

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

GUSTAVO VIEIRA OLIVIERI

**Epoxidação do óleo de soja: modelagem cinética e análise do processo em  
reator contínuo**

São Paulo  
2023

GUSTAVO VIEIRA OLIVIERI

**Epoxidação do óleo de soja: modelagem cinética e análise do processo em reator contínuo**

**Versão Corrigida**

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 03 de fevereiro de 2023

Assinatura do autor: Gustavo Vieira Olivieri

Assinatura do orientador: Rf

#### Catálogo-na-publicação

Olivieri, Gustavo Vieira

Epoxidação do óleo de soja: modelagem cinética e análise do processo em reator contínuo / G. V. Olivieri -- versão corr -- São Paulo, 2023.  
200 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.  
Departamento de Engenharia Química.

1.Reações químicas 2.Modelos matemáticos 3.Simulação computacional  
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Nome: OLIVIERI, Gustavo Vieira

Título: Epoxidação do óleo de soja: modelagem cinética e análise do processo em reator contínuo

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em: 13/12/2022

#### Banca Examinadora

Prof. Dr. Reinaldo Giudici

Instituição: EP – USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço

Instituição: FEI – Externo

Julgamento: Aprovado

Dr. Jacyr Vianna de Quadros Junior

Instituição: PosDoc – EP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi

Instituição: FEI – Externo

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Gilbert Bannach

Instituição: UNESP – Externo

Julgamento: Aprovado

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as graças e bênçãos proporcionadas ao longo de minha trajetória, e a meus pais (Rui e Walkíria), a meu irmão (Danilo), a meus avós (Ednéia, Anita, Carlos e Júlio) e a todos os demais familiares e amigos de longos anos, pelo amor, paciência, força e compreensão durante toda a vida.

Ao orientador deste projeto, Prof. Dr. Reinaldo Giudici, agradeço imensamente pela paciência, ensinamentos e todas as oportunidades oferecidas, além do incentivo a meu crescimento profissional em atividades didáticas.

Um agradecimento especial aos professores do Centro Universitário FEI, que propiciaram a base de minha trajetória profissional. Em particular, minha sincera gratidão ao Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres, grande amigo e orientador em projetos anteriores, pelas inúmeras oportunidades, parcerias, incentivos para trilhar carreira acadêmica e confiança para atuar como docente junto à realização deste projeto.

Muito obrigado aos incontáveis amigos, colegas, professores e funcionários da USP com quem tive contato, que contribuíram para o desenvolvimento deste projeto ou com quem tive a oportunidade de ter aulas. Em particular, do Bloco 21/Laboratório de Simulação e Controle de Processos – LSCP (Prof. Guardani, Prof. Song, Regina, Valter, Carminha, Adriano, Gabi, Giu, Guilherme, Gustavo, Lélia, Maria Vitória, Michael, Patience, Patrícia, Rafa, Renata, Ronald, Rubens, Wilson) e do Laboratório de Pesquisa e Inovação em Processos Catalíticos – LaPCat (Prof. Schmal, Prof.<sup>a</sup> Rita, Prof. Cláudio, Aron, Bia, Denise, Douglas, Éder, Henrique, Helô, Higor, Jacyr, Ju, Lucas, Luís, Mila, Paul, Thai, Thay, Victor, Walli), pelas trocas de experiências, conversas, comemorações e convivência diária.

Agradeço muito: ao Prof. Mauri, Paula e Gabriel, do Laboratório de Microrreatores (MRT – Faculdade de Ciências Farmacêuticas), pela realização dos experimentos em microrreator e discussões; ao Dr. Bruno do Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados (AdOx), pela realização de impressões 3D; ao Instituto de Química da USP, pela realização das caracterizações via RMN; ao Prof. Guardani e ao Prof. Antonio Carlos, pelo aprendizado no estágio PAE; ao Dr. Paulo Firmino, por seu conhecimento e habilidade para fabricação das bombas de seringa.

*Grazie* à Università degli Studi di Napoli Federico II, aos professores e amigos do grupo Naples Industrial Chemistry Laboratory – NICL (Prof. Riccardo Tesser, Prof. Martino Di Serio, Prof.<sup>a</sup> Rosa Turco, Prof. Vincenzo Russo, Prof.<sup>a</sup> Rosa Vitiello,

Francesco's, Michele, Rosanna, Maryam, Tomasso, Maria, Mikele, Eleonora, Clelia, Marica, Giuseppe's), pela colaboração em parte dos experimentos do presente projeto, pelo acolhimento e oportunidade de experiência internacional na maravilhosa Itália e por serem um grupo de referência na epoxidação de óleos vegetais.

Agradeço aos professores e colegas que compõem a banca de avaliação da presente tese (Prof. Dr. Reinaldo Giudici, Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço, Dr. Jacyr Vianna de Quadros Jr., Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi e Prof. Dr. Gilbert Bannach), que trazem ricos comentários para aprimoramento da mesma.

Obrigado à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – Processos 2019/00289-7 e 2022/01982-0) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – Processo 140163/2019-0), pela oportunidade de crescimento profissional através das concessões de bolsas de estudos. Observação: As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do autor e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

*“Sê humilde para evitar o orgulho, mas voa alto para alcançar a sabedoria”*

Santo Agostinho (354-430)

## RESUMO

OLIVIERI, Gustavo Vieira. **Epoxidação do óleo de soja: modelagem cinética e análise do processo em reator contínuo**. 2023. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Visando à consolidação do uso de substâncias provenientes de fontes renováveis em processos industriais, este projeto focou no estudo do sistema reacional para epoxidação do óleo de soja, o qual consiste usualmente em um meio reacional líquido bifásico com etapas extremamente exotérmicas. O produto desta reação, denominado óleo de soja epoxidado (ESO), apresenta aplicação em plastificantes para poli(cloreto de vinila) (PVC). O presente projeto focou, primeiramente, no desenvolvimento de um modelo cinético que incluiu as reações relevantes, os efeitos de transferência de massa e de calor, e os efeitos da viscosidade aparente do meio. A modelagem incluiu 21 parâmetros ajustáveis, que foram estimados a partir do ajuste de dados experimentais da literatura ao modelo proposto. Esse modelo foi aplicado em simulações computacionais do meio reacional em um reator tubular e em um milirreator contínuo. Para os conjuntos de simulações descritos, obteve-se resultados promissores de especificações típicas associadas a esta reação (índice de iodo – *I*; e índice oxirânico – *O*), dentro de uma faixa de temperatura adequada, considerando-se um tempo de reação de 4 a 6 vezes menor do que o convencional industrialmente. No caso do reator tubular, obteve-se os valores mais viáveis de *I* igual a 21,43 g I<sub>2</sub>/100 g e *O* igual a 5,95%. Já para o milirreator, os respectivos valores foram 9,16 g I<sub>2</sub>/100 g e 6,62%. Experimentalmente, foram determinados coeficientes de partição do ácido fórmico no sistema bifásico, em que os resultados foram ajustados por polinômios e pelos modelos de coeficiente de atividade *Universal Quasichemical* (UNIQUAC) e *Non-Random Two Liquid* (NRTL). Por fim, o sistema reacional foi estudado experimentalmente em um milirreator e em um microrreator, com caracterizações feitas através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (<sup>1</sup>H-RNM), em que os resultados mais promissores foram *I* igual a 19,77 g I<sub>2</sub>/100 g e *O* de 5,67%.

Palavras-chave: Óleo de soja. Epoxidação. Modelagem. Reator contínuo.



## ABSTRACT

OLIVIERI, Gustavo Vieira. **Epoxidation of soybean oil: kinetic modeling and analysis of the process in continuous reactor**. 2023. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Aiming at consolidating the use of substances from renewable sources in industrial processes, this project focused on the study of the reaction system for epoxidation of the soybean oil, which usually occurs in a biphasic liquid reaction medium with extremely exothermic steps. The product of this reaction, named epoxidized soybean oil (ESO), presents application in plasticizers for polyvinyl chloride (PVC). The present project focused, firstly, on the development of a kinetic model that included the relevant reactions, the mass and heat transfer effects, and the effects of the apparent viscosity of the system. The modeling included 21 adjustable parameters, which were estimated by fitting experimental data from the literature to the proposed model. This model was applied in computational simulations of the reaction media in a tubular reactor and in a continuous millireactor. For the described sets of simulations, promising results were achieved for typical specifications associated to this reaction (iodine index – *I*; and oxirane index – *O*), in a proper temperature range, considering a reaction time 4 to 6 times smaller than industrially conventional. For the tubular reactor, the most viable *I* value was 21.43 g I<sub>2</sub>/100 g and *O* value was 5.95%. For the millireactor, the respective values were 9.16 g I<sub>2</sub>/100 g and 6.62%. Experimentally, partition coefficients for formic acid in the biphasic system were determined, and the results were fitted to polynomials and to the activity coefficient models Universal Quasichemical (UNIQUAC) and Non-Random Two Liquid (NRTL). Lastly, the reaction system was experimentally in a millireactor and in a microreactor, with characterizations performed by hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H-NMR), in which the most promising results were *I* equal to 19.77 g I<sub>2</sub>/100 g and *O* of 5.67%.

