrou a predominância do fluxo convectivo sobre o difusivo, sendo possível desconsiderar o último. No sistema bidimensional, também foram determinados números adimensionais como parâmetros das equações, e identificou-se uma distribuição de concentrações ao longo do tubo, com valores maiores no centro dele que nas bordas. Observou-se que a difusão radial tornava menor a variação radial das concentrações, contribuindo para o aumento da conversão. Em todos os casos, por serem utilizadas variáveis de pequena dimensão, métodos numéricos mais estáveis foram necessários para se alcançar a convergência dos resultados.

**Palavras-chave:** microrreatores tubulares, simulação computacional, fluido reativo.

## ABSTRACT

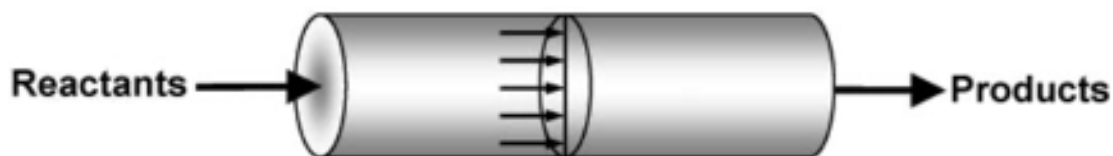
This work aims to study the reactive continuous flow in tubular microreactors, with focus in the conversion analysis. The flow in the microchannels was mathematically modelled for the unidimensional and bidimensional forms. In the unidimensional systems, only the axial flow was considered. In the bidimensional, it was also considered the diffusive radial flow. The concentrations' behavior and the conversion were analyzed using a software of computational simulation. The equation parameters were studied in order to investigate the way they influence the concentrations and the conversion. For the unidimensional flow, the adimensional numbers of Damköhler and Peclet were determined. The Peclet's growth provoked the predominance of the convective flow over the diffusive one, showing that it was possible to neglect the axial diffusive flow in microchannels equations. In the bidimensional system, other adimensional numbers were determined as well, and it was identified the concentration distribution throughout the radial component, with higher values in the channel's center compared to the borders. The radial diffusion was observed as a contributing factor for the conversion. For all the cases, more stable numerical methods were necessary to reach the convergency, due to the small dimension of some variables.

**Keywords:** tubular microreactos, computational simulation, reactive flow.

## 1 INTRODUÇÃO

Microrreatores tubulares são reatores similares aos do tipo *plug-flow* (PFR), porém com diâmetros bastante reduzidos, se comparados aos reatores convencionais. No caso dos microrreatores, o diâmetro se encontra numa faixa de 100  $\mu\text{m}$  a 2 mm. (TANIMU *et al*, 2017)

Da mesma forma que os PFR, eles podem ser representados da seguinte maneira:



**Figura 1.1** Esquema de reator tubular. (FOGLER, 2009)

No caso de um sistema em fluxo contínuo, os reagentes são inseridos de um lado do tubo a uma vazão predeterminada, a reação ocorre no percurso do escoamento dos fluidos, e os produtos e substâncias remanescentes são coletados na saída. (MCQUADE, SEEBERGER, 2013)

O diferencial dos microrreatores tubulares se encontra na pequena dimensão do seu diâmetro. Essa escala reduzida fornece características diferentes dos reatores tubulares convencionais: aumenta a taxa de transferência de calor e massa e assegura maior controle do processo (TANIMU *et al*, 2017), conferindo maior segurança (inclusive para reações exotérmicas e explosivas) (WOOTTON *et al*, 2002), mais rapidez de processo e menor geração de resíduos. (LIGUORI; BARBARO, 2014)

Algumas das vantagens obtidas são decorrentes das baixas vazões que podem ser inseridas nos microcanais, o que também limita a aplicação a reações que geram componentes sólidos e, conseqüentemente, reduz também a sua possibilidade de utilização em escala industrial. (SURYAWANSHI *et al*, 2018).

## 1.1 REVISÃO DA LITERATURA

Apesar de as vantagens oferecidas pelos microrreatores já serem há muito conhecidas, principalmente após o forte interesse que esse tipo de reator recebeu em pesquisas na década de 90, sua aceitação ainda não alcançou o patamar esperado. O seu desenvolvimento foi limitado pela criação de patentes sobre novas descobertas feitas em cima desses reatores, envolvendo, dentre outros aspectos, técnicas de fabricação de microrreatores, controle de processo e mistura de reagentes (HESSEL *et al*, 2008). Essa limitação também se deu pela especificidade de aplicações buscadas por aqueles que o estudavam. Por causa disso, o acesso a muitas características como métodos de fabricação e parâmetros necessários à utilização dos microrreatores foi dificultado. (TANIMU *et al*, 2017)

Quando foram introduzidos em pesquisas, os microrreatores eram voltados a atividades de triagem de alto desempenho, para análises biológicas. Hoje, apresentam uma gama mais ampla de aplicações, como catálise, eletroquímica, fármacos e nanopartículas. Entretanto, ainda apresentam muitas áreas a serem exploradas, como as de sínteses orgânicas, sendo capaz de formar um campo próprio de estudos. (BOHR *et al*, 2019; SANDEL *et al*, 2012; JORDA, VIZZA, 2012)

Atualmente, os grupos principais de microrreatores ou reatores de microfluxo são os de *chip*, que se assemelham a *chips* com tubos internos à estrutura, e os capilares, que são os que, de fato, mais se assemelham aos reatores tubulares clássicos e apresentam tubos de pequena dimensão radial. Esses reatores podem ser feitos de materiais como vidros, polímeros e sílica, com cada um apresentando diferentes vantagens operacionais ou econômicas. Por exemplo, os reatores de material polimérico têm menor custo, enquanto os de vidro podem operar a pressões mais elevadas (JENSEN *et al*, 2017; YAO *et al*, 2015).

No início dos estudos de microfluidos em *chips*, o material mais comum era o vidro, devido às suas propriedades, mas as dificuldades de processamento levaram a um avanço na utilização de tubos com material polimérico, como o PDMS (dimetil-polissiloxano). Quanto às perspectivas das técnicas de produção, a abordagem mais recente, porém ainda incipiente, envolve a utilização de impressão 3-D, que aumenta a simplicidade e a automação da manufatura dos dispositivos. (BOHR *et al*, 2019)

## 1.2 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

Dada a retomada do desenvolvimento das pesquisas sobre os reatores microtubulares e considerando a sua ampla perspectiva de aplicação, faz-se necessário compreender os fenômenos físicos e químicos que ocorrem em seu interior. Dessa maneira, seria aumentada a possibilidade de aplicações mais gerais dos modelos, de modo que não ficassem restritos a processos específicos.

Assim, no intuito de atingir uma maior compreensão dessa ferramenta, é importante que sejam desenvolvidos estudos nessa área, com destaque para a abordagem computacional, que permite uma maior capacidade de utilização de dados e realização de previsões de comportamento.

## 1.3 OBJETIVOS

A fim de demarcar as atividades a serem desempenhadas no projeto, visando atingir o objetivo geral de desenvolver um estudo teórico-computacional para avaliação da conversão de escoamentos reativos microcanais, foram estabelecidos os seguintes objetivos intermediários:

- a) Compreender as particularidades do escoamento em microcanais;
- b) Determinar os parâmetros necessários à análise bidimensional do fenômeno de escoamento nos microrreatores tubulares, considerando efeitos difusivos;
- c) Modelar o sistema matematicamente, fazendo as simplificações e considerações necessárias, voltando a aplicação para a parte de simulação computacional; e
- d) Analisar o comportamento da conversão do reator em função da variação dos diversos parâmetros do sistema.

#### 1.4 JUSTIFICATIVA

Os reatores microtubulares ainda se apresentam em fase de aprimoramento e são bastante promissores, com um amplo campo de pesquisa para aplicações mais gerais. Eles se mostram como uma importante ferramenta de síntese de substâncias químicas, possibilitando produção com alto rendimento e baixo consumo energético.

Além de sua relevância química e acadêmica, os reatores microtubulares apresentam também possibilidades de aplicações militares, uma vez que a segurança conferida pela sua pequena escala viabiliza a realização de reações altamente exotérmicas, que podem ser explosivas.

O presente trabalho se faz necessário também para a ampliação do conhecimento teórico acerca dos fenômenos que ocorrem nesse tipo de reator, considerando a expertise experimental já obtida em trabalhos anteriores. Desse modo, possibilita a expansão da complexidade da análise e a concatenação de modelos matemáticos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os diferentes tipos de escoamento podem ser usualmente classificados em laminares ou turbulentos, baseando-se no comportamento que o fluido apresenta. Essa classificação pode ser feita de acordo com o número de Reynolds, que é definido matematicamente como:

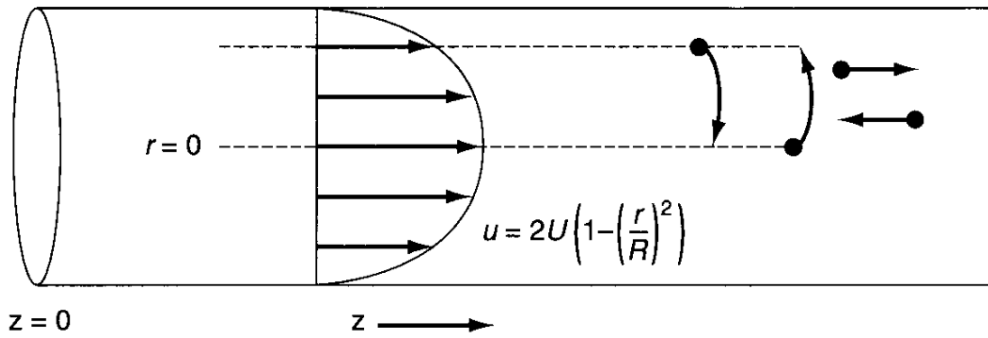
$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (2.1)$$

Na equação anterior,  $\rho$  é a massa específica do fluido,  $v$  é a velocidade de escoamento,  $L$  é o comprimento característico e  $\mu$  é a viscosidade do fluido (WELTY *et al*, 2008). A faixa de turbulência é estabelecida em para valores acima de 4000 em tubos cilíndricos convencionais, como os do PFR; a faixa laminar é observada abaixo de 2300. (INCROPERA *et al*, 2012).

