

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

João Victor Panizza Ferreira

Aplicação da distribuição do tempo de residência para estimativa de conversão em
um reator tubular operado em condições não ideais

Araraquara
2022

João Victor Panizza Ferreira

Aplicação da distribuição do tempo de residência para estimativa de conversão em um reator tubular operado em condições não ideais

Trabalho de conclusão de curso apresentado a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador(a): Leandro Martins.

Araraquara

2022

FICHA CATALOGRÁFICA

F383a

Ferreira, João Victor Panizza

Aplicação da distribuição do tempo de residência para estimativa de conversão em um reator tubular operado em condições não ideais / João Victor Panizza Ferreira. -- Araraquara, 2023

49 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Leandro Martins

Coorientadora: Laura Lorena da Silva

1. Dinâmica de fluidos. 2. Reatores químicos. 3. Mistura (Química). 4. Fluxo laminar. 5. Cinética química. I. Título.

João Victor Panizza Ferreira

Aplicação da distribuição do tempo de residência para estimativa de conversão em um reator tubular operado em condições não ideais

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Araraquara, 12, janeiro, 2023

Banca examinadora

Documento assinado digitalmente
 LEANDRO MARTINS
Data: 23/01/2023 15:02:36-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Leandro Martins

Documento assinado digitalmente
 ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO
Data: 24/01/2023 09:09:35-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho

Documento assinado digitalmente
 LAURA LORENA DA SILVA
Data: 23/01/2023 18:00:17-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Laura Lorena da Silva

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus pela vida e todas as oportunidades que recebi. Aos meus pais queria dedicar todas as minhas vitórias na vida, pois eles sempre pensaram em nossa família em primeiro lugar, me dando suporte, me sustentando financeiramente e me ensinando tudo que preciso para ser uma grande pessoa, sem eles eu não seria nada. Agradeço a minha irmã Mariana P. Ferreira por sempre ser meu exemplo de vitória e minha parceira de rolês.

Tratando agora de pessoas do mundo acadêmico, em primeiro lugar agradeço ao docente Leandro Martins por todo o apoio e engajamento neste trabalho. Ao longo de toda minha graduação gostaria de agradecer a todos os meus colegas e amigos, em especial os meninos esquisitos da República Canil que me fizeram aprender a viver coletivamente e evoluir como pessoa, e por fim agradeço aos colegas do CUCA e do time de futebol da Unesp Araraquara.

RESUMO

A análise da distribuição do tempo de residência (DTR) de reatores químicos é de fundamental importância para a indústria química e para os estudos de cálculo de reatores, pois pode fornecer informação do desvio da idealidade, ou seja, quanto esse reator obedece às equações teóricas de projeto. Mesmo quando se projeta um reator para funcionar em mistura perfeita ou com escoamento pistonado, na prática sempre haverá algum desvio fluidodinâmico no escoamento dos reagentes. Neste estudo analisamos a DTR de um reator tubular que é usado nas práticas de laboratório do curso de engenharia química da Unesp Araraquara, realizando medidas de concentrações de saída de cristal violeta como traçador, que por ter propriedades físicas apropriadas, pode ser detectado por espectrofotometria. Com concentrações padrões do cristal foi construída uma curva analítica, que foi utilizada na determinação da DTR para diferentes vazões. Para as vazões utilizadas neste estudo, o número de Reynolds esteve entre 800 e 1100, indicando que o reator opera sob regime laminar. No entanto, a análise das curvas DTR mostrou que o perfil de escoamento do traçador segue o modelo de dispersão. O cristal violeta, além de traçador, foi utilizado também como reagente, já que na reação com uma base forte gera um produto incolor chamado carbinol. Para avaliar o desempenho do reator tubular em condições reais foi realizada então uma reação entre o cristal violeta e NaOH. Com o valor da concentração na corrente de saída comparamos o seu desempenho, através de dados cinéticos teóricos publicados na literatura e, desta forma, estimar o percentual de desvio. Através do método de segregação de Danckwerts e Zwietering, foi possível prever a conversão de saída do reator real. O método utiliza os dados cinéticos e a curva de DTR para prever a conversão de um reator real. O cálculo mostrou que o reator opera próximo a condição ideal, indicando um desvio pequeno. Os resultados mostraram que o procedimento experimental foi realizado de maneira correta e mostraram que o método de segregação é útil para medir a conversão de reatores reais.

Palavras chaves: Dinâmica de fluidos; Reatores químicos; Mistura (Química); Fluxo laminar; Cinética química.

ABSTRACT

The analysis of the residence time distribution (DTR) of chemical reactors is of fundamental importance for the chemical industry and for studies of reactor design, as it can provide information on the deviation from ideality, that is, how much this reactor obeys the theoretical equations of project. Even when a reactor is designed to work in perfect mixing or plug flow, in practice there will always be some fluid dynamic deviation in the flow of reactants. In this study, we analyzed the DTR of a tubular reactor that is used in the laboratory practices of the chemical engineering course at Unesp Araraquara, performing measurements of crystal violet output concentrations as a tracer, which, due to its appropriate physical properties, can be detected by spectrophotometry. With standard concentrations of the crystal, an analytical curve was constructed, which was used to determine the DTR for different flow rates. For the flow rates used in this study, the Reynolds number was between 800 and 1100, indicating that the reactor operates under a laminar regime. However, the analysis of the DTR curves showed that the flow profile of the tracer follows the dispersion model. Crystal violet, in addition to being a tracer, was also used as a reagent, since in the reaction with a strong base it generates a colorless product called carbinol. To evaluate the performance of the tubular reactor under real conditions, a reaction between crystal violet and NaOH was performed. With the value of the concentration in the output current we compare its performance, through theoretical kinetic data published in the literature and, in this way, estimate the percentage of deviation. Through the Danckwerts and Zwietering segregation method, it was possible to predict the output conversion of the real reactor. The method uses the kinetic data and the DTR curve to predict the conversion of a real reactor. The calculation showed that the reactor operates close to the ideal condition, indicating a small deviation. The results showed that the experimental procedure was performed correctly and showed that the segregation method is useful to measure the conversion of real reactors.

Keywords: Fluid dynamics; Chemical reactors; Mixing (Chemistry); Laminar flow; Chemical kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Caminhos preferenciais do escoamento das partículas.....	13
Figura 2 –	Reator de mistura perfeita CSTR com zona morta e desvio do escoamento.....	14
Figura 3 –	Configuração de um reator tubular durante medida de DTR.....	16
Figura 4 –	Integral da curva da DTR e determinação da curva E.....	16
Figura 5 –	Diferentes moléculas fluorescentes.....	18
Figura 6 –	Traçadores químicos.....	19
Figura 7 –	Reator tubular com diversos tubos operados em paralelo.....	20
Figura 8 –	Reator tubular com fluxo pistonado - PFR (não há variação radial de velocidade, de concentração, de temperatura ou de velocidade de reação).....	20
Figura 9 –	Função pulso em um PFR ideal.....	22
Figura 10 –	Perfil de velocidade de um escoamento laminar.....	22
Figura 11 –	DTR de um PFR, LFR e CSTR.....	23
Figura 12 –	Micro partes do modelo de segregação.....	25
Figura 13 –	Reação do cristal violeta.....	27
Figura 14 –	Soluções de cristal violeta de diferentes concentrações.....	30
Figura 15 –	Tanque para armazenamento dos reagentes para a prática.....	31
Figura 16 –	Reator tubular de bancada.....	31
Figura 17 –	Espectrofotômetro utilizado no procedimento experimental.....	31
Figura 18 –	Espectro UV-Vis do cristal violeta.....	33
Figura 19 –	Curva analítica do cristal violeta.....	34
Figura 20 –	DTR para diferentes vazões.....	35
Figura 21 –	Curva E para diferentes vazões.....	36
Figura 22 –	Comparação entre a DTR de um LFR ideal e o reator experimental..	39
Figura 23 –	Comparação entre a DTR através do método de segregação e a obtida experimentalmente.....	40
Figura 24 –	Reação de decomposição do cristal violeta formando carbinol.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Valores medidos de absorbância em diferentes concentrações.....	34
Tabela 2 –	Cálculo do desvio da área sobre a curva da DTR.....	37
Tabela 3 –	Cálculo do tempo médio de residência em segundos.....	38
Tabela 4 –	Cálculo do número de Reynolds.....	38
Tabela 5 –	Temperatura e vazões da reação experimental.....	41
Tabela 6 –	Concentrações de cristal e base no sistema.....	41
Tabela 7 –	Concentrações e conversão da reação.....	43
Tabela 8 –	Valores teóricos calculados e o desvio.....	43
Tabela 9 –	Conversão pelo modelo de segregação.....	44
Tabela 10 –	Desvio pelo modelo de Danckwerts e Zwietering.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CSTR	Continuous stirred-tank reactor.
DTR	Distribuição do tempo de residência.
LFR	Laminar flow reactor.
RE	Número de Reynolds.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
1.1	Fluidodinâmica e problemas de escoamento em equipamentos.....	12
1.2	DTR, procedimento para detecção de problemas de escoamento.	14
1.2.1	Traçadores	15
1.2.1	Tipos de traçador.....	17
1.3	Reator tubular	19
1.4	Comparação de DTR em PFR e LFR (reatores ideais e reais)	21
1.4.1	Reator com Escoamento Laminar (LFR).....	21
1.4.2	Comparação da DTR entre LFR e PFR.....	22
1.5	Modelo de segregação de Danckwerts e Zwietering para estimar a conversão em reatores reais.....	23
1.6	Reação de descoloração do Cristal Violeta.	26
2	OBJETIVOS.....	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4	RESULTADOS.....	33
4.1	Calibração do espectrofotômetro	33
4.2	Construção das curvas DTR para diferentes vazões de água	34
4.3	Comparação entre os dados do reator em análise e um LFR ideal.	38
4.4	Reações com o Cristal Violeta e NaOH	40
4.4.1	Vazão de 0,9 Litro por minuto	41
4.4.2	Vazão de 0,5 Litro por minuto	43
4.5	Aplicação do modelo de segregação de Danckwerts e Zwietering	44
5	CONCLUSÃO	46
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1 INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Fluidodinâmica e problemas de escoamento em equipamentos.