Keywords: Soybean oil. Epoxidation. Modeling. Continuous reactor.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Número de publicações associadas a óleos vegetais, ao óleo de soja e ao óleo de soja epoxidado, entre os anos 2000 e 2021. ....	25
Figura 2.1 – Reação de formação do ácido per fórmico. ....	37
Figura 2.2 – Reação de epoxidação de uma insaturação do óleo vegetal. ....	37
Figura 2.3 – Reação de degradação do ácido per fórmico. ....	40
Figura 2.4 – Reações de abertura do grupo oxirânico. ....	40
Figura 2.5 – Esquema representativo do meio reacional para obtenção do óleo de soja epoxidado. ....	48
Figura 2.6 – Ionização do ácido fórmico. ....	51
Figura 2.7 – Estratégia de otimização para estimativa dos parâmetros ajustáveis do modelo cinético. ....	71
Figura 2.8 – Perfis de temperatura em função do tempo para os Casos 01-06, utilizados na estimativa dos parâmetros ajustáveis: (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético. ....	75
Figura 2.9 – Perfis de temperatura em função do tempo para os Casos 07-14, utilizados na estimativa dos parâmetros ajustáveis: (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético. ....	76
Figura 2.10 – Perfis de temperatura em função do tempo para os Casos 15-16, utilizados na estimativa dos parâmetros ajustáveis: (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético. ....	77
Figura 2.11 – Perfis de viscosidade cinemática aparente em função do tempo para os Casos 23-25, utilizados na estimativa dos parâmetros ajustáveis: (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético. ....	78
Figura 2.12 – Gráfico de paridade entre os valores experimentais e preditos pelo modelo para os índices de iodo e oxirânico (Casos 01-08, 10 e 12-16). ....	79
Figura 2.13 – Perfis de propriedades em função do tempo para o Caso 17: (a), índice de iodo; (b), índice oxirânico; (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético. ....	80
Figura 2.14 – Perfis de temperatura em função do tempo para os Casos 09-11, utilizados na validação do modelo: (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético. ....	81

Figura 2.15 – Perfis de temperatura em função do tempo para os Casos 17-22, utilizados na validação do modelo: (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético. ....	82
Figura 3.1 – Imagens dos misturadores estáticos adotados nas simulações em reatores tubulares: (a) anéis de Raschig; (b) misturadores estáticos do tipo SMX™, manufaturados pela Sulzer. ....	90
Figura 3.2 – Esquema do segmento do reator tubular para o cenário com misturadores estáticos do tipo SMX. ....	100
Figura 3.3 – Geometria do milirreator, com foco na seção de alimentação e mistura dos reagentes. ....	105
Figura 3.4 – Malha associada à geometria do milirreator, com foco na seção de alimentação e mistura dos reagentes. ....	105
Figura 3.5 – Perfis de temperatura em função das posições radial e axial para as simulações em reator tubular – Casos 01-04. ....	111
Figura 3.6 – Perfis de temperatura em função das posições radial e axial para as simulações em reator tubular – Casos 05-08. ....	112
Figura 3.7 – Perfis de temperatura em função das posições radial e axial para as simulações em reator tubular – Casos 09-11. ....	113
Figura 3.8 – Perfis de temperatura em função das posições radial e axial para as simulações em reator tubular – Casos 12-14. ....	114
Figura 3.9 – Perfis de temperatura em função das posições radial e axial para as simulações em reator tubular – Casos 15-17. ....	115
Figura 3.10 – Temperatura máxima dos casos analisados nas simulações em reator tubular. ....	116
Figura 3.11 – Perfis para o índice de iodo em função da posição axial para as simulações dos Casos 01-12 em reator tubular. ....	117
Figura 3.12 – Perfis para o índice de iodo em função da posição axial para as simulações dos Casos 13-17 em reator tubular. ....	118
Figura 3.13 – Índice de iodo na saída para os casos analisados nas simulações em reator tubular. ....	118
Figura 3.14 – Perfis para o índice oxirânico em função da posição axial para as simulações dos Casos 01-12 em reator tubular. ....	119
Figura 3.15 – Perfis para o índice oxirânico em função da posição axial para as simulações dos Casos 13-17 em reator tubular. ....	120

Figura 3.16 – Índice oxirânico na saída para os casos analisados nas simulações em reator tubular.....	120
Figura 3.17 – Perfis para a perda de carga em função da posição axial para as simulações dos Casos 01-12 em reator tubular. ....	121
Figura 3.18 – Perfis para a perda de carga em função da posição axial para as simulações dos Casos 13-17 em reator tubular. ....	122
Figura 3.19 – Efeito da temperatura sobre a fluidodinâmica da mistura de óleo de soja e água na seção de alimentação e mistura do milirreator, para a vazão volumétrica total de $1,20 \times 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ : (a), 313,15 K; (b), 333,15 K; (c), 353,15 K. ....	127
Figura 3.20 – Efeito da vazão volumétrica total sobre a fluidodinâmica da mistura de óleo de soja e água na seção de alimentação e mistura do milirreator, para a temperatura de 353,15 K: (a), $1,20 \times 10^{-6} \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b), $1,20 \times 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (c), $1,20 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ . ....	128
Figura 3.21 – Perfis de temperatura em função do comprimento e da largura para as simulações dos Casos 01-03 em milirreator.....	130
Figura 3.22 – Perfis de temperatura em função do comprimento e da largura para as simulações dos Casos 04-06 em milirreator.....	131
Figura 3.23 – Perfis de temperatura em função do comprimento e da largura para as simulações dos Casos 07-09 em milirreator.....	132
Figura 3.24 – Perfis de temperatura em função do comprimento e da largura para as simulações do Caso 10 em milirreator. ....	133
Figura 3.25 – Perfis para o índice de iodo em função do comprimento para as simulações em milirreator. ....	133
Figura 3.26 – Perfis para o índice oxirânico em função do comprimento para as simulações em milirreator. ....	134
Figura 4.1 – Sistema para experimentos de estimativa de coeficientes de partição. ....	143
Figura 4.2 – Coeficientes de partição do ácido fórmico entre água e óleo de soja em função da temperatura, com ajustes polinomiais (lineares). ....	149
Figura 4.3 – Coeficientes de partição do ácido fórmico entre água e óleo de soja em função da temperatura, com ajustes: (a) modelo UNIQUAC; (b) modelo NRTL. ....	150
Figura 5.1 – Vista superior do modelo 3D para experimentos de formação de gotas. ....	156

Figura 5.2 – Vista superior da peça obtida por impressão 3D para experimentos de formação de gotas. ....	157
Figura 5.3 – Sistema reacional para experimentos em milirreator. ....	159
Figura 5.4 – <i>Chip</i> utilizado para experimentos em microrreator. ....	161
Figura 5.5 – Formação de gotas de água em óleo de soja, com vazão volumétrica total: (a) $3 \times 10^{-7}$ L/s; (b) $1 \times 10^{-4}$ L/s. ....	165
Figura 5.6 – Espectros $^1\text{H}$ -RMN para: (a) óleo de soja; (b) óleo de soja epoxidado (MC07). ....	167
Figura 5.7 – Resultados de índice de iodo para experimentos em milirreator: (a) em função da temperatura; (b) em função do tempo de residência médio. ....	169
Figura 5.8 – Resultados de índice oxirânico para experimentos em milirreator: (a) em função da temperatura; (b) em função do tempo de residência médio. ....	170
Figura 5.9 – Resultados de índice de iodo para experimentos em microrreator: (a) em função da temperatura; (b) em função do tempo de residência médio. ....	172
Figura 5.10 – Resultados de índice oxirânico para experimentos em microrreator: (a) em função da temperatura; (b) em função do tempo de residência médio. ....	173
Figura A.1 – Cromatograma do óleo de soja transesterificado. ....	200