### 2.1 ESCOAMENTO EM MICROCANALIS

Em escoamentos tubulares, mesmo com o raio reduzido de microcanais, o número de Reynolds ( $Re$ ) necessário para que ocorra a transição para um escoamento turbulento é na faixa de  $Re = 2000$ . No caso dos microrreatores, tem-se, em geral,  $Re$  baixo, caracterizando um escoamento laminar (OBER *et al*, 2015; POHAR, PLAZL, 2008). Nessa condição, pode-se observar o seguinte perfil no líquido no tubo:





**Figura 2.1** Escoamento laminar em um tubo. (FOGLER, 2009)

Dessa forma, o perfil da velocidade deixa de ser considerado uniforme, como no PFR convencional, e passa a ser parabólico. A velocidade axial  $u$  de escoamento do fluido pode ser escrita como:

$$u(r) = 2U \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (2.2)$$

Em que  $U$  é a velocidade de escoamento axial média no tubo,  $r$  é a coordenada radial que indica a distância do ponto analisado ao centro do tubo e  $R$  é o raio do tubo (FOGLER, 2009).

O regime laminar, em geral, pode prejudicar a mistura dos reagentes, porém, pelo fato de o sistema ser um microcanal, há uma promoção do efeito difusivo das moléculas de fluido. Esse efeito, usualmente desprezível nos reatores tubulares industriais, possibilita uma transferência de massa mais intensa, auxiliando a reação e os equilíbrios de temperatura, pressão e concentração. (TANIMU *et al*, 2017).

## 2.2 FLUXO MOLAR

A taxa de fluxo molar de uma substância  $A$  através de uma seção reta de área  $A_S$  em uma determinada direção  $z$  pode ser definida como:

$$F_{Az} = A_S \cdot W_{Az} \quad (2.3)$$

Onde  $W_{Az}$  é o fluxo molar de  $A$  na direção  $z$ .

Tomando-se um elemento de um fluido que contenha a substância  $A$ , observa-se o seguinte:

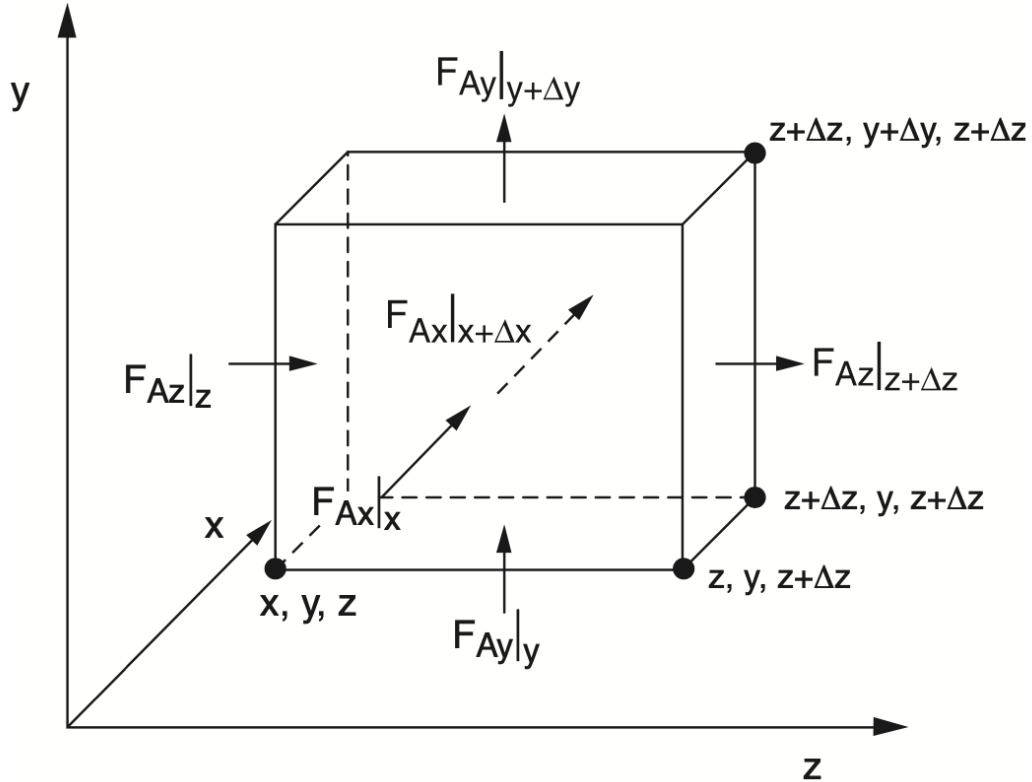


Figura 2.2 Balanço molar em elemento de fluido. (FOGLER, 2009)

Realizando-se o balanço do fluxo molar para o composto  $A$  no elemento de fluido acima, tem-se:

$$-\frac{\partial W_{Ax}}{\partial x} - \frac{\partial W_{Ay}}{\partial y} - \frac{\partial W_{Az}}{\partial z} + R_A = \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (2.4)$$

Em coordenadas cilíndricas:

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rW_{Ar}) - \frac{\partial W_{Az}}{\partial z} + R_A = \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (2.5)$$

Onde a equação do fluxo molar é dada por:

$$W_A = -D_{AB} \nabla c_A + c_A V \quad (2.6)$$

Na expressão anterior,  $c_A$  é a concentração do componente  $A$ ,  $z$  é coordenada axial do tubo,  $R_A$  é a taxa de formação do componente  $A$  por reação química,  $D_{AB}$  é a difusividade do componente  $A$  no líquido e  $V$  é a velocidade molar média. (FOGLER, 2009)

Considerando-se uma reação química do tipo  $A_{(\ell)} + B_{(\ell)} \rightarrow C_{(\ell)}$  não catalítica, com o componente  $B$  em excesso, não influenciando na cinética reacional, pode-se estabelecer:

$$R_A = -k c_A^n \quad (2.7)$$

Onde  $k$  é a constante de velocidade da reação química e  $n$  a sua ordem. (ATKINS, DE PAULA, 2008)

Logo, unindo-se as Eq. 2.5, 2.6 e 2.7, o transporte do componente  $A$  é dado por (FOGLER, 2009):

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \underbrace{u(r) \frac{\partial c_A}{\partial z}}_{\text{Convecção}} = D_{AB} \underbrace{\left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right]}_{\text{Difusão}} - \underbrace{k c_A^n}_{\text{Reação}} \quad (2.8)$$

Apesar de a difusão ser importante para mistura dos elementos reagentes no caso dos microcanais (WOITALKA *et al*, 2015), os efeitos da parcela da difusividade radial têm maior impacto no escoamento que a parcela axial, uma vez que o diâmetro do tubo apresenta uma ordem de grandeza muito inferior à do comprimento, intensificando os efeitos provocados pelas paredes internas.

Assim, nesse caso, pode-se escrever:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + u(r) \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_{AB} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) \right] - k c_A^n \quad (2.9)$$

Considerando-se apenas o escoamento axial, sem serem considerados os efeitos radiais, pode-se obter, a partir da Eq 2.8:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + U \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - kc_A^n \quad (2.10)$$

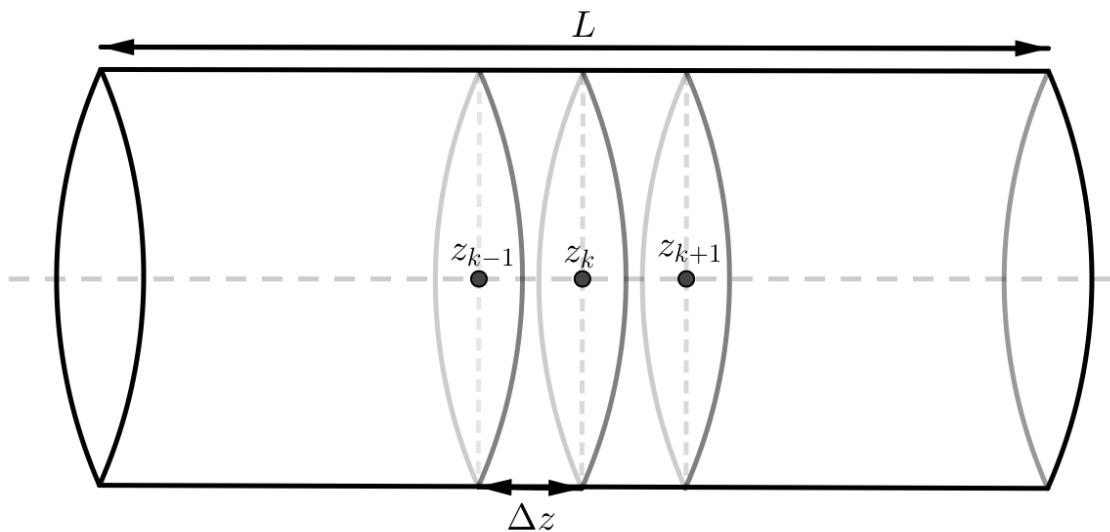
Em que  $U$  é a velocidade de escoamento pelo tubo. (FOGLER, 2009)

### 3 METODOLOGIA

A fim de encontrar a solução das equações diferenciais mostradas anteriormente, foram utilizados métodos numéricos. Para isso, utilizou-se o *software* MATLAB R2019b (MathWorks®). A reação considerada foi a já mencionada  $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(g)}$  não catalítica e homogênea, com o componente  $B$  em excesso (deixando a ordem dependente apenas da concentração de  $A$ ).

Em todos os casos, os sistemas de escoamento foram representados e divididos com malhas, fazendo-se a separação entre os pontos de aplicação dos métodos numéricos.

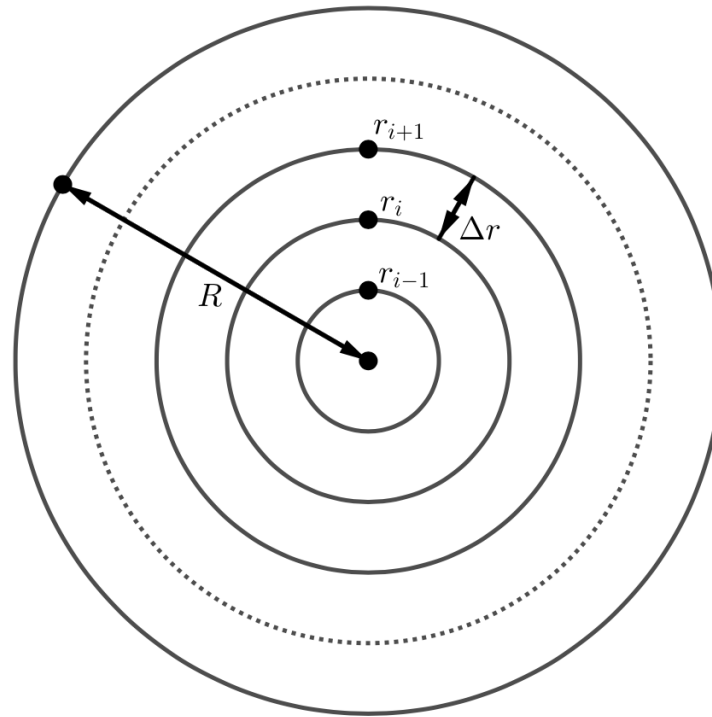
No caso do escoamento unidimensional, representado pela Eq 2.10, apenas o eixo axial do tubo foi analisado, conforme a malha apresentada na Fig 3.1. O comprimento total do tubo é  $L$ . A coordenada axial do  $k$ -ésimo ponto a partir da entrada do tubo e a distância entre pontos consecutivos são representadas, respectivamente, por  $z_k$  e  $\Delta z$ .