A mecânica dos fluidos é um ramo da mecânica que estuda o comportamento físico dos fluidos e suas propriedades.⁶ Os exemplos incluem sistemas residenciais de ventilação e ar condicionado, sistemas de canais e barragens e projetos de transporte, sejam veículos motorizados, navios ou aeronaves. Basicamente, muitas das aplicações em engenharia envolvem a fluidodinâmica.¹⁴

Os fluidos são os gases e os líquidos e têm aplicações em ampla variedade de campos de engenharia, tais como motores, bombas, ventiladores e turbinas. A estes somam-se campos biológicos como o estudo da circulação sanguínea e da respiração em projetos de sistemas de canais e barragens; na indústria química em sistemas de bombeamento e na construção civil no projeto de tubulações e dutos em sistemas prediais de água e ar condicionado.^{6, 14}

Os sistemas de escoamento de fluidos podem ser laminar, turbulentos ou uma mistura entre esses dois tipos. Isso depende da relação entre as respectivas forças inerciais e viscosas, tanto quanto da velocidade de escoamento e temperatura do fluido.⁶ O escoamento é laminar quando o fluido flui em camadas com movimento de alta ordem. E turbulento ao fluir em movimento aleatório com variações de velocidade ao longo da secção transversal do escoamento.^{6, 14}

Osborne Reynolds descobriu experimentalmente uma relação relacionando a vazão interna em um tubo com as forças de inércia e viscosidade do fluido. Essa razão é conhecida como número de Reynolds ^{2,3}

$$Re = \frac{\text{Forças inerciais}}{\text{Forças viscosas}} = \frac{V_{med} D}{\nu} \quad (\text{Eq.1})$$

- V_{med} = a velocidade média de um fluido por uma tubulação. (m/s)
- D = o diâmetro da tubulação do escoamento. (m)
- ν = a viscosidade cinemática. (m²/s)

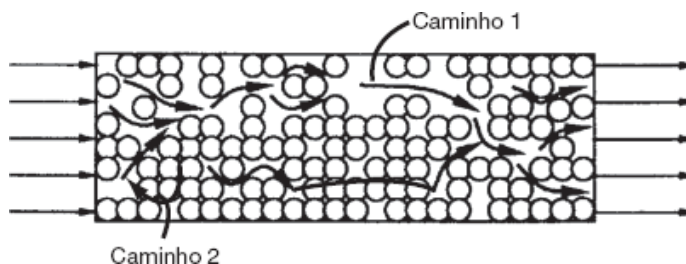
Com o andamento dos estudos de Reynolds foi obtido um valor que representava a mudança do escoamento de laminar para turbulento. Sendo então chamado de ponto crítico, com valor de $Re = 2300$, esse valor pode ter alterações com condições experimentais diferentes, como rugosidade da superfície do tubo e temperatura do fluido, assim quando os valores de Reynolds são;¹

- $Re \leq 2300$, escoamento laminar.
- $2300 \leq Re \leq 4000$, escoamento transitório.
- $Re \geq 4000$, escoamento turbulento.

Pensando agora em nosso caso que é o estudo dos fluídos em reatores, muitas vezes observamos um comportamento muito diferente do esperado dos reatores ideais. Os analistas de reatores químicos devem aprender a diagnosticar e tratar reatores químicos cujo desempenho se desvia do ideal e do que é planejado.⁴

Quando o reator é preenchido com catalisador ou algum outro tipo de empacotamento, o fluido de reação geralmente não flui uniformemente através do reator. Em vez disso, algumas partes do leito fixo podem ter pouca resistência ao fluxo como na Figura 1 (caminho 1), de modo que a maior parte do fluido pode fluir através do canal preferido ao longo do caminho. Portanto, as moléculas ao longo deste caminho não permanecem no reator como aquelas que fluem através de regiões com circulação interna ou alta resistência ao fluxo (caminho 2). Portanto, vemos uma distribuição do tempo diferente entre as moléculas que passam por esse reator ou tubulação. Entretanto esse efeito pode ocorrer em outros tipos de reatores por outros tipos de problemas de escoamento.⁵

Figura 1 - Caminhos preferenciais do escoamento das partículas.

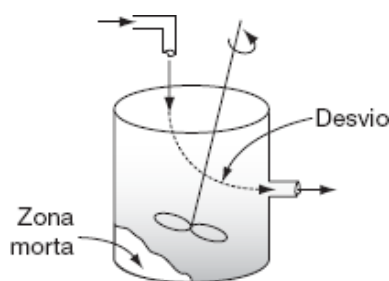


Fonte: FOGLER, H. S. 2009.⁵

Pensando agora em outro tipo de reator e outros problemas, podemos pensar como exemplo os reatores CSTR, em que se pressupõe mistura perfeita do meio

reacional para os cálculos de conversão, um problema comum nesse reator quando se projeta um aumento de escala é o aparecimento de uma corrente de desvio (*bypass*) que nada mais é do que quando a corrente não se mistura, saindo logo que entra no tanque. Outro fenômeno é o aparecimento de zonas mortas no reator que são regiões de estagnação onde não acontece a mistura com o meio e não há entrada e saída de outros fluídos no local. Para isso é necessário ser realizados experimentos para se avaliar os problemas no escoamento, para assim saber o quanto esse reator desvia do ideal.⁵

Figura 2 - Reator de mistura perfeita CSTR com zona morta e desvio do escoamento.



Fonte: FOGLER, H. S. 2009.⁵

1.2 DTR, procedimento para detecção de problemas de escoamento.

Uma forma de ter informações da fluidodinâmica em reatores não ideais é através da comparação do tempo espacial com aqueles dos reatores ideais, CSTR ou PFR. No reator real, o escoamento ineficiente resulta em menor conversão do que no reator ideal. Uma forma bastante simples e útil de prever esse escoamento não-ideal é utilizando o conceito de distribuição do tempo de residência (DTR).⁵

Nos reatores de fluxo pistonado, todas as moléculas de material que saem do reator permanecem dentro do reator a mesma quantidade de tempo, assim como ocorre em um reator batelada ideal. O tempo em que a porção de fluido permanece dentro do reator é conhecido como tempo de residência (DTR).

Nos diferentes tipos de reatores muitas moléculas saem mais rápido e outras ficam muito tempo. Os reatores de fluxo pistonado ideais e os reatores em batelada são os dois únicos tipos de reatores em que todas as partículas do reator permanecem no reator o mesmo intervalo de tempo. Em reatores com desvio de escoamento, as

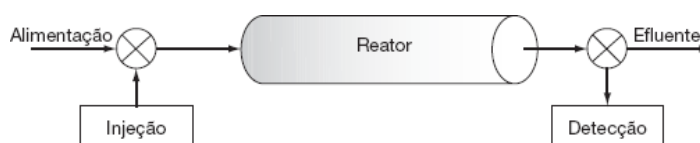
moléculas passam tempos diferentes dentro do reator; ou seja, há uma distribuição dos tempos de residência. Por exemplo, no reator de mistura com desvio, quando algumas moléculas deixam o reator quase que imediatamente por tomarem caminhos que não entram na mistura e saem diretamente, ou quando as moléculas permanecem no reator um tempo muito grande em regiões de estagnação, temos um reator não ideal. As moléculas que não sofrem esses fenômenos permanecem um intervalo de tempo próximo do tempo de residência médio. Tais problemas no escoamento podem afetar a principal função do reator que é a conversão dos reagentes em produtos.⁵

A DTR pode ser utilizada também para se identificar que tipo de reator estamos trabalhando, já que a distribuição do tempo de residência é diferente nas mudanças das propriedades de cada reator, sendo ela uma característica da mistura que acontece no tanque de reação. O reator CSTR tem a premissa de mistura perfeita logo apresenta em sua DTR essa característica, já que no reator de fluxo pistonado não ocorre mistura axial. Assim podemos entender que a DTR obtida pela análise do reator pode nos mostrar que tipo de mistura e como isso acontece durante o escoamento, sendo assim uma importante propriedade do reator.⁵

1.2.1 Traçadores

Agora precisamos saber como obter dados experimentais que mostrem a não idealidade do reator, para isso utilizados traçadores, que são substâncias químicas inertes em solução e de fácil detecção da concentração. Nesse procedimento experimental se deve injetar essa substância no tempo inicial, e a partir daí medir a concentração dessa solução na corrente de saída, em função do tempo (Figura 3). Para que o traçador possa ser utilizado ele deve obedecer a alguns parâmetros como; não reagir com a mistura, ter propriedades físicas similares ao fluido que escoar, ser solúvel. Para que assim ele possa ter o mesmo comportamento do meio reacional, expressando de maneira igual como é o escoamento do meio reacional.

Figura 3 - Configuração de um reator tubular durante medida de DTR.



Fonte: FOGLER, H. S. 2009.⁵

Com relação a injeção do traçador, pode ocorrer de algumas formas, mas as mais utilizadas são as de perturbação em pulso ou em degrau, gerando cada um deles uma DTR diferente. A perturbação em pulso é quando uma certa quantidade de traçador é toda injetada no sistema em um tempo infinitesimal, a partir desse momento o tempo e a concentração na saída são medidos.⁵

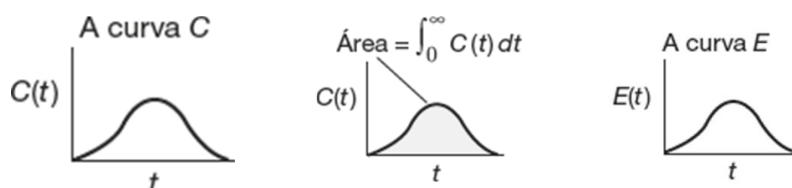
Para realizar o experimento com a função pulso é necessário saber o volume do reator em que o líquido escoar. Para isso, injeta-se em um tempo infinitesimal, M unidades do traçador (kg ou mol) no líquido que entra no recipiente e registra-se a concentração e o tempo de saída do traçador. Obtém-se então a curva do pulso com determinada concentração C (em kg ou mol/L). Para encontrar a curva E da curva C -pulso, devemos alterar a escala de concentração para que a área sob a curva seja igual a um. Então divide-se as leituras de concentração por M/v que é igual a área sob a curva (equação 2), como mostra a Figura 4.⁴

$$E = \frac{C_{pulso}}{\frac{M}{v}} = \frac{C_{pulso}}{A} \quad (\text{Eq.2})$$

em que;

- C_{pulso} a concentração na saída do reator. ($\mu\text{mol}/\text{m}^3$)
- A área sob a curva de concentração por tempo é representada por A . ($\mu\text{mol.s}/\text{m}^3$)
- M é a quantidade de traçador, sendo representado em massa ou mols. (μmol)
- v é a vazão de escoamento. (m^3/s)

Figura 4 - Integral da curva da DTR e determinação da curva E .