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Composição do óleo de soja. ....	27
Tabela 2.1 – Resultados da literatura para os parâmetros cinéticos das reações principais.....	45
Tabela 2.2 – Resultados da literatura para os parâmetros cinéticos das reações indesejadas.....	46
Tabela 2.3 – Parâmetros constantes utilizados na modelagem cinética, coletados da literatura.....	66
Tabela 2.4 – Especificações experimentais dos casos estudados. ....	68
Tabela 2.5 – Parâmetros ajustáveis do modelo cinético.....	74
Tabela 3.1 – Parâmetros para as simulações em reatores tubulares. ....	98
Tabela 3.2 – Especificações particulares dos casos estudados em reatores tubulares. ....	99
Tabela 3.3 – Especificações particulares dos casos estudados em milirreator. ....	104
Tabela 3.4 – Resultados dos casos estudados para as simulações em reator tubular. ....	109
Tabela 3.5 – Resultados dos casos estudados para as simulações em milirreator.	129
Tabela 4.1 – Planejamento experimental para estimativa de coeficientes de partição do ácido fórmico.....	144
Tabela 4.2 – Coeficientes de partição do ácido fórmico entre água e óleo de soja.	147
Tabela 4.3 – Parâmetros e desvio-padrão dos ajustes polinomiais (lineares) dos coeficientes de partição do ácido fórmico entre água e óleo de soja.....	149
Tabela 4.4 – Parâmetros binários e desvio-padrão dos ajustes dos coeficientes de partição do ácido fórmico entre água e óleo de soja para modelos de coeficiente de atividade. ....	151
Tabela 5.1 – Planejamento experimental para os experimentos em milirreator.....	160
Tabela 5.2 – Planejamento experimental para os experimentos em microrreator. .	161
Tabela 5.3 – Deslocamentos químicos dos espectros <sup>1</sup> H-RMN e respectivos grupos das moléculas.....	163
Tabela 5.4 – Resultados de índice de iodo e índice oxirânico dos experimentos em milirreator e em microrreator. ....	168
Tabela A.1 – Massa de amostra necessária para determinação do índice de iodo.....	183

Tabela A.2 – Parâmetros dos componentes puros utilizados no modelo UNQUAC.....	188
--	-----

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Símbolos latinos

$A$	Área de transferência de calor ( $m^2$ )
$a_v$	Área interfacial volumétrica ( $m^{-1}$ )
$b$	Parâmetros de ajuste dos coeficientes de partição (unidades variáveis)
$CE$	Coefficiente estequiométrico (adimensional)
$c_p$	Capacidade calorífica, calor específico ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ )
$c$	Concentração molar ( $mol \cdot L^{-1}$ ou $mol \cdot g^{-1}$ )
$D$	Diâmetro (m)
$d$	Coefficiente de difusão mássica ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
ESO	Óleo de soja epoxidado ( <i>epoxidized soybean oil</i> )
$\dot{E}$	Taxa de energia (W)
$E$	Energia de ativação ( $J \cdot mol^{-1}$ ), energia (J)
$e$	Espessura (m)
$F_c$	Fator de correção (adimensional)
$F$	Vazão molar ( $mol \cdot s^{-1}$ )
$f$	Fator binário, fator de atrito (adimensionais)
$G$	Parâmetro binário do modelo NRTL (adimensional)
$HI$	Índice de hidroxila ( <i>hydroxyl index</i> ) (g KOH/100 g)
$H$	Coefficiente de partição (adimensional), entalpia (J)
$h$	Coefficiente convectivo ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ )
$I$	Índice de iodo ( <i>iodine index</i> ) (g $I_2$ /100 g)
$J$	Taxa massa de transferência de massa por unidade de volume ( $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$K$	Constante de equilíbrio (adimensional)
$k$	Constante cinética (unidade variável)
$k_T$	Condutividade térmica ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )
$L$	Comprimento (m)
$l$	Parâmetro estrutural de componente puro para o modelo UNIQUAC (adimensional)



$M$	Massa molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$m$	Massa (g)
$\dot{m}$	Vazão mássica ( $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ )
<i>Norm</i>	Normalidade ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
NRTL	<i>Non-Random Two Liquid</i>
$N$	Rotação do agitador (rpm ou $\text{s}^{-1}$ )
$n$	Número de dados experimentais, número de misturadores estáticos do tipo SMX, número de átomos de hidrogênio, número de grupos na molécula (adimensionais), número de mols (mol)
$OF$	Função objetivo ( <i>objective function</i> )
$OI$	Índice oxirânico ( <i>oxirane index</i> ) (%)
PFA	Ácido perfórmico ( <i>performic acid</i> )
PVC	Policloreto de vinila ( <i>polyvinyl chloride</i> )
$P$	Pressão (Pa)
$pK_a$	Constante de ionização logarítmica do ácido fórmico (adimensional)
$p$	Parâmetro para estimar o coeficiente global de transferência de calor e a viscosidade cinemática aparente (unidade variável)
$\dot{Q}$	Taxa de calor (W)
$q$	Vazão volumétrica ( $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ), parâmetro estrutural de componente puro para o modelo UNIQUAC (adimensional)
$q'$	Parâmetro estrutural de componente puro para o modelo UNIQUAC (adimensional)
$Re$	Número de Reynolds (adimensional)
$R$	Constante universal dos gases ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$r$	Taxa de reação ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ), parâmetro estrutural de componente puro para o modelo UNIQUAC (adimensional)
$S$	Taxa de cisalhamento ( $\text{s}^{-1}$ )
$T$	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ou K)
$t$	Tempo, tempo de residência médio (s, min ou h)
UNIQUAC	<i>Universal Quasichemical</i>
$U$	Coeficiente global de transferência de calor ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$VN$	Número de viscosidade (adimensional)
$V$	Volume (L)

$v$	Velocidade ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), vazão volumétrica ( $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )
$We$	Número de Weber (adimensional)
$\dot{W}$	Taxa de trabalho (W)
$w$	Fração mássica (adimensional)
$X$	Conversão das insaturações do óleo de soja (adimensional)
$x$	Fração molar (adimensional)
$y$	Posição radial, posição associada à largura do reator (m)
$z$	Posição axial, posição associada ao comprimento do reator (m)

### Símbolos gregos

$\alpha$	Parâmetros para estimar o diâmetro médio de Sauter (unidade variável), parâmetro binário ajustável do modelo NRTL (adimensional)
$\beta$	Coeficiente de transferência de massa ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\gamma$	Coeficiente de atividade (adimensional)
$\Delta g$	Energia característica do modelo NRTL ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\Delta H$	Entalpia da reação ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\Delta P$	Perda de carga (Pa)
$\Delta u$	Energia característica do modelo UNIQUAC ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\delta$	Deslocamento químico (ppm)
$\varepsilon$	Porosidade do leito (adimensional)
$\theta$	Fração de área do modelo UNIQUAC (adimensional)
$\theta'$	Fração de área do modelo UNIQUAC (adimensional)
$\lambda$	Condutividade térmica ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$\mu$	Viscosidade dinâmica ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
$\nu$	Viscosidade cinemática aparente ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\rho$	Densidade ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\sigma$	Tensão interfacial ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ )
$\tau$	Tortuosidade (adimensional), parâmetro binário dos modelos UNIQUAC e NRTL (adimensional)
$\Phi$	Fração de segmento do modelo UNIQUAC (adimensional)
$\phi$	<i>Holdup</i> , fração volumétrica (adimensionais)

## Subscritos e sobrescritos

amostra	Valor referente à amostra experimental
aq	Fase aquosa
avg	Valor médio ( <i>average</i> )
branco	Valor referente à ausência de uma amostra experimental
b	Fluido de troca térmica (banho)
c	Fase contínua
cr	Valor crítico
DB	Insaturações ( <i>double bonds</i> ) do óleo
d	Fase dispersa
EG	Grupo oxirânico ( <i>epoxy group</i> ) do óleo de soja epoxidado
eq	Equilíbrio
esc	Escoamento
exp	Valor experimental, expansão
ext	Condições externas ao meio reacional
FAS	Solução de ácido fórmico ( <i>formic acid solution</i> )
FA	Ácido fórmico ( <i>formic acid</i> )
global	Valor global (taxa de reação)
H <sup>+</sup>	Prótons liberados pelas moléculas de ácido fórmico
HPS	Solução de peróxido de hidrogênio ( <i>hydrogen peroxide solution</i> )
HP	Peróxido de hidrogênio ( <i>hydrogen peroxide</i> )
h	Hidráulico
I <sub>2</sub>	Molécula de iodo
I	Agitador ( <i>impeller</i> )
<i>i</i>	Índice associado aos componentes
int	Condições do meio reacional (internas), subscrito para energia interna
<i>j</i>	Índice associado às fases
max	Valor máximo
mod	Valor predito pelo modelo
O	Átomo de oxigênio
org	Fase orgânica

PFA	Ácido perbórmico ( <i>performic acid</i> )
$q$	Índice associado às reações
R	Anéis de Raschig
$r$	Referência
SO	Óleo de soja ( <i>soybean oil</i> )
seg	Segmento do reator
sm	Misturador estático ( <i>static mixer</i> ) do tipo SMX
s	Eixo
t	Tubo
W	Água ( <i>water</i> )
wall	Parede interna do reator ( <i>wall</i> )
0	Valor inicial, valor da corrente de alimentação no reator
32	Índice para o diâmetro médio de Sauter
~	Propriedade molar