**Figura 3.1** Discretização no eixo axial do canal de escoamento: vista lateral do tubo.

Para o escoamento bidimensional, além da malha do eixo axial, também o eixo radial foi discretizado, conforme a Fig 3.2. Nesse caso, tomando-se  $R$  como o raio do tubo, considerou-se que o escoamento não apresentava variação angular, significando que pontos que apresentam a mesma distância do centro foram

interpretados como fisicamente equivalentes. A coordenada radial do  $i$ -ésimo ponto a partir do centro e a distância entre dois pontos consecutivos são, respectivamente,  $r_i$  e  $\Delta r$ .



**Figura 3.2** Discretização no raio do canal de escoamento: vista frontal do tubo.

### 3.1 SISTEMA DE ESCOAMENTO UNIDIMENSIONAL

No caso do sistema unidimensional, foi utilizada apenas a malha apresentada na Fig 3.1. Para que esse caso pudesse ser trabalhado com menor interferência das dimensões do sistema, a equação foi adimensionalizada. As novas variáveis passaram a ser  $z^* = z/L$ ,  $t^* = Ut/L$  e  $c^* = c_A/c_0$ , obtendo-se:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + U \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} - kc_A^n \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial (c_0 c^*)}{\partial \left(\frac{Lt^*}{U}\right)} + U \frac{\partial (c_0 c^*)}{\partial (Lz^*)} = D_{AB} \frac{\partial^2 (c_0 c^*)}{\partial (Lz^*)^2} - k(c_0 c^*)^n \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial c^*}{\partial t^*} + \frac{\partial c^*}{\partial z^*} = \frac{D_{AB}}{LU} \frac{\partial^2 c^*}{\partial z^{*2}} - \frac{Lkc_0^{n-1}}{U} (c^*)^n \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial c^*}{\partial t^*} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 c^*}{\partial z^{*2}} - \frac{\partial c^*}{\partial z^*} - Da \cdot (c^*)^n \quad (3.4)$$

Onde  $Pe = LU/D_{AB}$  e  $Da = Lkc_0^{n-1}/U = \tau kc_0^{n-1}$  são, respectivamente, os números de Peclet e Damköhler, sendo  $\tau$  o tempo de residência no reator. (INCROPERA *et al*, 2011)

Aplicou-se o Método de Diferenças Finitas na equação do escoamento para um ponto de concentração adimensional  $c^*(z_k^*, t_j^*) = c_{k,j}^*$ . Foram utilizadas diferenças centradas de segunda ordem para todas as derivadas em coordenadas espaciais, a fim de que apresentem erros de mesma ordem, obtendo-se:

$$\frac{\partial c_{k,j+1}^*}{\partial t^*} = \frac{1}{Pe} \left( \frac{c_{k+1,j}^* - 2c_{k,j}^* + c_{k-1,j}^*}{(\Delta z)^2} \right) - \left( \frac{c_{k,j}^* - c_{k-1,j}^*}{\Delta z} \right) - Da \cdot (c_{k,j}^*)^n \quad (3.5)$$

Para o caso estacionário, a derivada temporal é nula. Com efeito, a equação anterior torna-se:

$$0 = \frac{1}{Pe} \left( \frac{c_{k+1}^* - 2c_k^* + c_{k-1}^*}{(\Delta z)^2} \right) - \left( \frac{c_k^* - c_{k-1}^*}{\Delta z} \right) - Da \cdot (c_k^*)^n \quad (3.6)$$

Para esse caso, o problema se reduz a um sistema de equações diferenciais ordinárias, cujas condições contorno (CC) estabelecidas foram:

$$CC_1: z = 0 \rightarrow c_A = c_0 \Rightarrow z^* = 0 \rightarrow c^* = 1 \quad (3.7)$$

$$CC_2: z = L \rightarrow \frac{dc_A}{dz} = 0 \Rightarrow z^* = 1 \rightarrow \frac{dc^*}{dz^*} = 0 \quad (3.8)$$

Em notação numérica:

$$CC_1: c^*(r_i, 0) = 1 \quad (3.9)$$

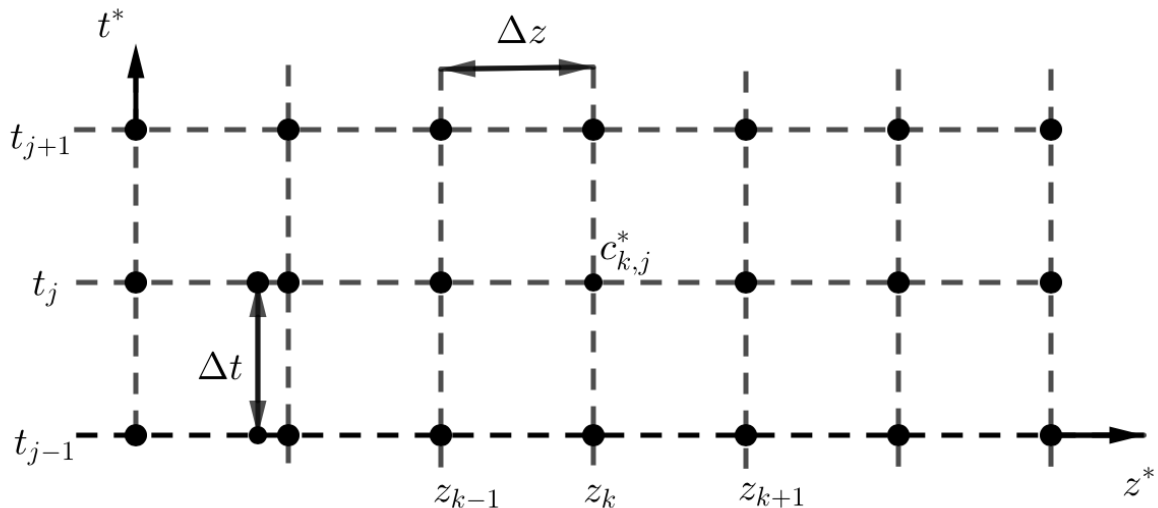
$$CC_2: \frac{dc^*}{dz^*}(z_L^*) = \frac{c_L^* - c_{L-1}^*}{\Delta z} = 0 \rightarrow c_L^* = c_{L-1}^* \quad (3.10)$$

Onde  $L$  é a notação para o último ponto do eixo axial e  $L - 1$  para o penúltimo.

A  $CC_1$  representa que o reagente foi introduzido com concentração homogênea em toda a extensão da entrada do tubo, e a  $CC_2$  foi utilizada como recurso para a condição de saída do material. Dessa maneira, obteve-se um sistema de equações diferenciais ordinárias, o qual foi resolvido utilizando-se a função *fsolve* do *software*.

Nesse caso (unidimensional estacionário), foram gerados resultados variando-se os valores de  $n$  (ordem da reação),  $Da$  e  $Pe$ . Em todos casos, a malha axial utilizada apresentava 101 pontos. Na análise de  $n$ , foram selecionados os valores 1, 1,5 e 2, fixando-se  $Pe = 10^6$  e  $Da = 10$ . Na de  $Pe$ , variou-se a ordem do número, trabalhando-se com 1, 10, 100 e 1000, com  $n = 1$  e  $Da = 10$ . Por fim, para  $Da$ , também foi variada a sua ordem, usando-se 1, 10, 100 e 1000 nas simulações, com  $Pe = 10^5$  e  $n = 1$ .

No caso transiente, a derivada temporal não é nula em todo o escoamento. Com isso, deve-se dividir o eixo temporal em uma malha e aplicar um método numérico para estabelecer as relações entre as concentrações de tempos distintos.



**Figura 3.3.** Malha estabelecida para o caso unidimensional transiente, com discretização nos eixos axial e temporal.



Inicialmente, utilizou-se o método de Euler Explícito, tomando-se a diferença atrasada de primeira ordem para a derivada temporal. Assim, se  $\Delta t$  é o tamanho do passo na malha temporal, a equação do caso transiente se torna:

$$\frac{c_{k,j+1}^* - c_{k,j}^*}{\Delta t} = \frac{1}{Pe} \left( \frac{c_{k+1,j}^* - 2c_{k,j}^* + c_{k-1,j}^*}{(\Delta z)^2} \right) - \left( \frac{c_{k,j}^* - c_{k-1,j}^*}{\Delta z} \right) - Da \cdot (c_{k,j}^*)^n \quad (3.11)$$

Em seguida, aplicou-se também o método de Runge-Kutta de 4ª ordem (RK-4) para se investigar a estabilidade do método utilizado. Pelo RK-4, tem-se:

$$c_{k,j+1}^* = c_{k,j}^* + \left( q_k^{(1)} + 2q_k^{(2)} + 2q_k^{(3)} + q_k^{(4)} \right) / 6 \quad (3.12)$$

$$q_k^{(1)} = \Delta t \cdot f(t_j, c_{k,j}^*) \quad (3.13)$$

$$q_k^{(2)} = \Delta t \cdot f \left( t_j + \frac{\Delta t}{2}, c_{k,j}^* + \frac{1}{2} q_k^{(1)} \right) \quad (3.14)$$

$$q_k^{(3)} = \Delta t \cdot f \left( t_j + \frac{\Delta t}{2}, c_{k,j}^* + \frac{1}{2} q_k^{(2)} \right) \quad (3.15)$$

$$q_k^{(4)} = \Delta t \cdot f \left( t_j + \Delta t, c_{k,j}^* + q_k^{(3)} \right) \quad (3.16)$$

Onde, pela equação do escoamento,  $\partial_t c^* = f(c^*)$ . (RICE; DO, 2012)

Para as simulações, foram analisados os parâmetros  $Da$  e  $n$ , gerando-se gráficos para os instantes inicial, intermediário (tempo decorrido igual à metade do tempo estabelecido para o escoamento) e final. Em todos os casos, utilizou-se uma malha de 1001 pontos nos eixos axial e temporal. Na análise de  $Da$ , variou-se o parâmetro entre 0,1, 1, 10 e 100, fixando-se  $Pe = 10^6$  e  $n = 1$ . No caso de  $n$ , as ordens estabelecidas foram iguais a 0,5, 1, 1,5 e 2, com  $Da = 1$  e  $Pe = 10^5$ .