Fonte: FOGLER, H. S, 2009.⁵

A curva E é obtida através da divisão de cada ponto de concentração pela área total sob a curva (equação 3), assim podemos interpretar que a curva E nada mais é do que a curva C normalizada.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (\text{Eq.3})$$

O tempo espacial, que é definido como o volume do reator dividido pela vazão volumétrica, é um parâmetro muito utilizado nesses reatores. Na ausência de dispersão e vazão volumétrica constante, independente da DTR em um determinado reator, ideal ou não ideal, este ponto simétrico na curva é igual ao tempo médio de residência τ . A permanência média pode ser calculada a partir da curva E da DTR da seguinte maneira (equação 4):

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (\text{Eq.4})$$

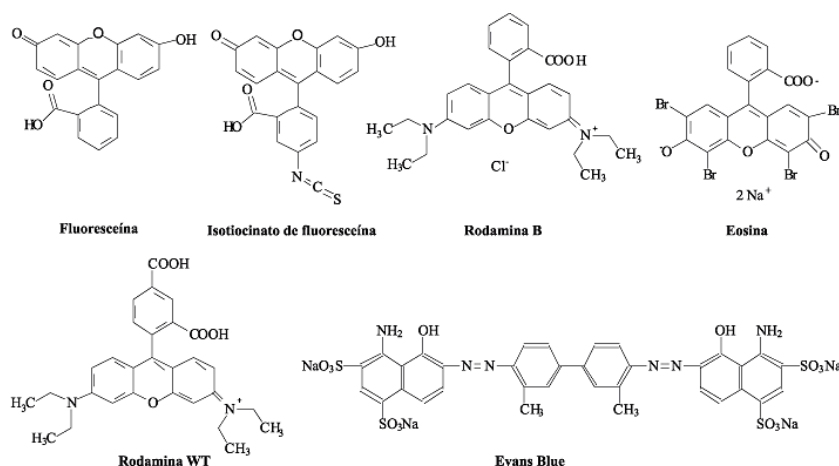
1.2.2 Tipos de traçadores

Os traçadores podem ser de diferentes tipos e propriedades, são comuns de serem usados não só para as análises de reatores químicos, mas também na geografia em mapeamento de efluente e para estudos de tempo de residência em aquíferos.¹³

Traçadores internos - São elementos que ocorrem naturalmente no sistema em estudo sendo estáveis ou radioativos e geralmente são difíceis de quantificar. Não há muitos exemplos de grande facilidade de uso, mas o Radônio é o mais utilizado e possui dois isótopos adequados para pesquisa em águas subterrâneas.¹³

Traçadores externos - São classificados em fluorescentes, biológicos, químicos, radioativos e ativáveis. São traçadores usados em muitos procedimentos experimentais.¹³

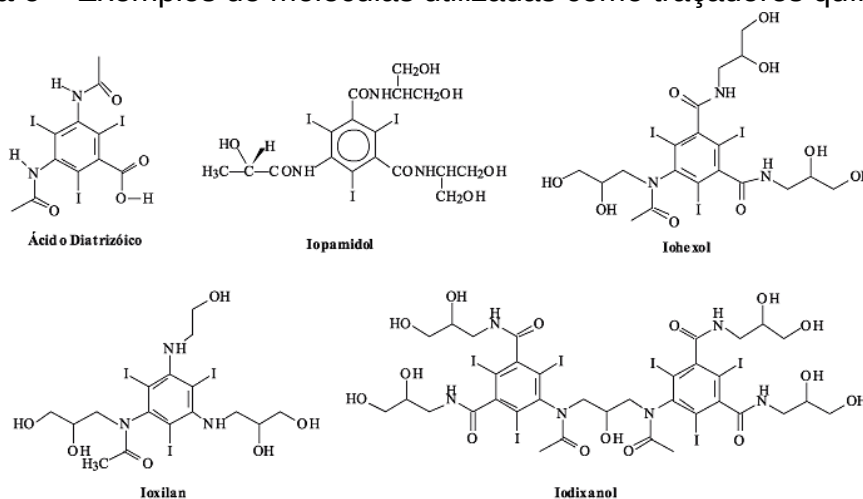
Traçadores fluorescentes - São compostos orgânicos ou inorgânicos que fluorescem como corantes fluorescentes comuns: fluoresceína, isotiocianato de fluoresceína, rodamina-B, rodamina-WT, eosina, azul de Evans e urânio. A Figura 5 mostra algumas moléculas comuns de traçadores.¹³

Figura 5 - Diferentes moléculas fluorescentes utilizadas como traçadores.

Fonte: SILVA, LÁURIS, LUCIA *et al.* 2009.¹³

Traçadores biológicos - Eles formam uma classe separada de traçadores porque não são moléculas isoladas, mas sim uma suspensão que se comporta como partículas coloidais na água. Os microrganismos mais importantes usados como marcadores são vírus, bactérias, leveduras, protozoários e esporos.¹³

Traçadores químicos - São compostos não radioativos, como halogênios (iodetos, brometos), ânions ou moléculas orgânicas que podem ser detectados por análise química. No entanto, geralmente apresentam limites em termos de estabilidade térmica, reatividade potencial e altos limites de detecção. Os haletos de metais alcalinos, como o iodeto de potássio e o brometo de potássio, são amplamente utilizados como traçadores por apresentarem menor tendência a interagir. A Figura 6 mostra algumas moléculas comuns de traçadores químicos.¹³

Figura 6 – Exemplos de moléculas utilizadas como traçadores químicos.

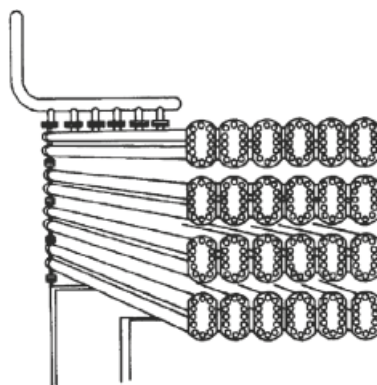
Fonte: SILVA, LÁURIS LUCIA *et al.* 2009.¹

Traçadores radioativos - São átomos ou moléculas marcadas isotopicamente cujos átomos estudados são radioativos e são o tipo de traçador mais comum em experimentos devido aos baixos limites de detecção. Os radioisótopos utilizados dependem das propriedades do material, energia de radiação e meia-vida. Os traçadores radioativos são bons para medição contínua porque emitem radiação (gama ou beta) com alta sensibilidade e baixa interferência.¹³

1.3 Reator tubular

Um reator amplamente utilizado na indústria além de reatores CSTR e de batelada é o reator tubular. Consiste em um duto cilíndrico e geralmente opera em estado estacionário como o CSTR. Os reatores tubulares são usados principalmente para muitos tipos de reações em especial a reação em fase gás. Um esquema de um reator tubular é apresentado na Figura 7.¹³

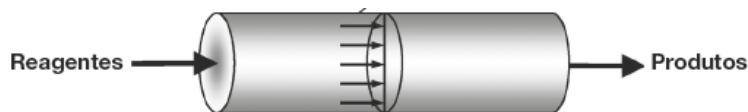
Figura 7 - Reator tubular com diversos tubos operados em paralelo.



Fonte: FOGLER, H. S. 2009.⁵

Ao modelar um reator tubular assume-se que a concentração muda continuamente na direção axial em todo o reator. Assim em reatores tubulares os reagentes são consumidos continuamente à medida que passam pelo reator, como resultado, a taxa de reação, que é uma função da concentração para todas as reações exceto de ordem zero, também variará na direção axial. Ou seja, não há variação radial na taxa de reação e o reator é chamado de reator de fluxo pistonado (Figura 8, PFR em inglês).⁵

Figura 8 - Reator tubular com fluxo pistonado - PFR (não há variação radial de velocidade, de concentração, de temperatura ou de velocidade de reação).



Fonte: FOGLER, H. S. 2009.⁵

Para se projetar um reator PFR em estado estacionário são possíveis diferentes maneiras, entretanto a maneira mais usual é através do balanço molar para o reagente químico em análise pelo fator diferencial de volume do reator.⁹

Os reatores PFR podem aparecer em diferentes configurações, como na Figura 7, em configuração em casco e tubos, em que a mistura reacionária se transporta em diversos tubos e não mais em apenas 1, tendo no lado casco algum tipo de fluído que faça o controle de temperatura da reação, assim como ocorre em um trocador de calor casco e tubos.⁹

Nos cálculos de um reator PFR consideramos o fluxo pistonado, que significa não ter gradientes de concentração, nem de temperatura e taxa de reação, logo conforme o meio reacional escoar axialmente pelo reator a conversão vai aumentando e os reagentes são consumidos ao longo do reator. Para modelarmos a equação do PFR partimos da equação de projeto do reator.⁸

$$\frac{-dF_A}{dV} = -r_A \quad (\text{Eq.5})$$

Tendo um reator com escoamento contínuo temos que;

$$F_A = F_{A0} - F_{A0}X \quad (\text{Eq.6})$$

Logo

$$dF_A = -F_{A0}dX \quad (\text{Eq.7})$$

Substituindo;

$$F_{A0} \frac{dX}{dV} = -r_A \quad (\text{Eq.8})$$

Ao integrarmos de $X = 0$ até $X = X$, obtemos o volume necessário para o reator atingir uma conversão especificada X ;

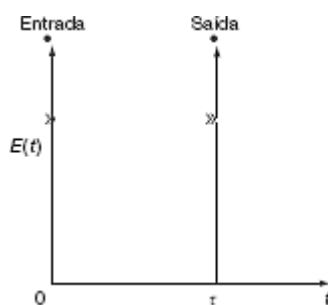
$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A} \quad (\text{Eq.9})$$

Para resolver a integral será necessário ter conhecimento dos dados cinéticos da reação.

1.4 Comparação de DTR em PFR e LFR (reatores ideais e reais)

Tratando agora das DTRs dos reatores contínuos com fluxo pistonado podemos afirmar que elas são as curvas mais simples, já que se tratando de reatores ideais tem-se a premissa que todas as moléculas têm o mesmo tempo de residência dentro do reator. A DTR deste reator está representada na Figura 9, em que é mostrado uma função pulso. Para reatores ideais é um único pico de largura zero e altura infinita. Esse ponto ocorre no tempo médio de residência em $t = V/v$ (volume dividido por vazão volumétrica), que é igual ao tempo espacial τ . Esta função é conhecida como delta de Dirac.⁵

Figura 9 - Função pulso em um PFR ideal.



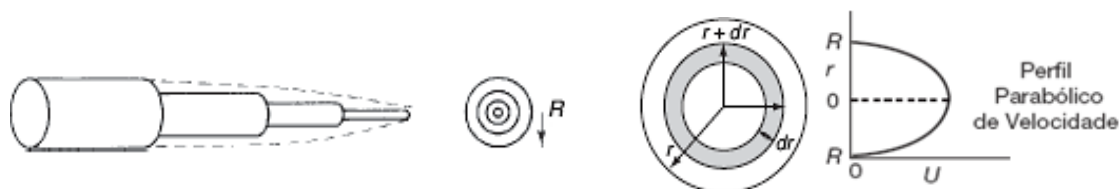
Fonte: FOGLER, H. S. 2009.⁵

1.4.1 Reator com Escoamento Laminar (LFR)

Em alguns casos quando o reator é projetado como tubular podemos ter o escoamento laminar ao invés de pistonado no interior dos tubos, assim precisamos deduzir a curva $E(t)$ dessa situação. Sabendo que em toda tubulação com o escoamento de um fluído de maneira laminar temos o perfil de velocidade parabólico, tendo as moléculas no centro da tubulação tendo uma velocidade de escoamento

maior que os da superfície, logo ele permanece menos tempo no reator, tal ocasião é mostrado na Figura 10.⁵

Figura 10 - Perfil de velocidade de um escoamento laminar.