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
1.1 ESTRUTURA DA TESE .....	21
1.2 RELEVÂNCIA DO TEMA .....	21
1.3 QUÍMICA VERDE E ENGENHARIA VERDE.....	23
1.4 ESTUDOS ENVOLVENDO ÓLEOS VEGETAIS .....	24
1.5 ÓLEO DE SOJA.....	25
1.6 ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO.....	28
1.7 OBJETIVOS.....	32
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>32</b>
<b>2 MODELAGEM CINÉTICA DA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA</b> .....	<b>36</b>
2.1 INTRODUÇÃO .....	36
<b>2.1.1 Reações principais</b> .....	<b>36</b>
<b>2.1.2 Reações secundárias</b> .....	<b>39</b>
<b>2.1.3 Modelagem cinética da reação de epoxidação de óleos vegetais e derivados</b> .....	<b>41</b>
2.2 METODOLOGIA .....	47
<b>2.2.1 Cinética e equilíbrio das reações químicas</b> .....	<b>48</b>
<b>2.2.2 Transferência de massa no sistema bifásico</b> .....	<b>51</b>
<b>2.2.3 Diâmetro das gotas e área interfacial</b> .....	<b>54</b>
<b>2.2.4 Balanços molares</b> .....	<b>55</b>
<b>2.2.5 Balanço de energia</b> .....	<b>59</b>
<b>2.2.6 Propriedades termodinâmicas</b> .....	<b>59</b>
2.2.6.1 Densidades e volumes .....	60
2.2.6.2 Capacidades caloríficas .....	61
2.2.6.3 Viscosidades .....	61
2.2.6.4 Entalpias de reação.....	63
<b>2.2.7 Condições iniciais e de alimentação</b> .....	<b>63</b>
<b>2.2.8 Resumo da modelagem</b> .....	<b>64</b>
<b>2.2.9 Casos estudados</b> .....	<b>66</b>
<b>2.2.10 Otimização e apoio computacional</b> .....	<b>69</b>
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
2.4 CONCLUSÃO .....	83

<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>83</b>
<b>3 SIMULAÇÕES DA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EM REATORES CONTÍNUOS</b> .....	<b>87</b>
3.1 INTRODUÇÃO .....	87
<b>3.1.1 Operação contínua de reatores</b> .....	<b>87</b>
<b>3.1.2 Intensificação de processos – Microrreatores e milirreatores</b> .....	<b>88</b>
3.2 METODOLOGIA .....	89
<b>3.2.1 Metodologia para simulações em reator tubular convencional</b> .....	<b>89</b>
3.2.1.1 Balanços molares .....	90
3.2.1.2 Balanço de energia .....	92
3.2.1.3 Propriedades termodinâmicas .....	93
3.2.1.4 Diâmetro das gotas e área interfacial .....	94
3.2.1.5 Perda de carga .....	96
3.2.1.6 Casos estudados .....	98
3.2.1.7 Apoio computacional .....	100
<b>3.2.2 Metodologia para simulações em milirreator</b> .....	<b>100</b>
3.2.2.1 Balanços molares .....	101
3.2.2.2 Balanço de energia .....	101
3.2.2.3 Propriedades termodinâmicas .....	102
3.2.2.4 Diâmetro das gotas e área interfacial .....	103
3.2.2.5 Casos estudados .....	103
3.2.2.6 Apoio computacional .....	104
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	106
<b>3.3.1 Resultados das simulações em reator tubular convencional</b> .....	<b>107</b>
<b>3.3.2 Resultados das simulações em milirreator</b> .....	<b>125</b>
3.4 CONCLUSÃO .....	136
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>137</b>
<b>4 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO NO SISTEMA ÓLEO DE SOJA-ÁGUA</b> .....	<b>140</b>
4.1 INTRODUÇÃO .....	140
4.2 METODOLOGIA .....	142
<b>4.2.1 Experimentos de coeficiente de partição</b> .....	<b>142</b>
<b>4.2.2 Modelagem termodinâmica</b> .....	<b>145</b>
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	147

4.4 CONCLUSÃO .....	151
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>152</b>
<b>5 ESTUDO EXPERIMENTAL DA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EM MILIRREATOR E EM MICRORREATOR .....</b>	<b>153</b>
5.1 INTRODUÇÃO .....	153
5.2 METODOLOGIA .....	156
<b>5.2.1 Metodologia para experimentos de formação de gotas .....</b>	<b>156</b>
<b>5.2.2 Metodologia para experimentos em milirreator e microrreator .....</b>	<b>158</b>
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	164
<b>5.3.1 Resultados dos experimentos de formação de gotas .....</b>	<b>164</b>
<b>5.3.2 Resultados dos experimentos em microrreator e milirreator .....</b>	<b>165</b>
5.4 CONCLUSÃO .....	175
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>176</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>178</b>
6.1 CONCLUSÕES DA TESE .....	178
6.2 PUBLICAÇÕES DECORRENTES DA TESE .....	179
6.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	180
<b>ANEXO A – MÉTODOS PADRONIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO E ÍNDICE OXIRÂNICO VIA TITULAÇÃO .....</b>	<b>182</b>
A.1 MÉTODO AOCS Cd 1-25 – ÍNDICE DE IODO .....	182
A.2 MÉTODO AOCS Cd 9-57 – ÍNDICE OXIRÂNICO.....	183
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>185</b>
<b>ANEXO B – MODELOS TERMODINÂMICOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE .....</b>	<b>186</b>
B.1 MODELO UNIQUAC.....	186
B.2 MODELO NRTL.....	188
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>190</b>
<b>APÊNDICE A – DEDUÇÃO DO BALANÇO DE ENERGIA MACROSCÓPICO PARA A MODELAGEM CINÉTICA .....</b>	<b>191</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>197</b>
<b>APÊNDICE B – TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E CROMATOGRAFIA GASOSA .....</b>	<b>198</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Capítulo inicial desta tese apresenta: uma descrição de como a mesma foi estruturada, tópicos que a contextualizam e os objetivos associados ao projeto.

### 1.1 ESTRUTURA DA TESE

A presente tese foi subdividida em capítulos:

- Capítulo 1 – Presente capítulo, que contextualiza o projeto de tese, incluindo os objetivos e a estrutura da tese;
- Capítulo 2 – Apresenta o primeiro objeto de estudo da tese, que focou no desenvolvimento de um detalhado modelo cinético para representar o comportamento do sistema bifásico de epoxidação do óleo de soja em reator semi-batelada, além do ajuste do modelo a dados experimentais da literatura e da validação do modelo;
- Capítulo 3 – Detalha o segundo objeto de estudo da tese: a aplicação do modelo cinético desenvolvido em simulações do meio reacional em um reator tubular e em um milirreator contínuo;
- Capítulo 4 – Foca no terceiro objeto de estudo: a determinação experimental do coeficiente de partição do ácido fórmico no sistema bifásico, com ajustes de modelos termodinâmicos aos resultados;
- Capítulo 5 – Mostra o quarto e último objeto de estudo desta tese: o estudo experimental do comportamento da epoxidação do óleo de soja em um microrreator e em um milirreator;
- Capítulo 6 – Apresenta as principais conclusões do presente projeto, as publicações decorrentes e sugestões para trabalhos futuros;
- Anexos e Apêndices – Detalham equacionamentos ou procedimentos experimentais que corroboram os capítulos anteriores.

### 1.2 RELEVÂNCIA DO TEMA

Atualmente, um dos desafios em diversas áreas da indústria química é a busca por substâncias e usos de tecnologia que sigam os princípios da Química



Verde que, preferencialmente, também sejam vantajosas do ponto de vista econômico. Sendo assim, no âmbito das reações químicas, diversos autores vêm estudando a utilização de matérias-primas de fontes renováveis e/ou com o mínimo impacto ao meio ambiente, em substituição a substâncias não-renováveis e/ou de alta toxicidade, como, por exemplo, certos derivados do petróleo. Dentro deste contexto, um objeto de estudo são os plastificantes utilizados em polímeros. Em particular, vem aumentando o interesse pela utilização do óleo de soja epoxidado (*epoxidized soybean oil*, ESO) como principal elemento do plastificante utilizado no poli(cloreto de vinila) (*polyvinil chloride*, PVC).

O ESO provém de uma fonte renovável e é biodegradável, além de apresentar uma melhor qualidade com preço reduzido em comparação a outros plastificantes tradicionais derivados do petróleo (DE QUADROS JR.; GIUDICI, 2016; TURCO et al., 2017; VIANELLO et al., 2018). Outro ponto favorável ao uso de ESO como plastificante em comparação aos plastificantes à base de ftalatos deriva do fato de alguns ftalatos apresentarem potencial carcinogênico e mutagênico, possuindo severas restrições de uso para determinadas aplicações (FRÉRY et al., 2020; LÜ et al., 2018). Apesar destas características, os ftalatos permanecem sendo muito utilizados como plastificantes em países europeus e nos EUA, por exemplo. Contudo, a implementação de regulamentações mais severas associadas à saúde e segurança leva à tendência de substituição do uso de ftalatos nessas aplicações (JIA et al., 2018).