### 3.2 SISTEMA DE ESCOAMENTO BIDIMENSIONAL

Para analisar o sistema de escoamento bidimensional, que conta com a presença de variação nos eixos axial e radial, foram utilizadas as malhas das Fig 3.1 e 3.2.

Além disso, devido à grande diferença entre as magnitudes entre o comprimento ( $L$ ) e o raio ( $R$ ) em microtubos, pode-se adimensionalizar a Eq 2.9 do escoamento a fim de se evitar a ocorrência de instabilidades. Para isso, definem-se as variáveis adimensionais:  $z^* = z/2L$ ,  $r^* = r/R$ ,  $t^* = Ut/L$  e  $c^* = c_A/c_0$ . Substituindo-as:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(c_0 c^*)}{\partial\left(\frac{Lt^*}{U}\right)} = & \\ = \frac{D_{AB}}{(Rr^*)} \left(\frac{\partial(c_0 c^*)}{\partial(Rr^*)}\right) + D_{AB} \left(\frac{\partial^2(c_0 c^*)}{\partial(Rr^*)^2}\right) - & \\ - 2U \left[1 - \left(\frac{Rr^*}{R}\right)^2\right] \frac{\partial(c_0 c^*)}{\partial(2Lz^*)} - k(c_0 c^*)^n & \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\frac{R^2 U}{D_{AB} L} \frac{\partial c^*}{\partial t^*} = \frac{1}{r^*} \left(\frac{\partial c^*}{\partial r^*}\right) + \left(\frac{\partial^2 c^*}{\partial r^{*2}}\right) - \frac{R^2 U}{D_{AB} L} (1 - r^{*2}) \frac{\partial c^*}{\partial z^*} - \frac{k c_0^{n-1} R^2}{D_{AB}} (c^*)^n \quad (3.18)$$

Tomando-se  $a = R^2 U / D_{AB} L$  e  $b = k c_0^{n-1} R^2 / D_{AB}$ :

$$a \frac{\partial c^*}{\partial t^*} = \frac{1}{r^*} \left(\frac{\partial c^*}{\partial r^*}\right) + \left(\frac{\partial^2 c^*}{\partial r^{*2}}\right) - a(1 - r^{*2}) \frac{\partial c^*}{\partial z^*} - b(c^*)^n \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial c^*}{\partial t^*} = \frac{1}{ar^*} \left(\frac{\partial c^*}{\partial r^*}\right) + \frac{1}{a} \left(\frac{\partial^2 c^*}{\partial r^{*2}}\right) - (1 - r^{*2}) \frac{\partial c^*}{\partial z^*} - \frac{b}{a} (c^*)^n \quad (3.20)$$

Nesse caso, aplicou-se também o Método de Diferenças Finitas na equação do escoamento, desta vez para um ponto de concentração adimensional  $c^*(r_i^*, z_k^*, t_j^*) \equiv c_{i,k}^j$ . Considerando-se diferenças centradas de segunda ordem para todas as derivadas em coordenadas espaciais:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{i,k}^{j+1}}{\partial t^*} &= \frac{1}{ar_i^*} \left( \frac{c_{i+1,k}^j - c_{i-1,k}^j}{2\Delta r} \right) + \\ &+ \left( \frac{c_{i+1,k}^j - 2c_{i,k}^j + c_{i-1,k}^j}{a(\Delta r)^2} \right) - (1 - r_i^{*2}) \left( \frac{c_{i,k+1}^j - c_{i,k-1}^j}{2\Delta z} \right) - \frac{b}{a} (c_{i,k}^j)^n \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{i,k}^{j+1}}{\partial t^*} &= \\ &= \frac{1}{a\Delta r} \left( \frac{1}{2r_i^*} + \frac{1}{\Delta r} \right) c_{i+1,k}^j - \frac{1}{a\Delta r} \left( \frac{1}{2r_i^*} - \frac{1}{\Delta r} \right) c_{i-1,k}^j - \\ &\quad - \frac{1}{2\Delta z} (1 - r_i^{*2}) (c_{i,k+1}^j - c_{i,k-1}^j) - \frac{2}{a(\Delta r)^2} c_{i,k}^j - \frac{b}{a} (c_{i,k}^j)^n \end{aligned} \quad (3.22)$$

Deve-se notar que a derivada temporal da concentração depende, dentre outros parâmetros, das concentrações em um ponto anterior e um posterior na coordenada axial. Dessa maneira, para o ponto de  $z = 0$ , é necessário que sejam utilizadas diferenças avançadas apenas nessa coordenada.

No caso estacionário, quando o escoamento está totalmente desenvolvido, a derivada temporal se anula. Nesse cenário, a Eq 3.22 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{a\Delta r} \left( \frac{1}{2r_i^*} + \frac{1}{\Delta r} \right) c_{i+1,k}^* - \frac{1}{a\Delta r} \left( \frac{1}{2r_i^*} - \frac{1}{\Delta r} \right) c_{i-1,k}^* - \\ &\quad - \frac{1}{2\Delta z} (1 - r_i^{*2}) (c_{i,k+1}^* - c_{i,k-1}^*) - \frac{2}{a(\Delta r)^2} c_{i,k}^* - \frac{b}{a} (c_{i,k}^*)^n \end{aligned} \quad (3.23)$$

Como resultado, as concentrações deixam de estar em função do tempo decorrido.

Definida a equação diferencial, é necessário estabelecer as condições de contorno. No caso do escoamento tubular com meio homogêneo, as condições são definidas a partir da condição de entrada do líquido (CC<sub>1</sub>), da simetria do tubo (CC<sub>2</sub>), e da não variação da concentração através da parede do canal (CC<sub>3</sub>). Respectivamente:

$$CC_1: z = 0 \rightarrow c_A = c_0 \Rightarrow z^* = 0 \rightarrow c^* = 1 \quad (3.24)$$

$$CC_2: r = 0 \rightarrow \frac{\partial c_A}{\partial r} = 0 \Rightarrow r^* = 0 \rightarrow \frac{\partial c^*}{\partial r^*} = 0 \quad (3.25)$$

$$CC_3: r = R \rightarrow \frac{\partial c_A}{\partial r} = 0 \Rightarrow r^* = 1 \rightarrow \frac{\partial c^*}{\partial r^*} = 0 \quad (3.26)$$

Em notação numérica, para o caso estacionário:

$$CC_1: c^*(r_i, 0) = 1 \quad (3.27)$$

$$CC_2: \frac{\partial c^*}{\partial r^*}(0, z_j^*) = 0 \quad (3.28)$$

$$CC_3: \frac{\partial c^*}{\partial r^*}(1, z_j^*) = 0 \quad (3.29)$$

A  $CC_1$  estabelece a homogeneidade das concentrações na entrada do tubo, a  $CC_2$  garante que não haja variação na concentração no centro do tubo, anulando a derivada radial nesse ponto, e a  $CC_3$  representa a condição da não variação da concentração através da parede do canal, anulando a derivada radial na borda.

Para o caso bidimensional, montou-se um sistema de equações diferenciais parciais, o qual foi resolvido também utilizando-se a função *fsolve*. Nas simulações, foram estabelecidas malhas de 11 pontos no eixo radial e 101 no eixo axial. A ordem da reação foi fixada em  $n = 1$ . Os parâmetros analisados neste caso foram  $a$  e  $b$ , que foram variados isoladamente entre 10,  $10^2$ ,  $10^3$  e  $10^4$ , sendo considerado que a outra variável ( $b$  e  $a$ , respectivamente) com valor igual a 1000.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em microrreatores tubulares, as dimensões do raio são bastante reduzidas, variando de 50  $\mu\text{m}$  a 1 mm. Dessa maneira, os parâmetros de escoamento foram analisados em intervalos de interesse tanto para o estudo dentro do escopo de um microcanal, quanto para possíveis comparações entre o comportamento obtido com o observado em reatores de dimensões industriais.

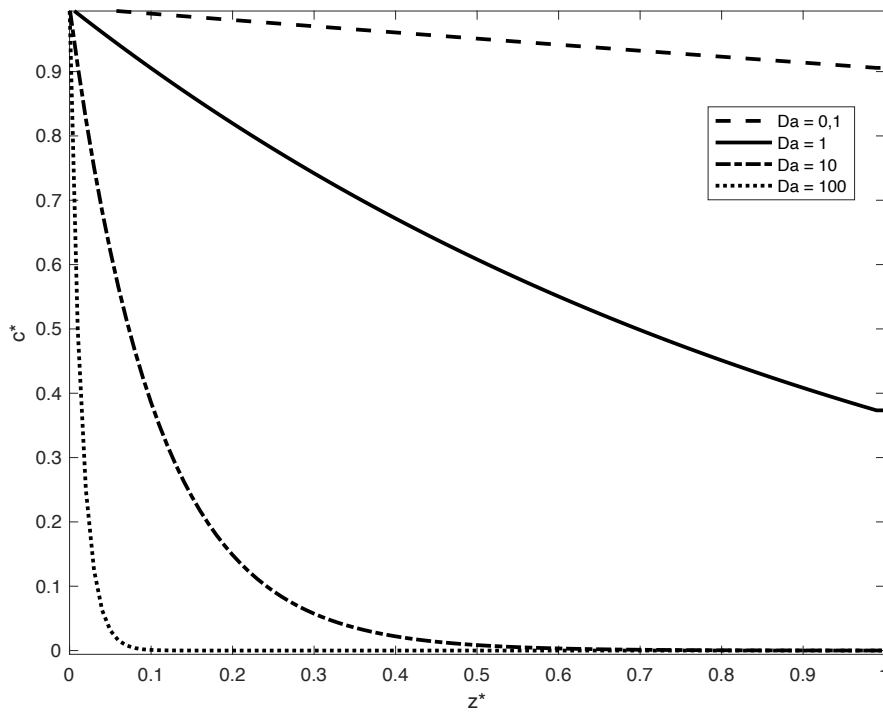
### 4.1 SISTEMA DE ESCOAMENTO UNIDIMENSIONAL

Os resultados do escoamento unidimensional estacionário foram apresentados nas Fig 4.1, 4.2 e 4.3. Os cálculos numéricos foram executados através da resolução direta de um sistema matricial e do mencionado sistema de equações diferenciais ordinárias através da função *fsolve*.