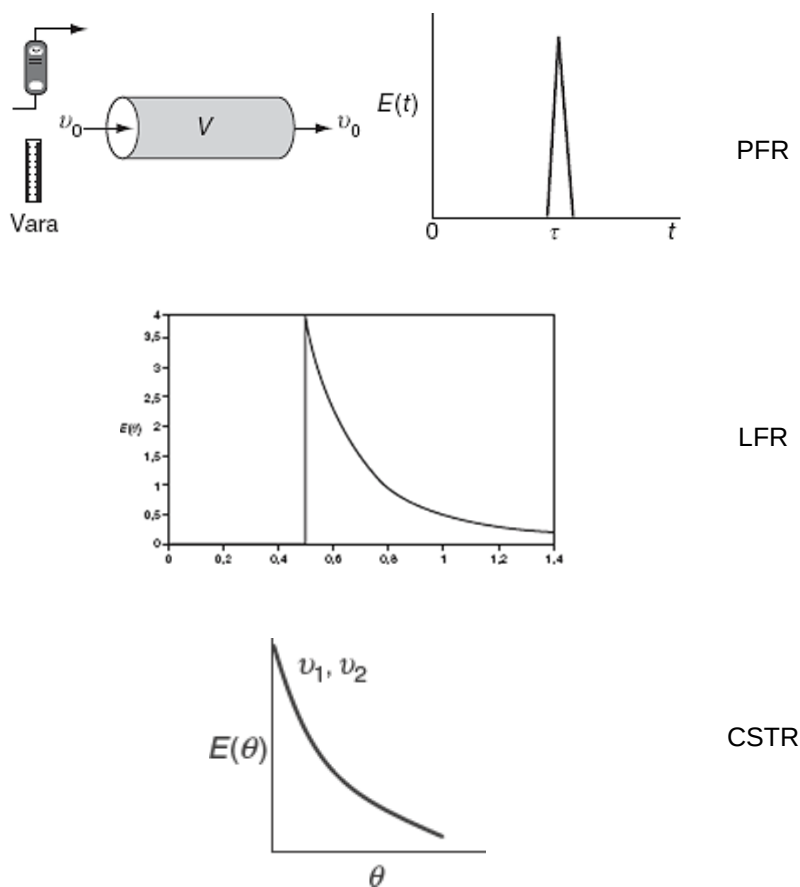


Fonte: FOGLER, H. S. 2009.⁵

1.4.2 Comparação da DTR entre LFR e PFR

A Figura 11 mostra um exemplo de uma função delta de Dirac para diferentes reatores. Como no PFR todas as moléculas têm o mesmo tempo dentro do reator sua curva tem um pico quando atinge o tempo espacial τ . Já o LFR tem um pico na metade do tempo espacial seguido de uma calda com decaimento na concentração de traçador, representando as moléculas que ficaram um longo tempo no reator retidas por terem uma velocidade baixa, em razão da proximidade das paredes da tubulação.⁵

Para o reator CSTR temos uma curva que começa com a concentração inicial de traçador no tanque de reação, já que pela premissa de mistura perfeita do reator assim que o traçador entra no tanque ele se mistura instantaneamente, ao longo do tempo ele vai saindo na corrente de saída e assim a concentração vai diminuindo como mostrado na Figura 11.⁵

Figura 11 - DTR de um PFR, LFR e CSTR.

Fonte: FOGLER, H. S. 2009.⁵

1.5 Modelo de segregação de Danckwerts e Zwietering para estimar a conversão em reatores reais

Tendo agora conhecimento sobre DTR do reator em questão é necessário saber que informações podemos tirar para projetar um reator real, assim muitos modelos foram criados para estimar a conversão de um reator não ideal, entretanto outros dados são necessários, os modelos como esquematizado na Equação 10 usam os dados da DTR e o modelo correto em união com os dados cinéticos da reação para estimar a conversão na saída do reator.⁵

$$DTR + MODELO + DADOS\ CINÉTICOS \rightarrow \{Conversão\ de\ saída\} \quad (Eq.10)$$

Para escolhermos o modelo precisamos pensar sobre troca de matéria entre as partículas dentro da mistura, já que a DTR não passa essas informações em seus

dados, sendo que a mistura dos reagentes é algo que mais controla a reação química e por consequência a conversão dos reatores químicos.

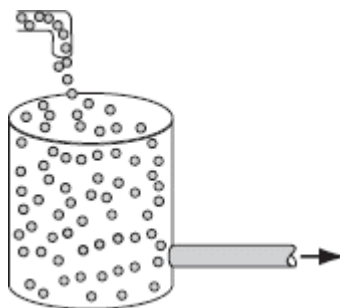
Para reações de primeira ordem o conhecimento sobre a mistura é menos importante, entretanto para reações que não são de primeira ordem apenas com o conhecimento da DTR não é possível prever a conversão. Assim é necessário ter conhecimento o grau de mistura das moléculas, assim muito métodos foram criados para estudar as misturas dos reagentes.⁵

Através das informações de micro mistura e macro mistura os diferentes modelos para reatores não ideais se criaram. Definindo a micro mistura e a idade de uma molécula como o tempo que uma partícula fica no interior do reator. Os estudos das macros misturas avaliam os tempos de permanência das moléculas sem definir de que maneira as moléculas de tempos de residência diferentes interagem no tanque. A micro mistura já é capaz de definir a interação entre moléculas de idade diferente.⁵

Definiremos um “pacote” contendo um conjunto de moléculas reagentes que apresentam a mesma idade. Sendo ele um macro fluido uma de suas propriedades é que ele não se mistura com outros “pacotes” que tem idade diferente. Caso essas moléculas possam entrar em contato e interagir com outros pacotes essa pode ser chamado de micro fluido.

Tratando do modelo de segregação de Danckwerts e Zwietering, o desenvolvimento do modelo foi inicialmente considerado um reator CSTR pela facilidade para se trabalhar os conceitos de mistura. Assim conforme a Figura 12 o modelo traz a ideia de escoamento segregado em que o fluido é uma união de diferentes pacotes escoando. Seguindo o modelo de segregação, cada pacote parte dessa mistura é tratada como um pequeno reator batelada, cada um com seu tempo de reação.⁵

Figura 12. Micro partes do modelo de segregação.



Fonte: FOGLER, H. S. 2009.⁵

A ideia central do modelo de segregação é que cada um desses “pacotes” não trocam matéria com os outros ao longo de seu escoamento, por isso o método é chamado de segregação. Se misturando na saída do reator, cada uma das partes tem tempos diferentes de permanência no reator logo no pacote é reunido as moléculas com o mesmo tempo de residência, tendo assim a DTR definida.⁵

Agora com os modelos aplicados juntamente com dados da cinética da reação química podemos modelar as equações que serão usadas para estimar a conversão, a determinação é feita através da conversão média na saída.

$$\left[\begin{array}{c} \text{Conversão} \\ \text{média daqueles} \\ \text{glóbulos que} \\ \text{permanecem} \\ \text{entret + dt no} \\ \text{reator} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Conversão alcançada} \\ \text{em um glóbulo após} \\ \text{permanecer um} \\ \text{tempo no reator} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{c} \text{Fração de} \\ \text{glóbulos que} \\ \text{permanecem} \\ \text{entret + dt no} \\ \text{reator} \end{array} \right] \quad (\text{Eq.11})$$

Tendo a Equação dividida por dt;

$$\frac{d\bar{X}}{dt} = X(t)E(t) \quad (\text{Eq.12})$$

Integrando a Equação 12 obtemos a conversão média $\bar{X}$, já que a integral é a soma de cada pequeno pacote do reator.

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} X(t)E(t)dt \quad (\text{Eq.13})$$

O que podemos concluir é que apenas tendo os dados da cinética de reação e os dados da distribuição do tempo de residência teremos a conversão para um reator real.⁵

Para reações em primeira ordem podemos começar considerando que cada pequeno quadrado é um mini reator batelada tendo a Equação 14;

$$-\frac{dN_A}{dt} = -r_A V \quad (\text{Eq.14})$$

Para os casos em que o volume é constante e $N_A = N_{A0}(1-X)$;

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (\text{Eq.15})$$

Resolvendo a Equação em $X(t)$, temos a Equação 16 para a conversão em função do tempo para cada um dos pacotes;

$$X(t) = 1 - e^{-kt} \quad (\text{Eq.16})$$

Sabendo que cada parte tem seu próprio tempo de residência devemos somar as suas diferentes conversões através de uma integral.

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} X(t)E(t)dt = \int_0^{\infty} (1 - e^{-kt})E(t)dt = \int_0^{\infty} E(t)dt - \int_0^{\infty} e^{-kt}E(t)dt \quad (\text{Eq.17})$$

$$\bar{X} = 1 - \int_0^{\infty} e^{-kt}E(t)dt \quad (\text{Eq.18})$$

Dessa forma, sendo possível calcular a conversão para um reator real através da DTR.

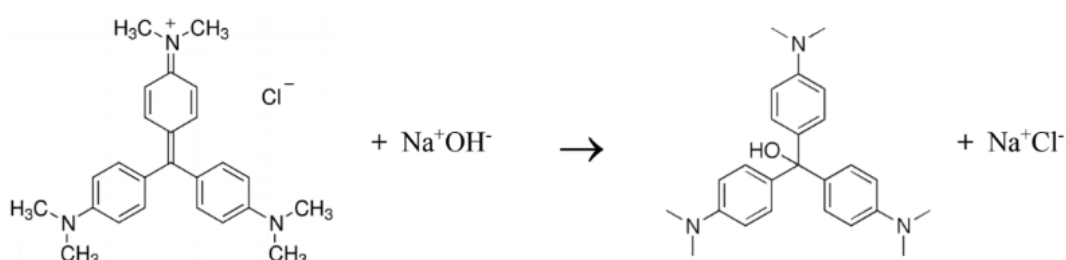
1.6 Reação de descoloração do Cristal Violeta.

As Reações de descoloração do cristal violeta foi estudada em diversos artigos juntamente com outros corantes, dentre eles pode se destacar os trabalhos de J. C.