A produção do ESO ocorre via epoxidação do óleo de soja, que, usualmente, é realizada em configuração batelada ou semi-batelada contendo um meio reacional bifásico (líquido-líquido), através da adição do óleo de soja, peróxido de hidrogênio e um ácido carboxílico, além da possibilidade de inclusão de ácidos minerais (ácido sulfúrico ou ácido fosfórico) como catalisadores homogêneos (SANTACESARIA et al., 2011). Em média, a reação é conduzida industrialmente durante 8 a 12 horas (DE QUADROS JR., 2015).

Estudos mostram também a utilização de catalisadores heterogêneos no sistema reacional, tais como resinas (DI SERIO et al., 2017), zeólitas (KHOKHAR et al., 2022) ou enzimas (BHALERAO; KULKARNI; PATWARDHAN, 2018), constituindo um sistema trifásico (sólido-líquido-líquido).

Apesar da diversidade de fatores que podem ser modificados para a produção do ESO, sabe-se que tal reação de epoxidação é extremamente exotérmica, o que,

a princípio, forçava a adições lentas de peróxido de hidrogênio, por motivos de segurança. Em contrapartida, o estudo de Quadros Jr. e Giudici (2016) se mostrou promissor por realizar uma análise de uma única adição de todos os reagentes em um reator batelada, se atentando a uma troca térmica eficiente que pudesse garantir a segurança do método. Ademais, neste mesmo estudo, foi verificada a possibilidade da obtenção do ESO sem a adição de catalisadores homogêneos ou heterogêneos, o que torna o processo mais simples, além de minimizar a possibilidade de reações secundárias, como a quebra dos anéis oxirânicos. A necessidade de se atentar aos efeitos térmicos associados à condução da epoxidação do óleo de soja também foi enfatizada por Zhou et al. (2022), de modo que é de suma importância adotar condições reacionais que evitem o chamado *thermal runaway*, isto é, o aumento de temperatura de forma descontrolada que podem ocasionar até mesmo uma explosão do equipamento.

### 1.3 QUÍMICA VERDE E ENGENHARIA VERDE

O conceito de Química Verde pode ser definido como um conjunto de princípios que propõem diferentes maneiras de projetar, desenvolver e implementar processos e produtos químicos, visando à proteção do planeta como um todo, assim como procurando beneficiar economias. Desta forma, a Química Verde envolve fatores sociais, ambientais e econômicos no contexto de produção química. A Química Verde é composta por 12 princípios, cujos títulos estão replicados aqui: (1) prevenção; (2) economia atômica; (3) sínteses químicas menos perigosas; (4) projeto de químicos mais seguros; (5) solventes e utilidades mais seguros; (6) projeto de eficiência energética; (7) uso de matérias-primas renováveis; (8) reduzir derivados; (9) catálise; (10) projeto para degradação; (11) análise em tempo real para prevenção de poluição; (12) química inerentemente mais segura para prevenção de acidentes (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2023; ANASTAS; WARNER, 1998).

A Engenharia Verde possui forte ligação com a Química Verde, porém, apresentando um viés maior na viabilidade prática ou de implementação do conceito de Química Verde. Por sua vez, a Engenharia Verde também é composta por 12 princípios: (1) inerente em vez de circunstancial; (2) prevenção ao invés de tratamento; (3) projeto para separação; (4) maximizar eficiência; (5) “saída puxada”

*versus* “entrada empurrada”; (6) conservar de complexidade; (7) durabilidade em vez de imortalidade; (8) satisfazer necessidade e minimizar excesso; (9) minimizar diversidade material; (10) integrar taxas materiais e energéticas; (11) projeto para o pós-ciclo de vida comercial; (12) renovável ao invés de não-renovável (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2023; ANASTAS; ZIMMERMAN, 2003).

Ambas Química Verde e Engenharia Verde são pautas de diversas discussões e conferências realizadas globalmente, evidenciando a preocupação e firmando comprometerimentos de nações para que os princípios possam ser implementados. Desta forma, inúmeros estudos vêm sendo realizados para se analisar alternativas que concordem com os princípios acima listados. Como exemplos implementados no dia-a-dia, têm-se: plásticos biodegradáveis, tintas com menor geração de compostos orgânicos voláteis, fármacos que geram menos resíduos a partir de processos enzimáticos etc. (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2023).

#### 1.4 ESTUDOS ENVOLVENDO ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais podem ser considerados matérias-primas muito versáteis. Uma pesquisa no *website* da *Web of Science* mostra um registro de 31666 publicações associadas ao estudo desses entre os anos de 2000 e 2021, dos quais 2648 estudos foram realizados no Brasil (CLARIVATE ANALYTICS, 2023).

Dentre os óleos vegetais estudados, destaca-se a importância do óleo de soja pelo total de 22833 publicações nesta base de dados no mesmo período (CLARIVATE ANALYTICS, 2023). Considerando a safra de 2019/2020, o óleo de soja teve uma produção de 57,74 milhões de toneladas, sendo o segundo óleo vegetal mais produzido, atrás apenas do óleo de palma, com base nos dados da *United States Department of Agriculture – Foreign Agricultural Service* (USDA, 2020). Com isso, é de fato esperado que a proporção alta de estudos envolvendo o óleo de soja reflita o cenário de produção dos óleos vegetais.

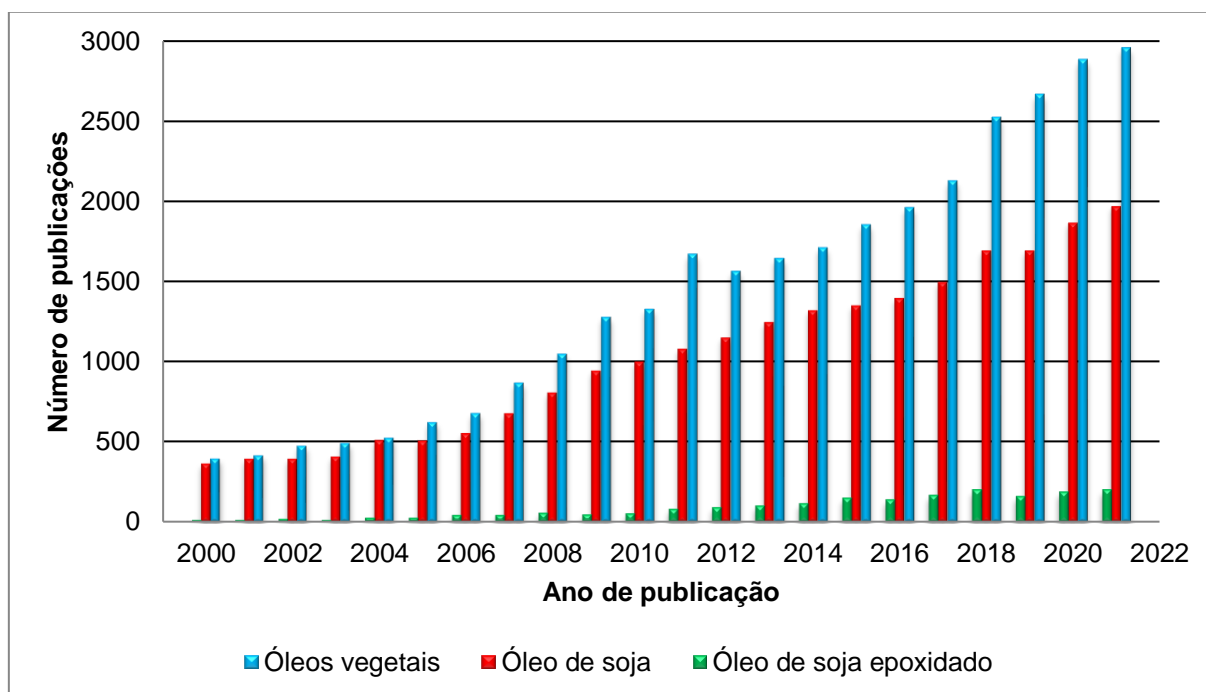
Dos 22833 estudos citados para o óleo de soja, 2912 têm procedência brasileira, consolidando o Brasil como o terceiro país com mais publicações associadas ao óleo de soja nesse período (CLARIVATE ANALYTICS, 2023). Esta quantidade de 2912 estudos claramente enfatiza a relevância do óleo de soja nacionalmente em relação aos demais óleos vegetais. Contudo, salienta-se que o

número ainda não acompanha diretamente o cenário que mostra o Brasil como maior produtor de soja, responsável por cerca de 37% da produção mundial para a safra 2019/2020, segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2020).