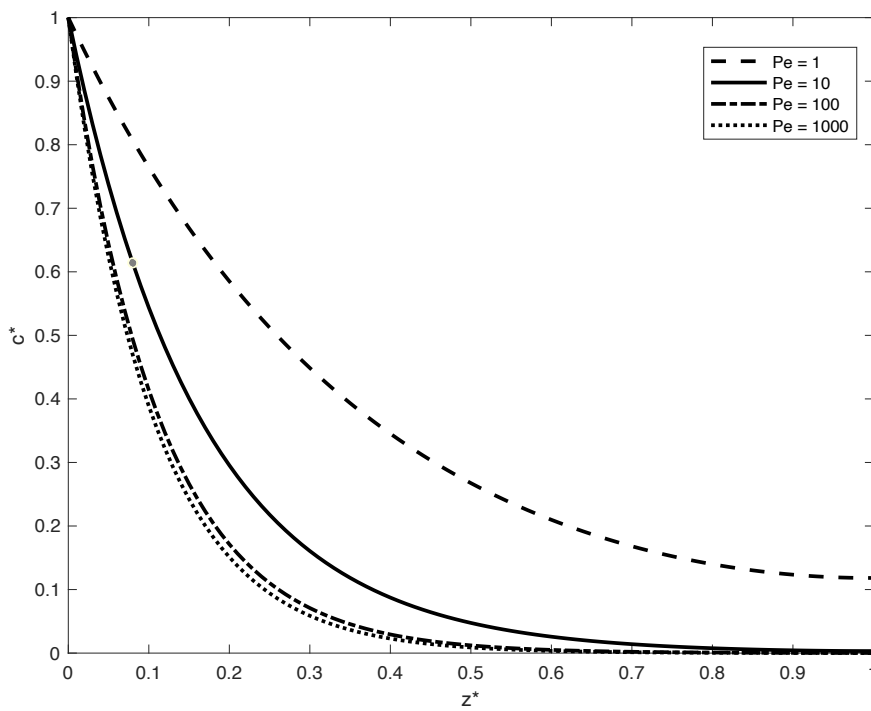
O primeiro método, apesar de apresentar boa convergência, não possibilitava a resolução de um sistema não-linear. Com efeito, apenas poderiam ser resolvidos sistemas com reações de ordem 0 ou 1. Por essa razão, os resultados aqui apresentados são referentes apenas ao segundo método aplicado.

Na Fig 4.1, pode-se observar que, para valores mais altos de  $Da$ , obtém-se uma queda mais acentuada da concentração do reagente ao longo do canal. Dessa maneira, a conversão em produto aumenta conforme  $Da$  aumenta. Essa observação pode ser justificada pela expressão desse número:  $Da = \tau k c_0^{n-1}$ . Assim,  $Da$  é aumentado quando crescem os valores de tempo de residência ( $\tau$ ) e constante de velocidade da reação ( $k$ ). Um aumento em  $\tau$  indica que os reagentes ficam mais tempo dentro do reator, possibilitando uma maior conversão. Um valor mais alto de  $k$  significa uma conversão mais rápida do reagente em produto, provocando maior conversão em um menor tempo.

Quanto aos valores de  $n$  e  $c_0$ ,  $Da$  é aumentado apenas quando  $n > 1$  e  $c_0 > 1$  ou quando  $n < 1$  e  $c_0 < 1$ , mas como foi fixado anteriormente que  $c_0 = 1$  nas simulações, esse fator não influenciou no comportamento das curvas.



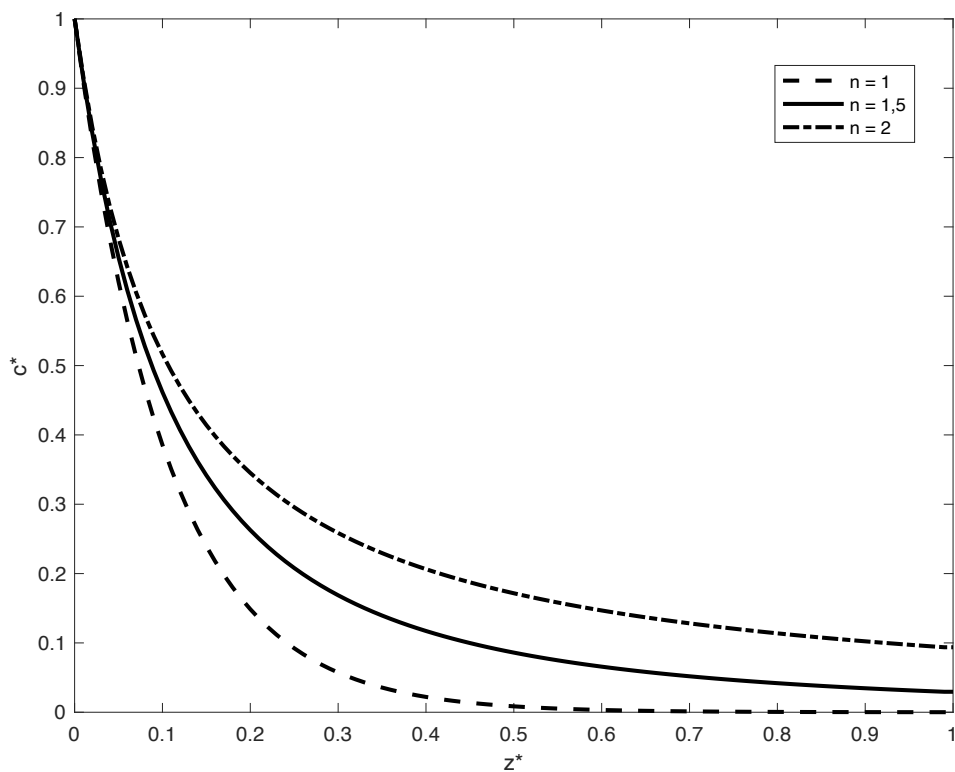
**Figura 4.1** Variação de  $Da$  num escoamento unidimensional estacionário (Eq. 3.6), considerando-se uma reação de primeira ordem com  $Pe = 10^5$  e 101 pontos de malha axial.



**Figura 4.2** Variação de  $Pe$  num escoamento unidimensional estacionário (Eq. 3.6), considerando-se uma reação de primeira ordem com  $Da = 10$  e 101 pontos de malha axial.

Nota-se que o aumento da ordem de  $Pe$ , a partir de  $Pe = 10^2$ , passa a ter menor interferência no comportamento da curva, visto que para  $10^3$  os valores de concentração do reagente pouco se alteraram. Isso poderia ter sido previsto a partir da Eq 3.6, que apresenta  $1/Pe$  como coeficiente do termo difusivo. Dessa forma, um valor muito alto para o parâmetro provoca uma anulação do termo, fazendo com que apenas o fluxo convectivo se manifeste no gráfico.

Para reatores microtubulares, o valor de  $Pe$  gira em torno de  $10^3$  a  $10^6$ , significando que esse parâmetro pouco influencia na conversão da substância. Por essa razão, a difusão axial pode ser considerada como desprezível.



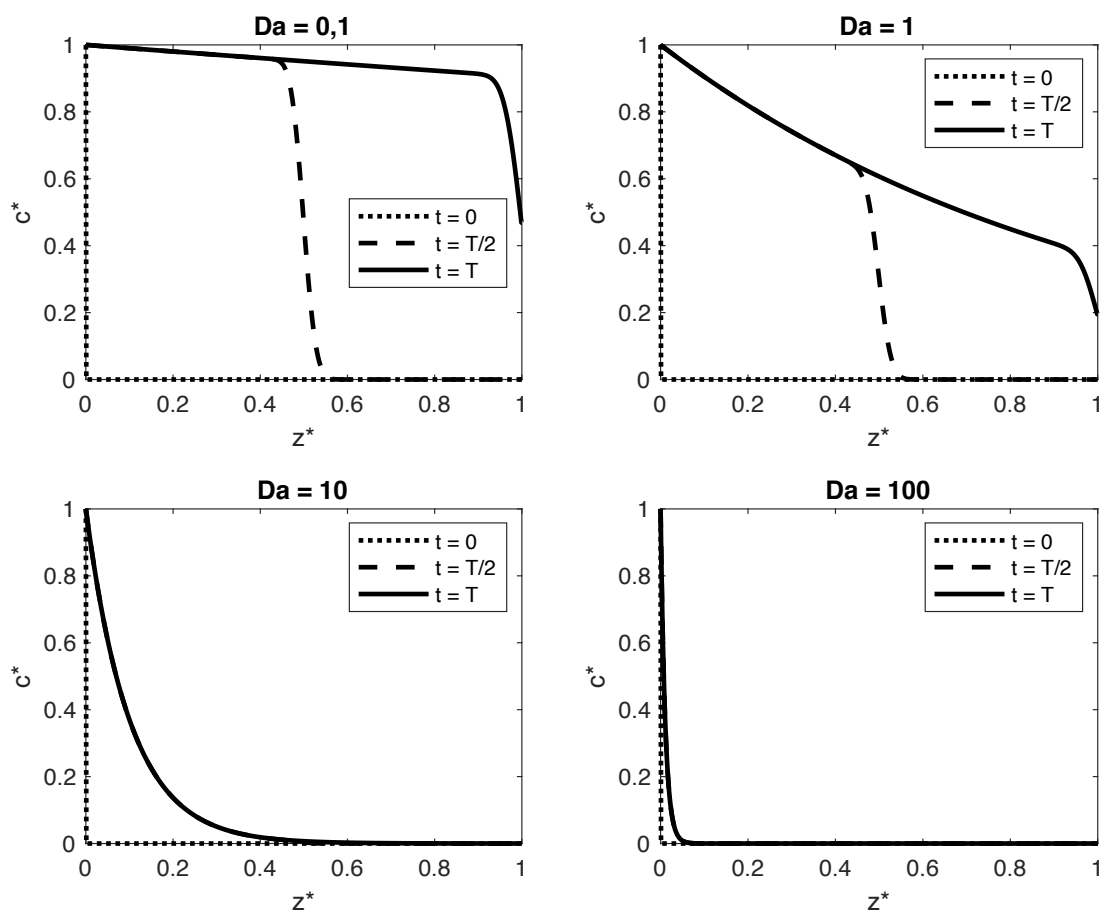
**Figura 4.3** Variação da ordem de reação num escoamento unidimensional estacionário (Eq. 3.6), considerando-se  $Da = 10$  e  $Pe = 10^6$ , com 101 pontos de malha axial.