Turgeon e V. K. LaMer ⁸, com o artigo “*The Kinetics of the Formation of the Carbinol of Crystal Violet*” em que muitos procedimentos experimentais foram elaborados para se obter propriedades do cristal violeta além dos dados cinéticos da reação de formação do carbinol que é o produto da decomposição do cristal.⁸

Turgeon e LaMer (1952) mostraram que o cristal violeta segue a lei de Bronsted-Debye que trata da cinética de ácidos-base, outra lei que foi provada sua utilidade para o cristal violeta é a lei de Lambert Beer que é válida para um comprimento de absorção máxima em 590 nm em concentrações de $5 \cdot 10^{-6}$ mol/L e acima disso. Outro dado muito relevante para a reação do Cristal violeta mostrada na Figura 13 foi o valor da energia de ativação da reação à 25°C, sendo ela 15,1 kcal/mol.⁸

Figura 13. Reação do cristal violeta.



Fonte: Autor.

Outro trabalho realizado que contribuiu para o estudo do cristal violeta foi o trabalho de David T. Y. Chen e Keith J. Laidler com o artigo “*Pressure and temperature effects on the kinetics of the alkaline fading of organic dyed in aqueous solution*”.³

Chen e Laidler analisaram diversos corantes orgânicos quanto à os efeitos da temperatura e pressão em suas reações químicas de decomposição, entre eles o Azul de bromofenol, Fenolftaleína, Cristal Violeta e o verde malaquita. Neste artigo³ a reação do cristal violeta formando o carbinol foi considerada para fins cinéticos uma reação de pseudo primeira ordem, isso foi possível pois com o excesso de NaOH sua concentração não varia e isso faz com que a reação se comporte como primeira ordem, fato esse que simplifica o cálculo da cinética de reação. Outros dados que foram obtidos são mostrados a baixo;³

$$-r_A = kC_bC_c = k'C_c \rightarrow k' = kC_b \quad (\text{Eq.19})$$

$$k = k_0 \cdot \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right] \rightarrow k_0 = 3,13 \cdot 10^{10} \frac{L}{mols.s} \quad (\text{Eq.20})$$

$$E_a = 15,1 \frac{kcal}{mol} \quad (\text{Eq.21})$$

Através do valor de k_0 podemos saber a constante cinética da reação em qualquer temperatura utilizando a equação de Arrhenius. Outro resultado encontrado pelos autores é que a reação não tem variação de velocidade pela mudança de pressão no sistema.

Para o cristal violeta o valor de k_i constante da equação cinética obtido no presente trabalho foi de 0,260/mol.s a 25°C. O valor de Turgeon e La Mer foi de 0,256/mol.s. Assim a concordância entre os resultados dos presentes trabalhos entre autores diferentes mostram a veracidade dos métodos.^{3,8}

2 OBJETIVOS

Analisar através da determinação do tempo de residência um reator real de bancada quanto ao funcionamento de seu fluxo de fluidos para diferentes vazões, e comparar com reatores ideais, assim espera-se interpretar como esse reator opera, sendo similar ao LFR ou PFR.

Calcular a conversão da reação química entre o cristal violeta e base forte. Com estes dados estimar a conversão média em um reator real, utilizando o modelo de segregação de Danckwerts e Zwietering. Para então comparar os resultados obtidos através do método com os valores experimentais e teóricos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do procedimento foram utilizados diversos materiais para cada uma das etapas experimentais, tais como balão volumétrico, pipeta volumétrica automática, Béqueres, Balança analítica, Cronômetro, Espectrofotômetro, Kit do reator tubular, Balde, Cubetas de vidro, Cubeta especial de fluxo contínuo, Celular com câmera, Paquímetro, Suporte de tripé para o celular, Seringa com agulha, Deionizador, Pipeta de Pasteur, Agitador magnético, Cola de silicone.

Inicialmente preparou-se uma solução de cristal violeta, adicionando 1,6269 g do cristal em 4 L de água deionizada. A dissolução ocorreu por aquecimento a 40 °C e agitação magnética, resultando em uma solução de concentração de 1 mmol/L.

Em seguida construiu-se uma curva analítica com o espectrofotômetro, utilizando a intensidade detectada no comprimento de onda de 520 nm. Os valores na curva analítica variaram de 1 até 40 $\mu\text{mol/L}$ (Figura 14). Para se preparar essas soluções padrões foi utilizado a solução inicial e diluída várias vezes em balão volumétrico de 50 mL.

Figura 14. Soluções de cristal violeta de diferentes concentrações.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2022).

Para as medidas de absorbância em tempo real foi necessário adaptar uma cubeta para que operasse em escoamento contínuo. Desta forma, foi preparada uma cubeta com a tampa cortada ao meio em que foram inseridos dois tubos, um de saída do reator e outro com saída para descarte, e então a tampa foi selada com cola de silicone. O sistema funcionou sob escoamento contínuo.

Em seguida realizou-se medidas para obtenção de curvas DTR no reator tubular. O reservatório do kit experimental foi cheio com água deionizada (Figura 15), todo o equipamento teve suas válvulas abertas e as bombas ligadas para o correto escoamento apenas de água. Uma vez ajustada a vazão foi injetado em forma de pulso na entrada do reator tubular com comprimento de 754 cm com diâmetro interno

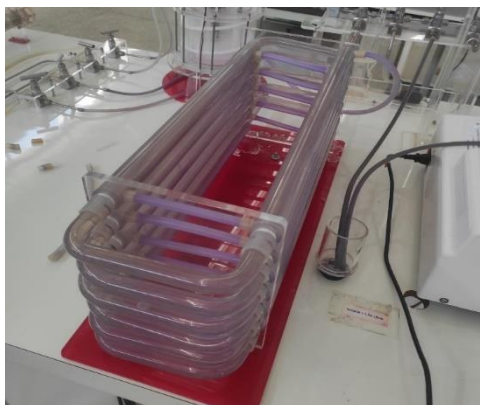
de 1,8 cm que apresenta um volume de 1,92 L (Figura 16) 1 mmol/L de cristal violeta. Neste instante, disparou-se o cronômetro e os dados de absorvância em tempo real (Figura 17) foram monitorados por gravação utilizando-se um aparelho celular.

Figura 15. Tanque para armazenamento dos reagentes para a prática.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2022).

Figura 16. Reator tubular de bancada.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2022).

Figura 17. Espectrofotômetro utilizado no procedimento experimental.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2022).

Após o procedimento experimental para obtenção da DTR realizou-se a reação química no sistema com o reator tubular, para isso foi preparada uma solução de 100 $\mu\text{mol/L}$ de cristal violeta através da diluição de 10x da solução original de 1000 $\mu\text{mol/L}$. O hidróxido de sódio, foi preparado com uma concentração de 100 mmol/L, concentração essa que está em excesso de 1000x em relação ao cristal para que a reação seja de pseudo-primeira ordem. Então se pesou 48,07 g de NaOH sólido para se preparar 12 litros de solução, a solução foi dissolvida com o tempo e homogeneizada.

Com as soluções prontas elas foram colocadas em seus respectivos tanques do sistema Figura 15, com o espectrofotômetro ligado e as válvulas corretas abertas para o escoamento acontecer no reator tubular, a vazão primeiramente foi ajustada para 0,6 L/min de base e 0,3 L/min de cristal, e posteriormente a vazão foi ajustada para 0,3 de base e 0,2 de cristal violeta. Após certo tempo o espectrofotômetro começou a detectar a concentração que estava chegando no fim do sistema, quando estabilizado os valores foram anotados para posterior realização dos cálculos matemáticos.

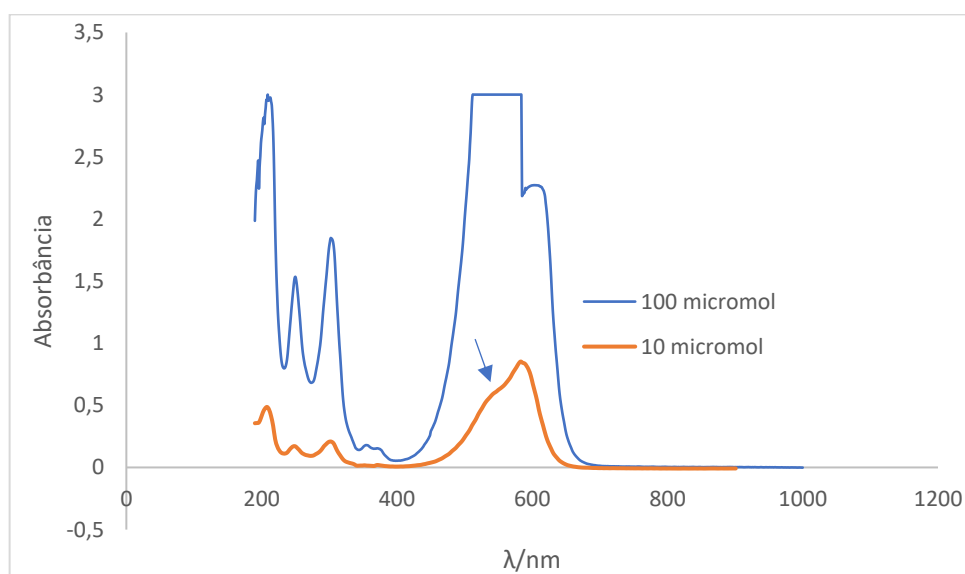
4 RESULTADOS

4.1 Calibração do espectrofotômetro

O primeiro procedimento experimental realizado foi a calibração do espectrofotômetro. A primeira etapa foi descobrir em que faixa de comprimento de onda a luz UV-Vis devia estar para se ter dados corretos da concentração de cristal violeta na cubeta, sabendo que a faixa que deve ser escolhida é aquela em que a absorbância é máxima.

A Figura 18 mostra os diferentes valores de absorbância e a seta indica o comprimento de onda que se utilizou no espectrofotômetro (520 nm).

Figura 18. Espectro UV-Vis do cristal violeta.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2022).

Os dados foram obtidos através da mudança do comprimento de onda e assim anotados os valores de absorbância e apresentados na curva da figura 19.

Sabendo a faixa de trabalho coletou-se os dados de absorbância por concentração para que possamos representar a curva analítica. As soluções com diferentes concentrações foram preparadas no laboratório e a curva varia a concentração da faixa de 1 até 40 μmol , sendo essa a faixa de concentração escolhida para se medir a corrente de saída do reator. As soluções foram preparadas através de uma solução padrão de 100 μmol e a tabela 1 mostra o volume tomado para se

preparar em um balão de 50ml, as diferentes cubetas foram colocadas e os dados são dispostos a baixo.