Em um tema mais específico ainda, foram encontrados 1882 estudos referentes ao óleo de soja epoxidado no período considerado (CLARIVATE ANALYTICS, 2023).

Conforme mostra a Figura 1.1, neste período, houve uma tendência crescente no número de publicações referentes aos três tópicos apresentados. Isso deve estar associado ao aumento da conscientização sobre os princípios da Química Verde, conceito que visa eliminar (ou, ao menos, reduzir) o uso e a produção de substâncias nocivas às pessoas e ao meio-ambiente (DE MARCO et al., 2019).

Figura 1.1 – Número de publicações associadas a óleos vegetais, ao óleo de soja e ao óleo de soja epoxidado, entre os anos 2000 e 2021.



Fonte: Clarivate Analytics (2023).

## 1.5 ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja é um óleo vegetal obtido após a submissão da soja a uma operação de extração com solvente. A produção mundial de óleo de soja em 2022

foi estimada num valor superior a 60 milhões de toneladas. Destas, 9,92 milhões de toneladas foram produzidas no Brasil, sendo este o terceiro maior país produtor de óleo de soja neste ano, atrás da China e dos EUA. Neste mesmo ano, tem-se registrado que o preço mensal de venda do óleo de soja variou entre US\$ 1409,24 e US\$ 1962,88 por tonelada (INDEX MUNDI, 2023). O mercado global do óleo de soja apresenta projeção de crescimento de US\$ 48,16 bilhões (em 2021) a US\$ 60,08 bilhões (em 2028) (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2022).

Segundo dados da United Soybean Board (2023), o principal uso do óleo de soja nos EUA até 2020 estava associado à área alimentícia, para frituras, produção de margarina ou tempero de saladas, por exemplo. Neste ano, quase 5,5 milhões de toneladas de óleo de soja foram destinadas a tal uso, valor que se mantinha muito próximo a anos anteriores, ao menos desde 2010. Nos últimos anos, porém, houve um crescimento acelerado na aplicação do óleo de soja para fins industriais, de tal modo que, em 2021, o montante de óleo de soja destinado à indústria superou o valor utilizado em alimentos nos EUA, ambos com quantidades entre 5,5 e 6 milhões de toneladas.

Metzger e Biermann (2006) mencionam importantes aplicações decorrentes do uso de substâncias extraídas da biomassa como matérias-primas para síntese de outros compostos de interesse. Os autores citam a característica renovável quando tais substâncias são empregadas em substituição a, por exemplo, derivados petroquímicos. Destaca-se a utilização de óleos vegetais na produção de biodiesel, compostos epoxidados, resinas alquídicas e ácidos dicarboxílicos.

Segundo Mahdavi et al. (2017), vem crescendo o interesse na aplicação de óleos vegetais em materiais poliméricos, devido à sua fácil funcionalização. Além de aditivos de polímeros, Barcena, Tuachi e Zhang (2017) mencionam que os mesmos também são utilizados na produção de biodiesel, biolubrificantes e resinas epóxi. Em particular, os autores destacam que o óleo de soja apresenta aplicações em diversos produtos, tais como sabões, revestimentos, tintas, lubrificantes e plásticos.

Embora a composição do óleo de soja possa variar em diferentes regiões do planeta, a Tabela 1.1 apresenta valores típicos referentes aos principais triglicerídeos de ácidos graxos que compõem o óleo de soja (KINCS, 1985). Nota-se que o óleo de soja apresenta uma composição de cerca de 85% em massa de substâncias que contêm insaturações.

Tabela 1.1 – Composição do óleo de soja.

Triglicerídeo de ácido graxo	Número de carbonos:número de insaturações por glicerídeo	Porcentagem em massa
Láurico	12:0	0,1
Mirístico	14:0	0,1
Palmítico	16:0	10,2
Esteárico	18:0	3,7
Oleico	18:1	22,8
Linoleico	18:2	53,7
Linolênico	18:3	8,6

Fonte: Kincs (1985).

O teor de insaturações de um óleo vegetal é comumente associado a uma propriedade proporcional a ele, denominada índice de iodo ( $I$ ). Tal índice é caracterizado pela massa (em g) de iodo ( $I_2$ ) que reagem com as insaturações presentes em 100 g do óleo. Em geral, o óleo de soja apresenta valores de  $I$  na faixa de 120 a 136 g  $I_2/100$  g (BANDELE et al., 2018).

Por conta desse valor de  $I$ , o óleo de soja é classificado como um óleo semi-secante. Óleos secantes ( $I \geq 150$  g  $I_2/100$  g) e semi-secantes ( $100 < I < 150$  g  $I_2/100$  g) levam estes nomes por sofrerem um processo de “secagem”, que leva à formação de um filme, através de reações de oxidação e polimerização das insaturações. O processo de “secagem” mencionado não se refere à saída de água ou compostos voláteis, mas sim a reações de oxidação e polimerização após contato das insaturações do óleo com o oxigênio do ar, levando à formação de um filme. Assim, neste caso, o processo coloquialmente denominado “secagem” pode ser melhor categorizado como um processo de reticulação ou cura por acoplamento oxidativo. A diferença entre as duas classificações (óleo secante e semi-secante) consiste no óleo semi-secante necessitar de aquecimento para que o processo de secagem ocorra. Há ainda uma terceira classificação, denominada de óleo não-secante, que caracteriza os óleos com  $I \leq 100$  g  $I_2/100$  g, que não sofrem o processo de secagem (KARAK, 2012).

## 1.6 ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO

O óleo de soja epoxidado (ESO) é, como seu nome sugere, um composto obtido a partir da reação de epoxidação do óleo de soja. Esta reação consiste na adição de um átomo de oxigênio para cada par de átomos de carbono referente às insaturações do óleo, gerando cadeias cíclicas de três membros dentro da estrutura, denominadas grupos oxirânicos ou epóxi. A quantificação destes grupos é usualmente feita através da determinação do índice oxirânico (*OI*), que pode ser interpretado como a fração mássica de oxigênio proveniente de grupos oxirânicos presentes na amostra. Juntamente com o índice de iodo, o índice oxirânico é utilizado para caracterizar a qualidade do ESO obtido.

Apesar de usualmente se adotar como base uma especificação mínima de *OI* igual a 6,5% e um limite de 2,5 para *II* para muitas aplicações (CORMA CANOS; IBORRA; VELTY, 2007; DE QUADROS JR., 2015), deve-se salientar que cada aplicação requer suas particulares especificações. Por exemplo, Bandele et al. (2018) citam uma especificação mínima de 6% para o *OI* do óleo de soja epoxidado destinado a plastificante na produção de embalagens que terão contato com alimentos, conforme regulamentação dos Estados Unidos; adicionalmente, limita-se *II* a um máximo igual a 6 para esta aplicação.

Em contraste, deve-se levar em conta que existem aplicações que necessitam que esta especificação seja mais rigorosa, com valor mínimo de 7% para *OI*, como é regulamentado pelos Estados Unidos para aplicação do ESO em embalagens de alimentos (BANDELE et al., 2018). Esta regulamentação ainda limita o valor de *II* a um máximo de 3,0 para o ESO.

Por conta da natureza instável dos grupos oxirânicos, estes podem sofrer reações químicas provenientes de ataques nucleofílicos, que causam a abertura dos ciclos, gerando ao menos um grupo hidroxila. Desta forma, há mais um índice, denominado índice de hidroxila (*HI*) que pode ser utilizado para caracterizar o ESO. *HI*, portanto, é um valor proporcional ao número de hidroxilas presentes no produto.

ESO apresenta uma projeção bastante promissora: seu mercado global está estimado para crescer de US\$ 242,8 milhões (em 2016) para US\$ 691,7 milhões (em 2026) (MARKETS AND MARKETS, 2017). Dentre as empresas que produzem ESO, têm-se como exemplos: Arkema Inc., Cargill Ltd., Hairma Chemicals GZ Ltd., Innoleics, The Chemical Company etc.

Barcena, Tuachi e Zhang (2017) apresentaram de forma didática que o ESO é um composto que reflete os princípios da Química Verde: além de ser proveniente de uma matéria-prima de fontes renováveis, sua não volatilidade, baixa inflamabilidade e biodegradabilidade dirigem o mesmo para substituir outras substâncias que possuem características contrárias. Outro ponto favorável, levando em conta tais princípios, é o subproduto das usuais reações de obtenção do ESO: água.

Conforme destacado na revisão feita por Corma, Iborra e Velly (2007), o ESO é comumente utilizado como plastificante e estabilizante para o poli(cloreto de vinila) (PVC). Para aplicações em embalagens de alimentos, Bueno-Ferrer, Garrigós e Jiménez (2010) destacaram a vantagem do ESO elevar a estabilidade térmica do PVC.