A variação da concentração ao longo do tubo alterando-se a ordem da reação pode ser observada na Fig 4.3. Nela, observa-se que uma redução do valor de  $n$  implica uma menor concentração do reagente ao longo do tubo. Isso se deve ao fato de que a concentração de reagente ao longo do reator é  $c^* \leq 1$ , uma vez que  $c_0 = 1$ .

Assim, a taxa de reação decresce com o aumento de  $n$  e, conseqüentemente, a conversão.

Para o caso unidimensional transiente, foram geradas as Fig 4.4 e 4.5. Elas representam a aplicação do método RK-4. Apesar de também ter sido utilizado Euler Explícito, os resultados apresentavam bastante divergência dentro do intervalo estudado, mesmo com malhas com mais pontos que as utilizadas em RK-4, devido à estabilidade do método ser menor. Em comparação aos outros sistemas que foram modelados utilizando-se a função *fsolve*, apresentou uma velocidade de processamento muito maior, possibilitando a utilização de uma malha mais refinada.

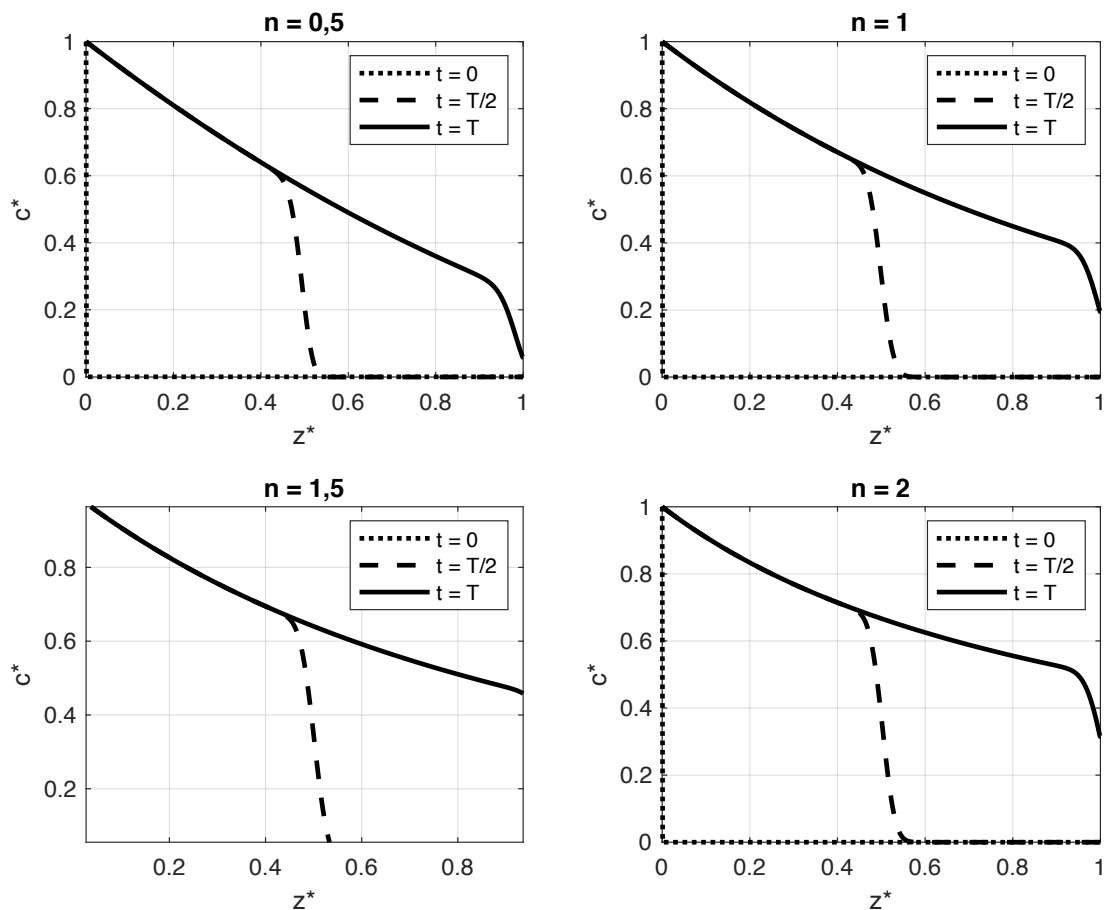
Em cada figura, o tempo  $T$  representado é igual ao tempo selecionado para o escoamento. Dessa maneira, os gráficos do tempo decorrido ( $t$ ) iguais a  $0$ ,  $T/2$  e  $T$  representam o escoamento no início, no meio e no fim do tempo estipulado. Nelas, é possível observar que, para  $t = 0$ , tem-se concentração na entrada igual a  $c_0 = 1$  e nula no restante do comprimento do reator, o que é coerente com a condição de contorno do tempo inicial.





**Figura 4.4** Perfis de concentração ao longo do reator, em um escoamento unidimensional transiente (Eq. 3.5), variando-se  $t$  e considerando-se  $Pe = 10^6$  e  $n = 1$ , com 1001 pontos nas malhas axial e temporal.  $T$  é o tempo total do escoamento e os valores de  $Da$  estão escritos acima de cada gráfico.

Na Fig 4.4, observa-se a mudança do perfil de concentrações de acordo com a mudança de valor de  $Da$ . Quanto maior o seu valor, mais rapidamente se observa a conversão ao longo do reator. Inclusive, para  $Da = 10$  e  $Da = 100$ , vê-se que as curvas de  $t = T/2$  e  $t = T$  são praticamente coincidentes, o que é justificado pelo consumo muito rápido do reagente, fazendo com que a frente do líquido assuma concentração dessa substância mesmo próximo à entrada.

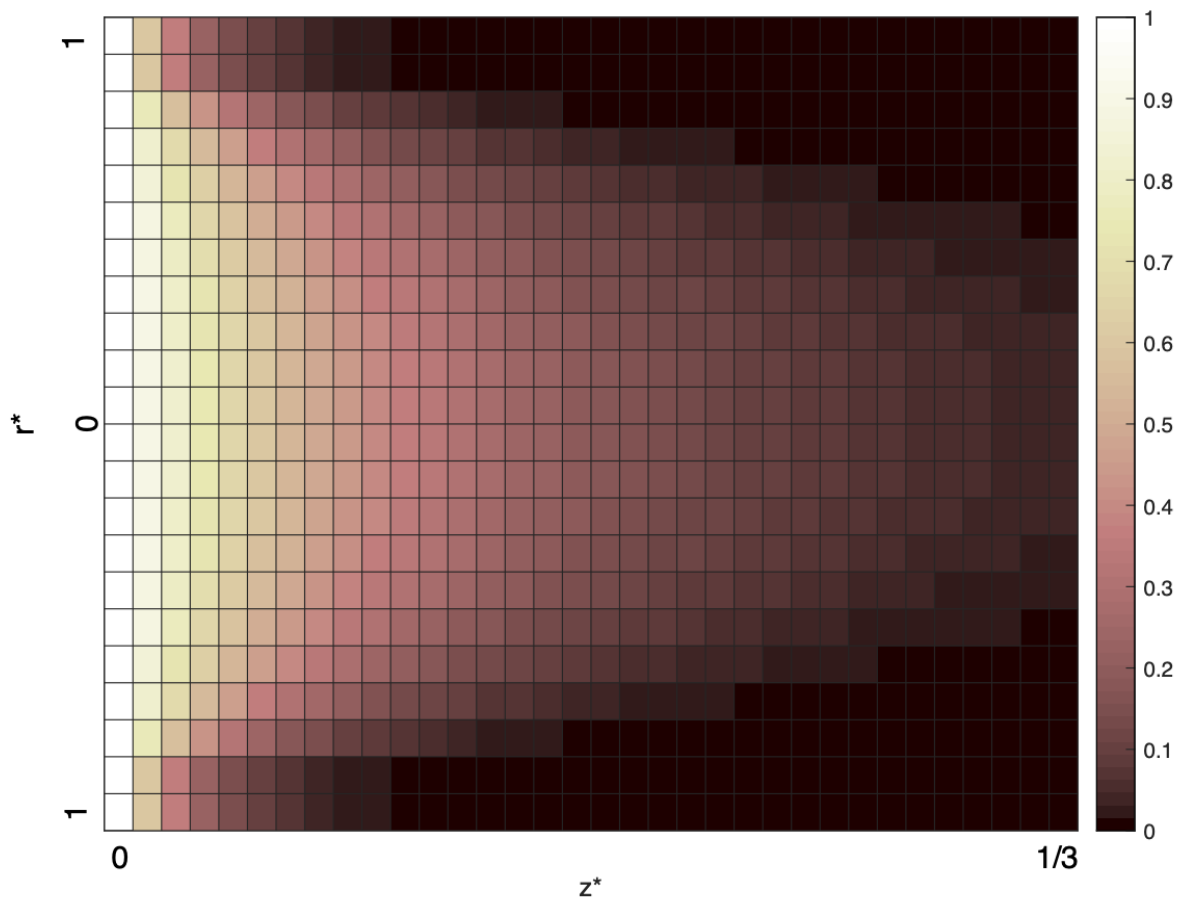


**Figura 4.5** Perfis de concentração ao longo do reator, em um escoamento unidimensional transiente (Eq. 3.5), variando-se  $t$  e considerando-se  $Pe = 10^5$  e  $Da = 1$ , com 1001 pontos nas malhas axial e temporal.  $T$  é o tempo total do escoamento e os valores de  $n$  estão escritos acima de cada gráfico.

A variação dos perfis unidimensionais transientes com a ordem da reação pode ser notada na Fig 4.5. Nela, observa-se que o aumento de  $n$  provoca uma redução na conversão do reagente em produto, fazendo com que  $c^*$  apresente valores maiores para tempos iguais. Esse resultado é coerente com o que foi visto no caso estacionário.