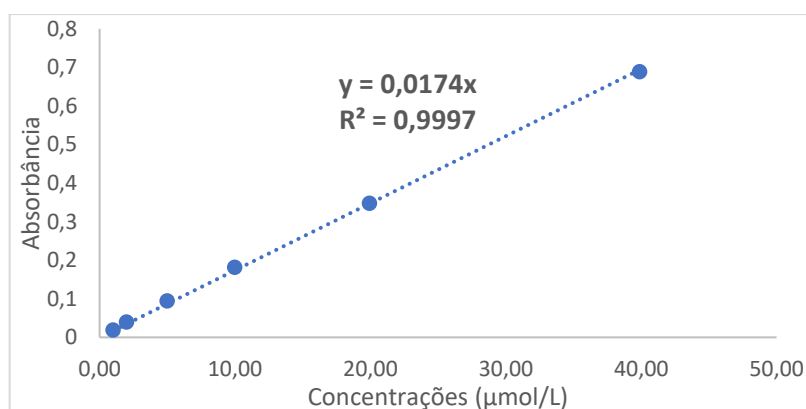
Tabela 1. Valores medidos de absorbância em diferentes concentrações.

Absorbância	Concentração ($\mu\text{mol/L}$)	Volume (mL)
0,019	0,99	0,500
0,04	1,9	1,00
0,095	4,9	2,50
0,182	9,9	5,00
0,348	19	10,0
0,689	39	20,0

Fonte: Elaborada pelo Autor (2022).

Com esses dados foi possível obter a reta que melhor expressa os dados e assim obter a equação de tal reta.

Figura 19. Curva analítica do cristal violeta.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2022).

Com a Equação de calibração temos como relacionar a absorbância com a concentração assim medindo a absorbância da corrente de saída sabemos a concentração. Sendo a Equação de calibração expressa abaixo.

$$\text{Absorbância} = 0,0174 * \text{Concentração} \quad (\text{Eq.22})$$

4.2 Construção das curvas DTR para diferentes vazões de água

Para a construção das Curvas de DTR foram tomadas diferentes vazões e diferentes concentrações de traçador, pois assim teremos dados para validar os

métodos de segregação e também será possível observar como a DTR varia com a mudança da velocidade de escoamento e se isso afeta a maneira que o fluido escoar no reator.

O primeiro experimento foi ajustado a vazão de líquido pelo reator tubular como 1 L/min, após aguardar alguns minutos o sistema se estabeleceu como um sistema contínuo e a vazão estabilizou, foi injetado 3 ml de traçador a 1000 μmol , e com o espectrofotômetro ligado os dados de tempo e concentração na saída foram filmados para posterior plotagem do gráfico da DTR. Outros valores de traçador e vazões diferentes de fluidos foram utilizados para comparação.

DTR 1 – vazão de 1 L/min, 3ml de traçador.

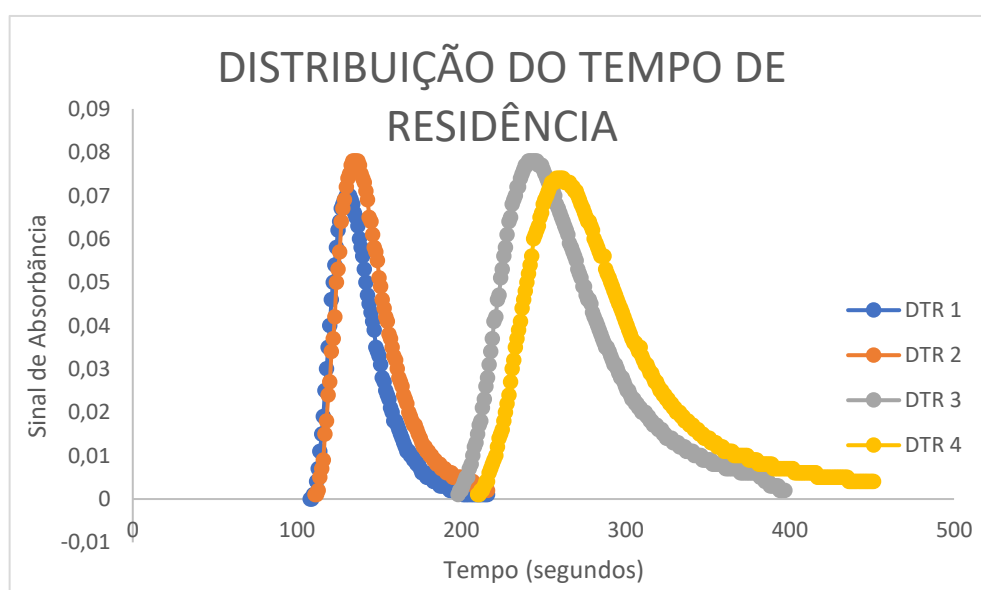
DTR 2 – vazão de 1 L/min, 4ml de traçador.

DTR 3 – vazão de 0,5 L/min, 4ml de traçador.

DTR 4 – vazão de 0,5 L/min, 4ml de traçador.

Todos os dados de absorbância por tempo foram colocados em uma Figura 20 para que se possa fazer as comparações entre as curvas e assim se tomar conclusões sobre a curva.

Figura 20. DTR para diferentes vazões.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2022).

A Figura 20 mostra que as curvas de mesma vazão estão quase que sobrepostas, sendo esse um resultado esperado tendo em vista que pela velocidade

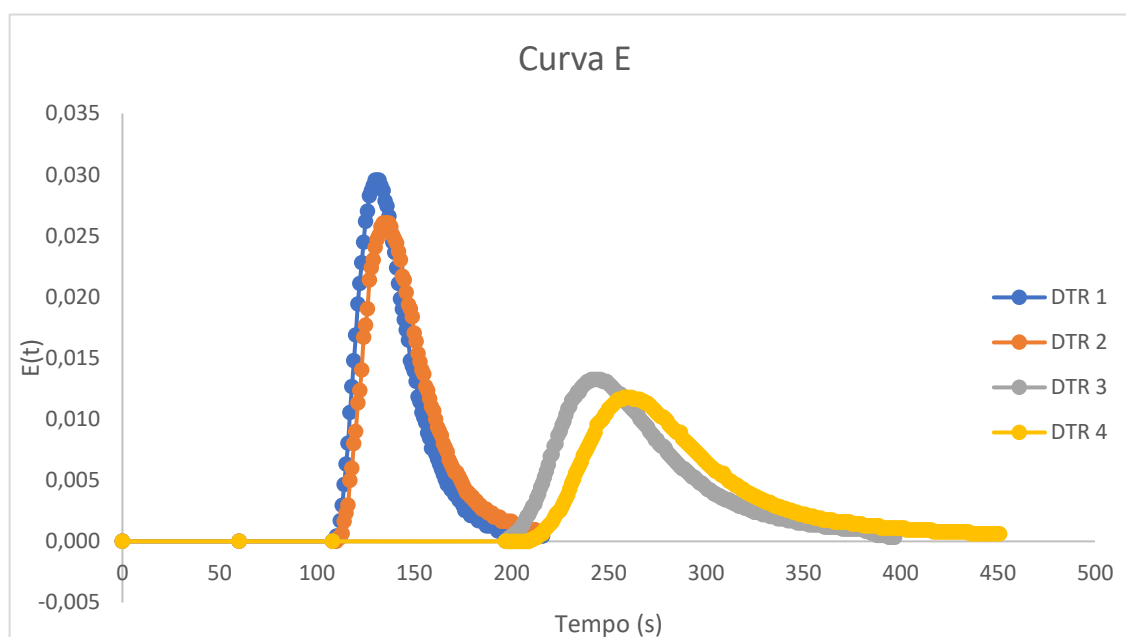
de escoamento ser a mesma as partículas do traçador devem chegar com o mesmo tempo ao final do sistema. A pequena distância entre as curvas de mesma vazão pode ser explicada pela variação de nível no tanque reservatório que mandava água para o sistema, mesmo o rotâmetro e as válvulas sendo ajustadas para se manter a vazão constante, o rotâmetro mostrava uma variação ao longo do procedimento. Na próxima seção 4.3 será discutido se esse reator tem o comportamento igual a de um LFR que é a ideia inicial desse trabalho.

Após isso foi necessário obter a função $E(t)$ que é a função do tempo de residência, esses dados são obtidos através da divisão de cada ponto de concentração pela área sobre a curva pela fórmula;

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (\text{Eq.23})$$

Assim foi calculado primeiro o valor da área sob cada uma das curvas através da somatória de cada ponto multiplicado pela variação do tempo. Dividindo ponto a ponto os valores de concentração obtemos as curvas $E(t)$.

Figura 21. Curva E para diferentes vazões.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2022).

O comportamento da Curva E é similar ao da DTR por sinal de absorbância, já que a curva E é apenas normalização da curva DTR, assim seu perfil é o mesmo. A principal mudança é a altura do pico das DTR 3 e 4, isso se deve pelo fato de sua área sob a curva ser maior e assim seu pico foi dividido por um valor maior.

Podemos comparar os resultados obtido com a relação entre a quantidade de traçador injetado e a vazão que é igual a área sob a curva de concentração, já que temos pela equação 24;

$$\text{Área esperada} = \frac{\text{Mols de traçador}}{\text{vazão}} \quad (\text{Eq.24})$$

E com essa podemos calcular a diferença do que foi medido e do que é esperado.

Tabela 2. Cálculo do desvio da área sobre a curva da DTR.

	M/v	Área sob a curva	Desvio percentual
Curva 1	180	138	23,3%
Curva 2	240	174	27,5%
Curva 3	480	344	28,8%
Curva 4	480	360	25,0%

Fonte: Elaborada pelo Autor (2022).

Uma explicação para esse desvio é que o traçador pode estar se adsorvendo nas paredes do reator, com isso sabemos que apesar de útil o traçador de cristal violeta não é o mais indicado para esse procedimento experimental, pois a principal qualidade que um traçador deve ter é de ser totalmente inerte ao meio que está escoando.

Através dos dados da curva E(t) podemos calcular os valores do tempo médio de residência das partículas do traçador utilizando a fórmula;

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (\text{Eq.25})$$

Obtendo os valores em segundos dispostos na Tabela 3;

Tabela 3. Cálculo do tempo médio de residência em segundos.

	Tempo de médio de residência (s)	Tempo esperado (s)	Desvio
Curva 1	139	115	17,1%
Curva 2	145	115	20,7%
Curva 3	266	230	13,5%
Curva 4	286	230	19,6%

Fonte: elaborada pelo Autor (2022).

Os valores têm uma precisão razoável, mas os desvios podem ser explicados pelos fenômenos descritos acima como a adsorção do traçador nas paredes do reator, outros fatores que serão discutidos mais a frente podem explicar essa diferença. O valor do tempo de médio de residência representa o centro geométrico da curva DTR, que é o ponto em que metade das moléculas tem tempo de permanência 50 % menor. De maneira geral pode-se dizer que os tempos médios de residência estão na faixa de valores que se espera, mostrando que a curva da DTR teve um procedimento experimental correto e o sistema funcionou.