Motivados pela investigação de contaminantes em produtos alimentícios, Choi et al. (2018) estudaram a migração do ESO aplicado como plastificante em embalagens alimentícias de PVC ou cloreto de polivinilideno (PVDC). Nos testes de imersão das embalagens, as seguintes substâncias foram utilizadas como substituintes dos alimentos: água, ácido acético (4% em volume), etanol (50% em volume) e *n*-heptano. No caso da água e do ácido acético, não foi detectada a migração do ESO de forma significativa; porém, para as substâncias mais apolares, a migração de ESO foi considerável, o que sugere que o ESO deve ser usado com cautela em embalagens para alimentos ricos em gordura.

Apesar de o ESO ser utilizado como plastificante principalmente para o PVC, o estudo de Kong et al. (2018) verificou a viabilidade de seu uso como plastificante também para o poli(ácido láctico) (PLA). Além disto, casca de ovo modificada com fenilfosfonato de cálcio (*functional eggshell*, ou FES) também foi adicionada para atuar com agente nucleante. Em comparação ao PLA puro, que pode ser considerado frágil, a adição do ESO proporciona um aumento significativo no alongamento na ruptura e na tenacidade, porém, com redução na tensão máxima e no módulo de elasticidade. Verificou-se ainda um efeito de sinergia entre o FES e o ESO, em que o tempo de cristalização foi consideravelmente reduzido.

Além da aplicação em plastificantes, o ESO também se mostrou como uma alternativa para substituir derivados do petróleo em outros cenários: (1) como aditivo em cimentos, que resultaram em maiores resistências elétrica e térmica e menores porosidade e absorção de água (ŞİMŞEK; UYGUNOĞLU, 2022); (2) na obtenção de



filmes de poliuretano baseado em ESO, com posteriores aplicações típicas do material (adesivos, revestimentos etc) (XU; LIN; JIANG, 2022).

Dentre outras aplicações do ESO, uma das mais encontradas foi sua utilização em forma polimerizada, conforme exemplificado a seguir. Ciannamea e Ruseckaite (2018) realizaram um estudo reológico de adesivos sensíveis à pressão (ASPs) baseados num processo de cura do ESO com ácido sebácico sem adição de catalisadores. Dentre todas as condições analisadas, os autores verificaram que as condições intermediárias de temperatura e tempo de cura de 170 °C e 65 a 75 min, respectivamente, levavam a um melhor balanço entre a aderência e a coesão do ASP.

Estudo semelhante foi realizado por Lee et al. (2019), porém, com o intuito de aplicar o ASP especificamente para rachaduras em reservatórios químicos. O ASP era baseado num processo de cura do ESO funcionalizado por grupos acrilatos (ESOA) por intermédio de radiação ultravioleta (UV) e foi testado em um reservatório contendo diferentes líquidos (ácidos, bases e solventes orgânicos). O estudo se mostrou bem-sucedido em geral, com exceção dos testes realizados para alguns solventes orgânicos.

Com o intuito de minimizar os impactos ambientais causados por derramamentos de óleo nos oceanos, Xu et al. (2019) desenvolveram um material para aplicação como absorvente de tal óleo, que consistia na celulose grafitizada com ESO polimerizado. A caracterização do material foi realizada via espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), difração de raios-X, testes de estabilidade térmica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), molhabilidade e capacidade de absorção de óleo. Os resultados mostraram que a grafitização da celulose com ESO polimerizado realça as propriedades hidrofóbicas da celulose e fornece uma alta seletividade de absorção de óleo em relação à água. Além disso, com o intuito de verificar a reusabilidade do material, os autores verificaram que, após 30 ciclos, sua capacidade de absorção decai menos de 10% em relação ao primeiro uso.

Com a motivação semelhante de reduzir impactos relacionados à poluição decorrente de águas residuais oleosas, o trabalho de Cheng et al. (2017) visava à obtenção de um material superhidrofóbico para aplicação na separação óleo-água, mas com origem distinta dos usuais, os quais são provenientes de recursos não renováveis. O material era formado por celulose, ESO curado, óxido de zinco e ácido esteárico. Além de comprovarem a estabilidade do material em contato com

água e óleo durante dias, os autores verificaram o mecanismo pelo qual o material atuava para separar o óleo da água: este atua como uma membrana semipermeável, de modo que a água fica retida sem penetrar no material.

Ainda em sistemas água-óleo, Huang et al. (2017) utilizaram o ESO para grafitar a hidroxietilcelulose e, após uma reação de saponificação, obter um emulsificante para tais sistemas. Tal composto, em sua maior concentração estudada (0,40% em massa), se mostrou um emulsificante que fornece estabilidade para a solução de mais de 80 dias, verificada visualmente pela ausência de um limite de separação de fases, diferentemente de emulsões com concentrações menores. Parâmetros associados aos tamanhos das gotas de óleo também sofreram baixas alterações, considerando a maior concentração do emulsificante.

Outra aplicação do ESO é como matéria-prima para obtenção de ésteres epoxidados, que, posteriormente, podem ser utilizados no desenvolvimento de novos bioprodutos. Um exemplo é o estudo de Liu, Duan e Bi (2018), no qual esta reação de transesterificação foi analisada, catalisada por hidróxido de sódio (NaOH) sob temperatura ambiente e com utilização de metanol como solvente. Foi constatado um rendimento de 95,1% de ésteres após apenas 5 min de reação, ao se adicionar acetona como co-solvente. Sendo assim, o processo de epoxidar o óleo de soja seguido da rápida transesterificação sob condições brandas se mostra mais interessante que realizar primeiramente uma transesterificação do óleo de soja seguida da epoxidação deste produto, uma vez que ambas as etapas deste segundo processo requerem aquecimento.

Motivados pela facilidade em funcionalizar o ESO através dos anéis oxirânicos, Turco et al. (2017) estudaram a reação nucleofílica de abertura dos mesmos com álcoois em presença de uma resina catalítica de caráter ácido, com o intuito de produzir biolubrificantes. Dentre os álcoois analisados na reação, o de maior cadeia carbônica (2-butanol) gerou um produto com maior viscosidade, sendo este o mais interessante para a aplicação proposta. Adicionalmente, a resina catalítica se mostrou reutilizável para esta reação, sem perdas significativas em sua atividade conforme é utilizada.

## 1.7 OBJETIVOS

Diante da contextualização descrita, o presente projeto teve como principais objetivos gerais os listados abaixo:

- 1) Estudar o sistema reacional de obtenção do óleo de soja epoxidado;
- 2) Propor cenários alternativos ao convencional para condução do sistema reacional proposto, além de analisar suas características, visando ao aumento de produtividade na obtenção do produto desejado.

Como objetivos específicos, têm-se listados os tópicos abaixo:

- 1) Descrever um modelo cinético e ajustar a dados da literatura para o sistema reacional para obtenção de óleo de soja epoxidado, levando-se em conta as reações relevantes, os efeitos de transferência de calor e massa, com a inclusão do efeito da viscosidade aparente do sistema;
- 2) Verificar o comportamento do meio reacional em um reator tubular e em um milirreator contínuo, através de simulações computacionais;
- 3) Desenvolver um estudo experimental para determinação do coeficiente de partição do ácido fórmico no sistema bifásico;
- 4) Verificar experimentalmente o comportamento do meio reacional em um milirreator e em um microrreator contínuo, comparando os equipamentos.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **Green Chemistry**. Disponível em: <<https://www.acs.org/greenchemistry.html>>. Acesso em: 26 jan. 2023.

ANASTAS, P. T.; ZIMMERMAN, J. B. Design Through the 12 Principles of Green Engineering. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 5, p. 94A-101A, Mar. 2003.

ANASTAS, P.; WARNER, J. **Green Chemistry: Theory and Practice**. Oxford: Oxford University Press, 1998.

BANDELE, O. J. et al. A review of dietary exposure and toxicological information on epoxidised soybean oil (Esbo) in food-contact applications. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 35, n. 11, p. 2204–2219, 2018.

BARCENA, H.; TUACHI, A.; ZHANG, Y. Teaching Green Chemistry with Epoxidized Soybean Oil. **Journal of Chemical Education**, v. 94, n. 9, p. 1314–1318, 2017.

BHALERAO, M. S.; KULKARNI, V. M.; PATWARDHAN, A. V. Ultrasound-assisted chemoenzymatic epoxidation of soybean oil by using lipase as biocatalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 912–920, 2018.

BUENO-FERRER, C.; GARRIGÓS, M. C.; JIMÉNEZ, A. Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 11, p. 2207–2212, 2010.

CHENG, Q. Y. et al. Sustainable and Biodegradable Superhydrophobic Coating from Epoxidized Soybean Oil and ZnO Nanoparticles on Cellulosic Substrates for Efficient Oil/Water Separation. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 12, p. 11440–11450, 2017.