## 4.2 SISTEMA DE ESCOAMENTO BIDIMENSIONAL

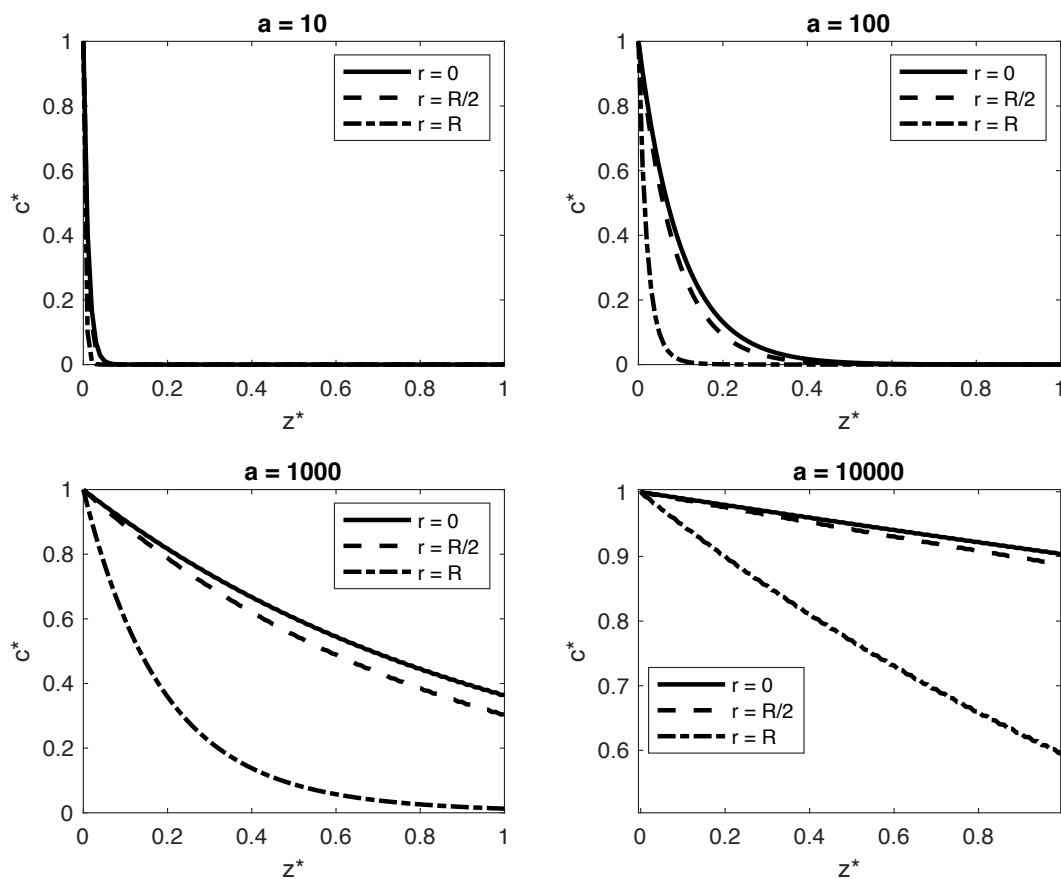
Para uma compreensão melhor do sistema de escoamento bidimensional, foi gerada a Fig 4.6. Nela, é mostrada uma representação gráfica da matriz que comportava os valores obtidos na simulação. Cada retângulo é uma entrada da matriz de concentrações. A claridade indica uma maior concentração do reagente. Apenas um terço do comprimento do tubo foi representado para que a visualização fosse melhorada.



**Figura 4.6** Diagrama de representação do escoamento bidimensional estacionário (Eq. 3.23) para uma reação de primeira ordem, com  $a = 100$  e  $b = 1000$ . As malhas radial e axial contém, respectivamente, 11 e 101 pontos.

Observa-se que, no centro do tubo, a concentração do reagente é maior do que nas bordas. Esse fato pode ser explicado pela equação do escoamento, que apresenta um comportamento parabólico de distribuição de velocidades, assumindo valor máximo no centro e valor nulo nas bordas, fazendo com que o reagente avance mais rapidamente pelo centro.

Outra característica apresentada na figura é a homogeneidade de concentração na entrada. Isso deve à condição de contorno imposta de que a concentração na entrada é igual a  $c_0$ .

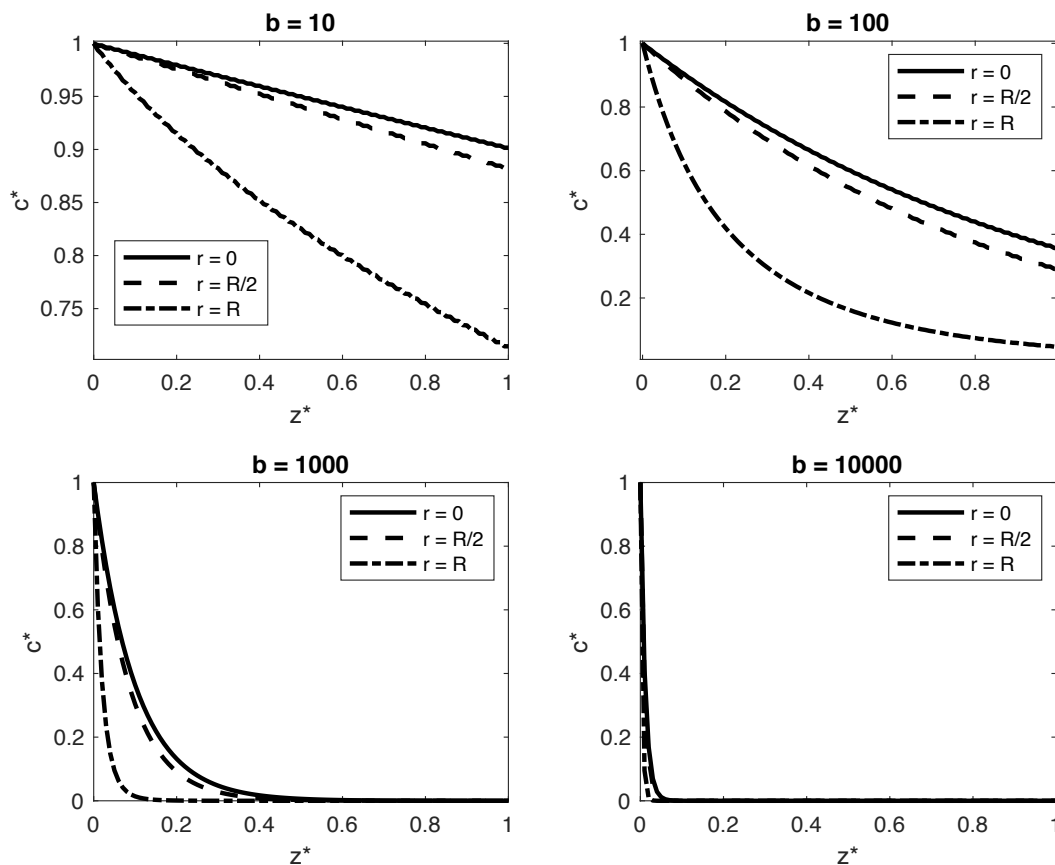


**Figura 4.7** Perfis de concentração ao longo do reator, em um escoamento bidimensional transiente (Eq. 3.23), variando-se  $r$  e considerando-se  $b = 1000$  e  $n = 1$ , com 101 pontos na malha axial e 11 na radial. Os valores de  $a$  estão escritos acima de cada gráfico.

Por meio da Fig 4.7, é possível analisar a influência do parâmetro  $a$  da Eq. 3.23. Vê-se que quanto maior o valor de  $a$ , menor é a conversão ao longo do tubo. Uma vez que  $a = R^2 U / D_{AB} L$ , incrementos em  $R$  e  $U$  diminuem a conversão, enquanto incrementos em  $D_{AB}$  e  $L$  aumentam-na.

Esses resultados estão de acordo com o sistema físico, já que  $R$  e  $U$  maiores resultam, respectivamente, numa maior diluição e num menor tempo de residência, reduzindo a conversão.

Além disso,  $L$  e  $D_{AB}$  maiores possibilitam, respectivamente, que as substâncias tenham um percurso maior de contato para reagirem e uma melhor condição de mistura (na direção radial) dentro do líquido, agindo positivamente para a conversão.



**Figura 4.8** Perfis de concentração ao longo do reator, em um escoamento bidimensional transiente (Eq. 3.23), variando-se  $r$  e considerando-se  $a = 1000$  e  $n = 1$ , com 101 pontos na malha axial e 11 na radial. Os valores de  $b$  estão escritos acima de cada gráfico.

Com a Fig 4.8, mostra-se o impacto da variação de  $b$  no resultado final das concentrações no reator. Uma vez que esse é o coeficiente que acompanha o termo referente à reação química na equação do escoamento, seu incremento provoca um aumento na taxa de reação, o que vai de acordo com o que é observado nos gráficos; a concentração do reagente cai mais rapidamente, levando uma maior conversão.

Conforme mencionado anteriormente,  $b = kc_0^{n-1}R^2/D_{AB}$ . Dessa maneira, o aumento tão e somente de  $b$  pode ser provocado tanto pelo aumento da constante de velocidade, que torna mais rápida a conversão de reagente em produto, quanto pela variação de  $n$  ou  $c_0$ , que vão aumentar a taxa de reação quando  $n > 1$  e  $c_0 > 1$  ou quando  $n < 1$  e  $c_0 < 1$ . Por outro lado, a alteração de  $R$  ou  $D_{AB}$  provocaria uma mudança também no parâmetro  $a$ , dificultando o impacto dessas variáveis somente no parâmetro de interesse. Além disso, a razão  $b/a$  que aparece na equação do escoamento é independente desses dois termos.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir do estudo dos microrreatores, foi possível desenvolver códigos capazes de simular o comportamento da concentração dos reagentes ao longo do tubo e, conseqüentemente, a sua conversão em produto. Além disso, essas simulações possibilitaram a visualização da relação entre os parâmetros observados no escoamento.

Por exemplo, ao ser modelado o escoamento unidimensional, isto é, desprezando-se as variações radiais, observou-se a possibilidade de se considerar desprezível o fluxo difusivo axial no caso de microrreatores. Determinou-se também a influência dos números de Peclet e de Damköhler nesse tipo de escoamento, além da ordem de reação, reduzindo a análise de um grande grupo de variáveis a apenas às que foram mencionadas. Um alto valor de  $Pe$  mostrava a predominância da convecção sobre a difusão dentro do reator. Uma variação positiva de  $Da$  provoca a redução da concentração do reagente e, portanto, um aumento na conversão.

Para o caso bidimensional, verificou-se também, a possibilidade de adimensionalização e criação de variáveis adimensionais tomadas como parâmetros únicos à análise do escoamento, da mesma forma que  $Pe$  e  $Da$  foram utilizados para o caso unidimensional. O caso estacionário foi analisado, sendo esse o de maior importância para um sistema de produção contínua, como é o caso dos microrreatores tubulares.