4.3 Comparação entre os dados do reator em análise e um LFR ideal.

Podemos observar que muitas moléculas têm um tempo de residência bem maior que as moléculas que saem no tempo que representa o pico da curva da Figura 20, ou seja são retidas pelo reator e fazem com que a curva tenha uma calda. Este comportamento é esperado para uma DTR de um LFR ideal. Na Figura 22 mostramos através da equação da DTR como seria um LFR ideal, e assim é possível analisar se nosso reator se comporta na prática como um reator laminar. Também foi calculado o número de Reynolds para que possamos saber se de fato se esse escoamento é laminar Tabela 4.

Tabela 4. Cálculo do número de Reynolds.

Vazões (L/min)	Reynolds	Regime
1	1179	Laminar
0,5	834	Laminar

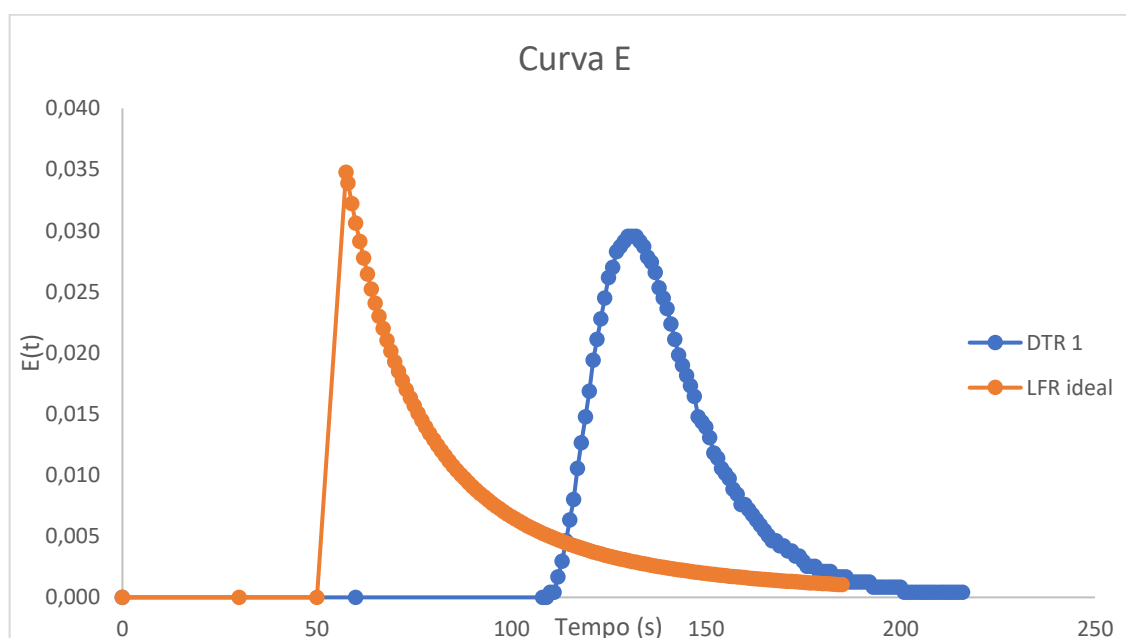
Fonte: elaborada pelo Autor (2022).

Assim temos que ambos os regimes de escoamento são laminares, fato esse que nos faz inicialmente pensar que o reator se comportaria como um LFR.

Analisando a Figura 22 sabemos que o comportamento não foi similar em alguns aspectos, como por exemplo no fato de o reator LFR ter seu pico na metade do tempo médio de residência das moléculas, isso acontece, pois, a equação para o LFR ideal (Equação 26) parte da ideia de que no escoamento laminar a velocidade das partículas no centro da tubulação é o dobro da velocidade média do escoamento, já nosso reator tem o pico próximo ao tempo de residência. Mostrando que ele não se mostra como um reator de fluxo laminar.

$$E(t) = \frac{\tau^2}{2t^3} \quad (\text{Eq.26})$$

Figura 22. Comparação entre a DTR de um LFR ideal e o reator experimental.



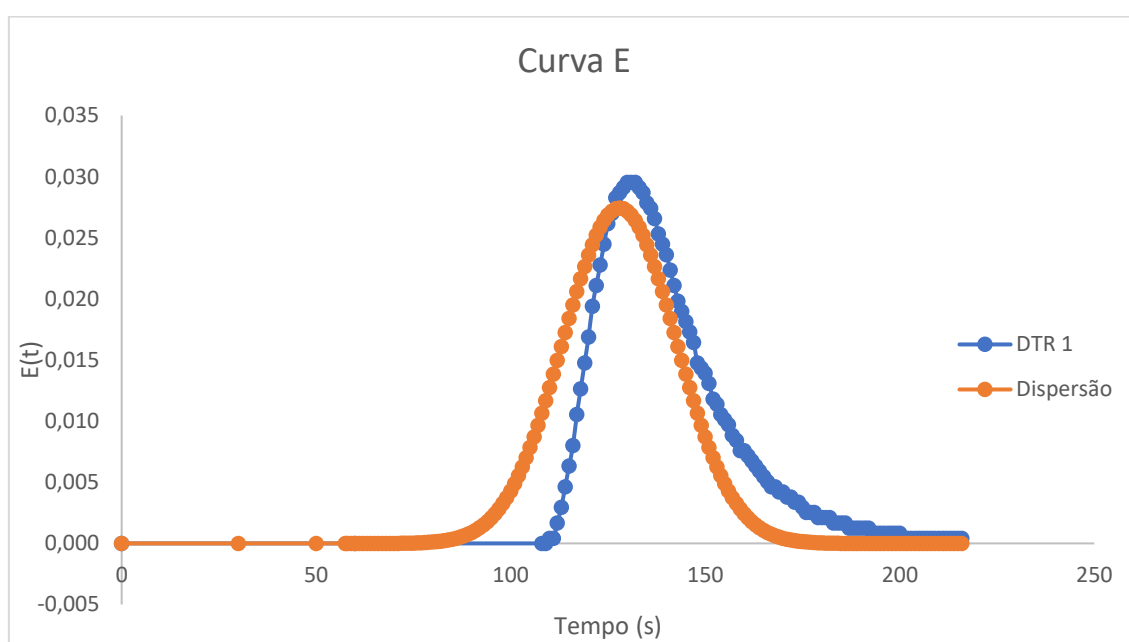
Fonte: elaborada pelo Autor (2022).

Com essa diferença do comportamento ideal, foi pesquisado algum método que demonstrasse os resultados que foram obtidos, e assim o modelo de dispersão do traçador descrito por Levenspiel se mostrou útil, pois ele descreve o fenômeno da dispersão axial e longitudinal do traçador movido por forças de difusão. O que aconteceu é que o traçador por ter uma concentração elevada quando injetado no sistema não escoou apenas à jusante, mas também a montante pela força motriz de difusão.

Com isso foi realizado um cálculo através da Equação 27 para se obter os pontos dessa DTR pelo método de dispersão, e foi modelado o valor do coeficiente de dispersão D que não conhecemos para se alinhar a curva que obtivemos.

$$E = \sqrt{\frac{u^3}{4\pi DL}} \exp\left[-\frac{(L - ut)^2}{4DL/u}\right] \quad (\text{Eq.27})$$

Figura 23. Comparação entre a DTR através do método de segregação e a obtida experimentalmente.

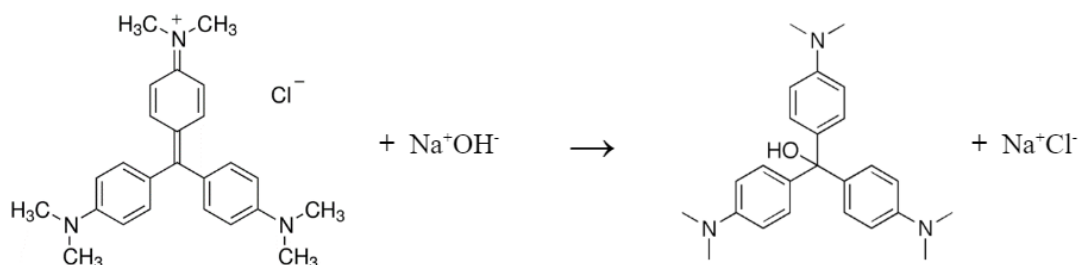


Fonte: elaborada pelo Autor (2022).

O gráfico mostra que nossa curva se ajustou melhor ao método, mostrando que houve dispersão do nosso traçador pelo reator, chegando a um resultado do coeficiente D de 28,68 cm²/s.

4.4 Reações com o Cristal Violeta e NaOH

Para validar o modelo de segregação de Danckwerts e Zwietering foi realizado no sistema a reação entre a o cristal violeta e base forte NaOH, usando a mesma velocidade de escoamento das DTR, de 0,5 L/min e 1 L/min.

Figura 24. Reação de decomposição do cristal violeta formando carbinol.

Fonte: elaborada pelo Autor (2022).

A reação aconteceu com excesso de base em 1000x para que a cinética de reação fosse de pseudo-primeira ordem, com o passar do tempo o valor da absorbância na corrente de saída foi anotado e disposto na Tabela 5 para as diferentes vazões.

Tabela 5. Temperatura e vazões da reação experimental.

Temperatura(C°)	Vazões (L/min)	Absorbância
25,5	0,9	0,105
25,5	0,5	0,080

Fonte elaborada pelo Autor (2022).

4.4.1 Vazão de 0,9 L/min

Com essas vazões foi calculado alguns valores para o cálculo, como a concentração de cristal e base na corrente de entrada;

Tabela 6. Concentrações de cristal e base no sistema.

Concentração de cristal tanque	100 µmol/L
Concentração de cristal entrada	33,33 µmol/L
Concentração de Base tanque	100 mmol/L
Concentração de Base entrada	66,66 mmol/L

Fonte elaborada pelo Autor (2022).

Com esses valores em mãos podemos calcular qual foi a conversão experimental com o valor de absorbância sendo que a corrente de saída tem concentração calculada através da curva analítica e igual à; $C_c = 6,14 \mu\text{mol/L}$.

$$X_{exp,v1} = \frac{C_{C0} - C_c}{C_{C0}} = \frac{33,33 - 6,14}{33,33} \cdot 100\% = 81,58\% \quad (\text{Eq.28})$$

Tendo calculado o experimental se deve obter o valor da conversão teórica com essa temperatura outro parâmetro que é necessário é o coeficiente cinético da reação, k e k' , através da equação;

$$k = k_0 \cdot \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right] \quad (\text{Eq.29})$$

$$k_0 = 1,878 \cdot 10^{12} \frac{L}{\text{mols} \cdot \text{min}} \quad (\text{Eq.30})$$

$$E_a = 15,1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad (\text{Eq.31})$$

$$k_0 \cdot \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right] = 1,878 \cdot 10^{12} \cdot \exp \left[\frac{-7602,67}{298,6} \right] = 16,51 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{min}} \quad (\text{Eq.32})$$

Sendo a reação de pseudo primeira ordem;

$$-r_A = kC_C C_B = k' C_C \rightarrow k' = k C_{B_{base}} \quad (\text{Eq.33})$$

$$k' = 16,51 * \frac{66,66}{1000} = 1,10 \frac{1}{\text{min}} \quad (\text{Eq.34})$$

A conversão teórica é obtida pela Equação 35 tendo o valor do tempo espacial de permanência no reator;

$$X_{t,v1} = 1 - e^{-k' \cdot \tau} \quad (\text{Eq.35})$$

Sendo;

$$\tau = \frac{\text{Volume reator}}{\text{vazão 1} + \text{vazão 2}} = 2,13 \text{ min} \quad (\text{Eq.36})$$

$$X_{t,v1} = 1 - e^{-k' \cdot \tau} = 0,9046 = 90,46\% \quad (\text{Eq.37})$$

Com esses valores podemos calcular qual foi o desvio entre os valores de conversão experimental e teórico para analisar possíveis erros do procedimento experimental;

$$d = \left| \frac{X_{CT,exp} - X_{C,T,teo}}{X_{C,T,exp}} \right| = \frac{81,58 - 90,46}{81,58} = 10,88\% \quad (\text{Eq.38})$$

Gerando um erro baixo acreditasse que o procedimento foi realizado sem nenhum erro grosseiro.

4.4.2 Vazão de 0,5 Litro por minuto

O mesmo procedimento experimental foi realizado agora para uma vazão diferente tendo realizado o mesmo processo de calcular as variáveis.

Tabela 7. Concentrações e conversão da reação.

Concentração de cristal tanque	100 $\mu\text{mol/L}$
Concentração de cristal entrada	40 $\mu\text{mol/L}$
Concentração de Base tanque	100 mmol/L
Concentração de Base entrada	60 mmol/L
Concentração de cristal na saída	4,67 $\mu\text{mol/L}$
Conversão experimental	88,32%

Fonte elaborada pelo Autor (2022).

Outros valores calculados para a conversão teórica foram realizados da mesma maneira que para a outra vazão e são mostrados na tabela 8;

Tabela 8. Valores teóricos calculados e o desvio.

Coeficiente K	16,51 L/mol.s
Coeficiente K'	0,99 /min
Conversão teórica	97,7%
τ (tempo espacial)	3,84 min
Desvio	10,71%

Fonte: elaborada pelo Autor (2022).

Como esperado a conversão teve um valor maior já que os reagentes por terem uma vazão maior permanecem mais tempo no reator, ou seja, tem mais tempo para reagir. Tanto a conversão teórica quanto a experimental foram maiores, porém nossa conversão medida na prática foi menor do que a teoria supõe, esse resultado é o que se esperava observar pois esse é o foco da análise de tempos de residência, já que ela é fundamental para sabermos o quanto nosso reator é diferente do comportamento de um reator teórico e ideal, sendo um reator real sua conversão é menor. O desvio de 10,71% obtido é um valor razoável e é possível entender que não foi cometido nenhum erro grosseiro no procedimento experimental.

4.5 Aplicação do modelo de segregação de Danckwerts e Zwietering

O modelo de segregação de Danckwerts e Zwietering consiste em considerar cada pequena parte que não se mistura com as outras um pequeno reator batelada, sendo que com a DTR podemos calcular a conversão esperada por esse método, a conversão média desse reator vai ser o somatório da conversão de cada pequena parte que permaneceu um certo tempo no reator, e esse tempo de cada pequena parte é dado pela DTR.

Usando a equação 38 tendo em vista que nossa reação é de primeira ordem;

$$\bar{X} = 1 - \int_0^{\infty} e^{-kt} E(t) dt \quad (\text{Eq.39})$$

Realizando esse cálculo para as diversas vazões usando o somatório e suas DTR, obtemos;

Tabela 9. Conversão pelo modelo de segregação.

	Integral	Conversão média $\bar{X}$
DTR 1 – 1 L/min	0,0807	91,93%
DTR 2 – 1 L/min	0,0732	92,68%
DTR 3 – 0,5 L/min	0,0151	98,49%
DTR 4 – 0,5 L/min	0,0111	98,89%

Fonte: elaborada pelo Autor (2022).

Essas conversões obtidas através do método de segregação devem ser comparadas com os valores experimentais para se ter o valor do desvio entre os dados;

Para as vazões de aproximadamente 1 L/min comparamos com a DTR de vazão semelhante;

$$d1 = \left| \frac{X_{CT,exp} - X_{C,T,teo}}{X_{C,T,exp}} \right| = \frac{81,58 - 91,93}{81,58} = 12,68\% \quad (\text{Eq.40})$$

O mesmo procedimento foi realizado para as outras DTR, e os valores são dispostos na tabela 8;

Tabela 10. Desvio pelo modelo de Danckwerts e Zwietering.

	Conversão média $\bar{X}$	Desvio
DTR 1 – 1 L/min	91,93%	12,68%
DTR 2 – 1 L/min	92,68%	13,60%
DTR 3 – 0,5 L/min	98,49%	11,51%
DTR 4 – 0,5 L/min	98,89%	11,96%

Fonte elaborada pelo Autor (2022).

Assim temos que os erros tem todos valores menores que 13,6%, isso indica que os procedimentos foram todos feitos com o mesmo método e sem nenhum erro grotesco. Sabemos que os valores de conversão para o método de segregação mostram a conversão para um reator real que se tem a DTR, mas o que observamos é que a conversão se aproximou bastante da conversão teórica, e isso não era esperado, se imaginava que a conversão fosse mais próxima da conversão real (experimental). Muitas conclusões podem ser pensadas para esse efeito, o fenômeno da difusão do traçador é o principal responsável por essa divergência, já que essas partículas que não chegam a ser analisadas pelo espectrofotômetro, ou tem o tempo retardado, fazem com que o cálculo da integral da equação 39 seja um valor menor. Assim a equação 39 da conversão média das moléculas mostra um valor mais próximo de 1 que é a conversão de 100%.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo foram obtidas curvas DTR que mostraram que o reator tubular que utilizamos tem desvios fluidodinâmicos, não operando como um reator PFR ideal. O reator, apesar de operar no regime laminar de escoamento, não apresentou curva DTR típica de um reator LFR, sendo que os dados foram melhor ajustados ao modelo de dispersão, com um valor do coeficiente de difusão do traçador de $28,68 \text{ cm}^2/\text{s}$. Este comportamento deve estar associado à alta concentração de traçador que foi utilizada, levando à uma difusão a montante e a jusante durante o escoamento. A curva DTR em combinação com o modelo de segregação de Danckwerts e Zwietering não permitiu que a conversão calculada pelo método se aproximasse da conversão experimental no reator tubular devido ao traçador não se comportar como um traçador adequado.

Durante os experimentos observou-se a adsorção de traçador nas paredes e tubulações do sistema, já que foi observado um valor menor da área sob a curva da DTR em comparação com a relação de M/v proveniente de um balanço mássico. O desvio foi ao redor de 25 % em todas as DTR. Apesar de útil o cristal violeta não é o melhor traçador para esse procedimento experimental, outras alternativas que foram pensadas para trabalhos futuros são a utilização de um traçador de íons ou de alguma solução básica, assim a detecção da concentração seria realizada por condutometria e não por espectrofotometria. Outra solução proposta seria a substituição da tubulação do reator, sendo ele um polímero houve a adsorção do traçador, possivelmente para tubulação de vidro esse fenômeno não aconteceria.

O cálculo do tempo médio de residência se deu de forma similar obtendo um desvio pequeno. Finalmente, a reação entre o cristal violeta e base forte, o valor de conversão calculado foi de 81,56% para a vazão de 0,9 L/min de reagentes e 88,32% para a vazão de 0,5 L/min, sendo o valor teórico da conversão igual à 90,46% e 97,7%, respectivamente. Esses valores experimentais comparados com os valores teóricos é o esperado para um reator real, já que o reator real possui problemas de escoamento e assim não se comporta como o ideal. Quando os valores de conversão calculados através do modelo de segregação se aproximaram muito dos valores da conversão teórica, fato esse que não era o que se desejava, uma vez que a conversão pelo método deveria se aproximar mais da conversão experimental do que da teórica. Isso

pode ser explicado pelo fato da perda de nosso traçador que não foi detectado pelo espectrofotômetro e aquele que foi adsorvido, assim a integral deu um valor menor do que podia e a conversão foi mais alta do que se esperava, sendo pelo método uma conversão de aproximadamente 92% para a vazão de 1L/min e 98% para a vazão de 0,5L/min.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BISTAFA, S. R. **Mecânica dos fluidos**: noções e aplicações. São Paulo: Blucher, 2018.
- 2 CENGEL, Y. A.; CIMBALA, J. M. **Mecânica dos fluidos**: Fundamentos e aplicações. McGraw Hill Brasil, 2015.
- 3 DAVID T. Y. CHEN, KEITH J. LAIDLER, Pressure and temperature effects on the kinetics of the alkaline fading of organic dyed in aqueous solution, **Canadian Journal of Chemistry**, v.37, 1959, p.599-612.
- 4 FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- 5 FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 6. ed. - Rio de Janeiro: LTC, 2022
- 6 FOX, R. W. *et al.* **Introdução à mecânica dos fluidos**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.
- 7 GANLEY, J. C. **A homogeneous chemical reactor analysis and desing laboratory: The reaction kinetics of dye and bleach**. 2015. 7 f. Monografia (Especialização em Chemical engineer) - Colorado School Of Mines, Golden, USA, 2015.
- 8 J. C. TURGEON, V. K. LAMER, "The kinetics of the carbinol of crystal violet", **Journal of the American Chemical Society**, v.74, 1952, 5988-5995.
- 9 LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.
- 10 MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2004.
- 11 MUSHTAQ, F. **Analysis and Validation of Chemical Reactors performance models developed in a commercial software platform**. 2014. Dissertação (Mestrado em ciências) - KTH School of Industrial Engineering and Management, 2013.
- 12 ROBERTS, G. W. **Chemical reactions and chemical reactors**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2009.
- 13 SILVA, L. L. da. *et al.* **Traçadores**: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos. 2009. 1 v. Dissertação (Doutorado em Química), - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/Dw4nFWMXxT3krKpR6X5Vhbp/?lang=pt#>. Acesso em: 01 nov. 2022.

14 WHITE, F. M. **Mecânica dos fluidos**. 8. ed. Porto Alegre: AMGH, 2018.