Ainda no caso bidimensional, pôde-se observar a distribuição de concentrações radial e axialmente, de forma que a região central apresentava maior concentração do que as bordas do canal, indicando conversões diferentes em pontos de mesma coordenada axial. Notou-se, com isso, a influência positiva que a difusão radial apresentava na conversão, mostrando uma das razões para a eficiência de microrreatores.

Conforme os resultados observados, pode-se afirmar que o comportamento físico do sistema é coerente, tornando possível a realização de, ao menos, análises qualitativas a respeito dos sistemas de microcanais. Portanto, mesmo com instabilidades obtidas em métodos preliminares que foram aplicados, foram gerados códigos capazes de exibir os resultados sem divergência dentro do intervalo de interesse.

O estudo das simulações se mostra também importante pela necessidade de abordagem de diferentes métodos, para que as modelagens não possam ficar restritas às limitações encontradas. A exemplo da substituição realizadas de Euler Explícito por RK-4, outras melhorias podem ser ainda implementadas para a redução de erros ou até para a análise de outras variáveis, como a temperatura. Ademais, a aplicação de funções mais simples possibilita uma resposta computacional mais rápida. Consequentemente, as modelagens podem ser pensadas de maneira mais específica para os sistemas de interesse, evitando a realização de operações desnecessárias.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**: volume 2, 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- BOHR, A.; COLOMBO, S.; JENSEN, H. Future of microfluidics in research and in the market. **Microfluidics for Pharmaceutical Applications**, cap. 15, p. 425–465, 2019.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**, 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- HESSEL, V.; KNOBLOCH C.; IÖWE H., Review on patents in microreactor and micro process engineering. **Recent Patents Chem. Eng.**, v. 1, p. 1–16, 2008.
- INCROPERA, F. P.; DE WITT, D. P.; BERGMAN, T. **Fundamentos de transferência de calor e massa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- JENSEN, K. F. Flow chemistry – microreaction technology comes of age. **AIChE J.** v. 63, p. 858–859, 2017.
- LIGUORI, F.; BARBARO, P., Green semi-hydrogenation of alkynes by Pd borate monolith catalysts under continuous flow. **J. Catal.**, v. 311, p. 212–220, 2004.
- MCQUADE, D. T.; SEEBERGER, P. H., Applying Flow Chemistry: Methods, Materials, and Multistep Synthesis. **J. Org. Chem.**, v. 78, p. 6384-6389, 2013.
- OBER, T. J.; FORESTI, D.; LEWIS, J. A., Active mixing of complex fluids at the microscale, **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 112, p. 12293–12298, 2015.
- POHAR, A.; PLAZL, I. Laminar to turbulent transition and heat transfer in a microreactor: Mathematical modeling and experiments, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 7447–7455, 2008.
- RICE, R.; DO, D. **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers**. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.
- SANDEL, S.; WEBER, S. K.; TRAPP, O., Oxidation with bonded salen-catalyst sin microcapillaries. **Chem. Eng. Sci.**, v. 83, p. 171–9, 2012.
- SURYAWANSHI, P.L.; GUMFEKAR, S. P.; BHANVASE, B. A.; SONAWANE, S. H.; PIMPLAPURE, M. S., A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications. **Chemical Engineering Science**, v. 189, p. 431–448, 2018.



- TANIMU, A.; JAENICKE, S.; ALHOOSHANI, K., Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 792–821, 2017.
- TEIXEIRA, G. **Desenvolvimento de Reator de Micro-Fluxo**. Projeto de Fim de Curso, Instituto Militar de Engenharia: Bacharelado em Engenharia Química, 2019.
- WATTS; WILES, C., Recent advances in synthetic micro reaction technology, **Chem. Commun.**, p. 443–467, 2007.
- WELTY, J.; WICKS, C.; WILSON, R.; RORRER, G. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. 5 ed. John Wiley & Sons, 2008.
- WOITALKA, A.; KUHN, S.; JENSEN, K. F. Scalability of mass transfer in liquid – liquid flow. **Chemical Engineering Science**, v. 116, p. 1–8, 2014.
- WOOTTON, R.C.R.; FORTT, R.; DE MELLO, A. J., On-chip generation and reaction of unstable intermediates-monolithic nanoreactors for diazonium chemistry: azo dyes. **LabChip**, v. 2, p. 5–7, 2002.
- YAO, X.; ZHANG, Y.; DU, L.; LIU, J.; YAO, J., Review of the applications of microreactors. **Renew. Sust. Energy Rev.**, v. 47, p. 519–539, 2015.

## 7 APÊNDICE

### 7.1 CÓDIGO EM MATLAB PARA O SISTEMA UNIDIMENSIONAL ESTACIONÁRIO

#### PFC 1D Steady.m

```
clear, clc;

global n Pe Da Dz

N = 1001;

zo = 0; zf = 1;
z = linspace(zo,zf,N); Dz = (zf - zo)/(N - 1);

L = 0.5;           % m
v = 50*10^-2/60;  % m/s
c_0 = 1;          % mol/L
k = 1;            % s^-1
D = 10^-9;        % m^2/s
R = 10^-3;        % m

n = 1;
Pe = (L^2/D)/(L/v);
Da = (L/v)/(1/k*(c_0^n));

fun = @rootnd;
u0 = zeros(1,N);
u = fsolve(fun,u0);

plot(z,u,'k','LineWidth',2)
```

#### rootnd.m

```
global n Pe Da Dz

N = length(u);

F(1) = u(1) - 1;

for i = 2:N-1
    F(i) = (1/Pe)*(u(i+1)-2*u(i)+u(i-1))/(Dz^2) - (u(i) - u(i-1))/Dz - ...
           Da*(u(i))^n;
end

F(N) = u(N) - u(N-1);
```

## 7.2 CÓDIGO EM MATLAB PARA O SISTEMA UNIDIMENSIONAL TRANSIENTE

### PFC 1D Trans Final.m

```
global Dz

Z = 51;
T = Z;

z0 = 0; zf = 1;
z = linspace(z0,zf,Z); Dz = (zf-z0)/(Z-1);

t0 = 0; tf = 1;
t = linspace(t0,tf,T); Dt = (tf-t0)/(T-1);

L = 1 ;           % m
v = 50*10^-2/60; % m/s
c_0 = 1;          % mol/L
k = 1;           % s^-1
D = 10^-9;       % m^2/s
R = 10^-3;       % m
n = 1;

Pe = (L^2/D)/(L/v);
Da = (L/v)/(1/k*c_0);

Pe = 10^6;
Da = 0.1;

u = zeros(T,Z);
u(:,1) = 1;
u_old = u(1,:); u_new = u_old;

for j = 1:T-1

    % Primeiro coeficiente (q1):
    for k = 2:Z-1
        q1(k) = Dt*((1/Pe)*d2z(u_old,k) - dz(u_old,k) - Da*(u_old(k))^n);
    end
    q1(Z) = q1(Z-1);

    % Segundo coeficiente (q2):
    for k = 2:Z-1
        q2(k) = q1(k) + Dt*0.5*((1/Pe)*d2z(q1,k) - dz(q1,k) -
Da*(q1(k))^n);
    end
    q2(Z) = q2(Z-1);

    % Terceiro coeficiente (q3):
    for k = 2:Z-1
        q3(k) = q1(k) + Dt*0.5*((1/Pe)*d2z(q2,k) - dz(q2,k) -
Da*(q2(k))^n);
    end
    q3(Z) = q3(Z-1);

    % Quarto coeficiente (q4):
    for k = 2:Z-1
```

```

    q4(k) = q1(k) + Dt*((1/Pe)*d2z(q3,k) - dz(q3,k) - Da*(q3(k))^n);
end
q4(Z) = q4(Z-1);

u_old(Z) = u_old(Z-1);

u_new = u_old + (q1 + 2*q2 + 2*q3 + q4)/6;
u_old = u_new;
u(j+1,:) = u_new;
end

plot(t(1:Z-1),u(1,1:Z-1),'k',t(1:Z-1),u((T-1)/2,1:Z-1),'r',t(1:Z-1),...
    u(T,1:Z-1),'b','LineWidth',2);

```

### **dz.m**

```

function f = dz(u,k)

K = length(u);
global Dz

der = (u(k) - u(k-1))/Dz;

f = der;

```

### **d2z.m**

```

function f = d2z(u,k)

K = length(u);
global Dz

der = (u(k+1) - 2*u(k) + u(k-1))/(Dz^2);

f = der;

```

## 7.3 CÓDIGO EM MATLAB PARA O SISTEMA BIDIMENSIONAL ESTACIONÁRIO

### PFC 2D Steady.m

```
global n a b Dz Dr

R = 11;
Z = 101;

z0 = 0; zf = 1;
z = linspace(z0,zf,Z); Dz = (zf - z0)/(Z - 1);

r0 = 0; rf = 1;
r = linspace(r0,rf,R); Dr = (rf - r0)/(R - 1);

L = 0.1;           % m
v = 50*10^-2/60;  % m/s
c_0 = 1;          % mol/L
k = 1;            % s^-1
D = 10^-9;        % m^2/s
Rad = 10^-3;      % m

n = 1;
a = Rad^2*v/(D*L);
b = k*(c_0)^(n-1)*Rad^2/D;

fun = @rootn2d;
c0 = zeros(R,Z);
C = fsolve(fun,c0);

plot(z,abs(C((R-1)/2,:)), 'k', 'LineWidth', 2)
```

### rootn2d.m

```
function F = rootn2d(c)

global n a b Dz Dr

R = length(c(:,1));
Z = length(c(1,:));
r = linspace(0,1,R);

m = 1;
for j = 1:Z
    for i = 1:R
        if (j==1)
            F(m) = c(i,j) - 1;
        end

        if (i==1 && j~=1 && j~=Z)
            F(m) = c(i+1,j) - c(i,j);
        end

        if (i==R && j~=1 && j~=Z)
            F(m) = c(i,j) - c(i-1,j);
        end
    end
end
```

```

end

if (i~=1 && i~=R && j~=1 && j~=Z)
    F(m) = (1/(2*r(i)) + 1/Dr)*c(i+1,j)-...
           (1/(2*r(i)) - 1/Dr)*c(i-1,j)-...
           a*Dr/(2*Dz) * (1-(r(i))^2)*(c(i,j+1)-c(i,j-1))-...
           (2/Dr)*c(i,j) + b*Dr*(c(i,j))^n;
end

if (j==Z)
    F(m) = c(i,j) - c(i,j-1);
end
m = m + 1;
end
end

```