CHOI, M. S. et al. Migration of epoxidized soybean oil from polyvinyl chloride/polyvinylidene chloride food packaging wraps into food simulants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 5, p. 5033–5039, 2018.

CIANNAMEA, E. M.; RUSECKAITE, R. A. Pressure Sensitive Adhesives Based on Epoxidized Soybean Oil: Correlation Between Curing Conditions and Rheological Properties. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 95, n. 4, p. 525–532, 2018.

CLARIVATE ANALYTICS. **Web of Science**. Disponível em: <<https://www.webofknowledge.com/>>. Acesso em: 16 jan. 2023.

CORMA CANOS, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2411–2502, 2007.

DE MARCO, B. A. et al. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, n. 1, p. 1–8, 2019.

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

DE QUADROS JR., J. V.; GIUDICI, R. Epoxidation of soybean oil at maximum heat removal and single addition of all reactants. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 100, p. 87–93, 2016.

DI SERIO, M. et al. Liquid-Liquid-Solid Model for the Epoxidation of Soybean Oil Catalyzed by Amberlyst-16. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 45, p. 12963–12971, 2017.

EMBRAPA. **Soja em números (safra 2019/20)**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. Acesso em: 7 dez. 2020.

FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. **Soybean Oil Market**. Disponível em: <<https://www.fortunebusinessinsights.com/soybean-oil-market-106282>>. Acesso em: 26 jan. 2023.

FRÉRY, N. et al. Biomonitoring of occupational exposure to phthalates: A systematic review. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 229, p. 113548, Ago. 2020.

HUANG, X. et al. Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Saponified Epoxidized

Soybean Oil-Grafted Hydroxyethyl Cellulose. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 17, p. 3497–3504, 2017.

INDEX MUNDI. **Soybean Oil Production by Country in 1000 MT**. Disponível em: <<https://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=soybean-oil&graph=production>>. Acesso em: 26 jan. 2023.

JIA, P. et al. Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review. **Polymers**, v. 10, n. 12, p. 1303, Nov. 2018.

KARAK, N. Vegetable oils and their derivatives. **Vegetable Oil-Based Polymers**, p. 54–95, Jan. 2012.

KHOKHAR, M. R. et al. Epoxidation of soybean oil by insitu formation of peracid in the presence of zeolites. **Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)**, v. 29, n. 5, p. 566–571, Set. 2022.

KINCS, F. R. Meat fat formulation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 62, n. 4, p. 815–818, Abr. 1985.

KONG, J. et al. Production and characterization of sustainable poly(lactic acid)/functionalized-eggshell composites plasticized by epoxidized soybean oil. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 20, p. 14386–14397, 2018.

LEE, T. H. et al. A crack repair patch based on acrylated epoxidized soybean oil. **Applied Surface Science**, v. 476, p. 276–282, 2019.

LIU, W.; DUAN, F.; BI, Y. Fast and simple transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters at room temperature. **RSC Advances**, v. 8, n. 23, p. 13048–13053, 2018.

LÜ, H. et al. Soil contamination and sources of phthalates and its health risk in China: A review. **Environmental Research**, v. 164, p. 417–429, Jul. 2018.

MAHDAVI, H. et al. Preparation of highly flexible cellulose acetate membranes modified by hyperbranched poly(amine ester)-epoxidized soybean oil and evaluation of its filtration properties. **Cellulose**, v. 24, n. 12, p. 5389–5402, 2017.

MARKETS AND MARKETS. **Epoxidized Soybean Oil Market**. Disponível em: <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/epoxidized-soybean-oil-market-27777113.html>>. Acesso em: 26 jan. 2023.

METZGER, J. O.; BIERMANN, U. **Sustainable development and renewable feedstocks for chemical industry**. ACS Symposium Series. **Anais...American Chemical Society**, 2006. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2006-0921.ch002>>. Acesso em: 27 out. 2020

SANTACESARIA, E. et al. A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a fed-batch reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 198–209, 2011.

ŞİMŞEK, B.; UYGUNOĞLU, T. Evaluation of Epoxidized Soybean Oil as a Green Admixture for Biobased Polymer–Impregnated Cement Pastes: Comparison with Dioctyl Terephthalate. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 34, n. 8, p. 04022166, 23 maio 2022.

TURCO, R. et al. Synthesis of biolubricant basestocks from epoxidized soybean oil.

**Catalysts**, v. 7, n. 10, p. 309, 2017.

UNITED SOYBEAN BOARD. **U.S. Soybean Oil Food & Industrial Use**. Disponível em:

<[https://marketviewdb.unitedsoybean.org/dashboards/?bi=US\\_Oil\\_IndustrialandFoodUseDetail\\_Annual](https://marketviewdb.unitedsoybean.org/dashboards/?bi=US_Oil_IndustrialandFoodUseDetail_Annual)>. Acesso em: 30 jan. 2023.

USDA. **Oilseeds: World Markets and Trade**. Disponível em: <<https://www.fas.usda.gov/data/oilseeds-world-markets-and-trade>>. Acesso em: 7 dez. 2020.

VIANELLO, C. et al. Study of Soybean Oil Epoxidation: Effects of Sulfuric Acid and the Mixing Program. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 34, p. 11517–11525, 2018.

XU, Q.; LIN, J.; JIANG, G. Synthesis, Characterization and Properties of Soybean Oil-Based Polyurethane. **Polymers**, v. 14, n. 11, p. 2201, Mai. 2022.

XU, X. et al. Preparation and Characterization of Cellulose Grafted with Epoxidized Soybean Oil Aerogels for Oil-Absorbing Materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 67, n. 2, p. 637–643, 2019.

ZHOU, X. et al. Process hazard evaluation for the epoxidation of soybean oil with calorimetry techniques. **Process Safety Progress**, v. 41, n. 4, p. 783–792, Dez. 2022.

## 2 MODELAGEM CINÉTICA DA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA<sup>1</sup>

O Capítulo 2 desta tese apresenta uma introdução, a metodologia, os resultados e conclusões associados ao objeto de estudo de modelagem cinética da epoxidação do óleo de soja.

### 2.1 INTRODUÇÃO

A seção de introdução para contextualizar a modelagem cinética da epoxidação do óleo de soja foi subdividida na descrição de reações principais e secundárias do sistema e em um compilado de estudos que previamente realizaram uma modelagem cinética para o sistema em questão ou semelhantes.

#### 2.1.1 Reações principais

Uma reação de epoxidação genérica consiste em uma oxidação de uma insaturação de um alceno, de tal modo que um átomo de oxigênio se liga a ambos os átomos da insaturação, gerando um ciclo de três membros (BHALERAO; KULKARNI; PATWARDHAN, 2018).

Swern e Findley (1945) apresentam a primeira patente para se realizar a epoxidação de óleos, com base em ácido peracético gerado separadamente do processo de epoxidação. Niederhauser e Koroly (1948) patentearam a epoxidação de ésteres de ácidos oleico e linoleico, mas com geração *in situ* de ácido perfórmico, com adição controlada de peróxido de hidrogênio. Greenspan e Gall (1956) e Greenspan (1957) patentearam metodologias para realizar a epoxidação em óleos vegetais ou derivados. Nos procedimentos descritos, as insaturações reagem com um perácido orgânico (ácido perfórmico ou peracético), de modo que tais perácidos eram previamente sintetizados ou gerados *in situ*, a partir da reação do correspondente ácido orgânico (ácido fórmico ou acético) com peróxido de hidrogênio. Tal reação é denominada reação de Prileschajew (CORMA CANOS; IBORRA; VELTY, 2007). A reação propriamente dita de epoxidação para um óleo

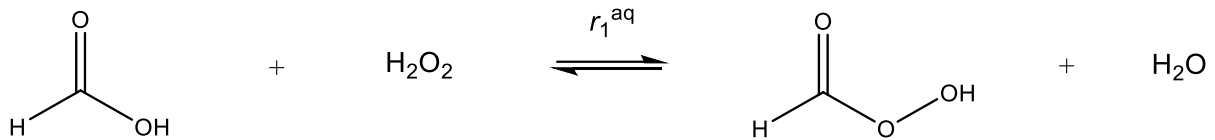
---

<sup>1</sup> O conteúdo do presente capítulo foi publicado no artigo científico “*Epoxidation Reaction of Soybean Oil: Experimental Study and Comprehensive Kinetic Modeling*” – autoria de Olivieri, G. V., De Quadros Jr., J. V. e Giudici, R. – periódico *Industrial & Engineering Chemistry Research* – volume 59, páginas 18808-18823, 2020.

vegetal ou seu derivado é fortemente exotérmica, com entalpia de reação estimada em -235 kJ por mol de insaturação (BLANKSBY; ELLISON, 2003; KERR, 1966).

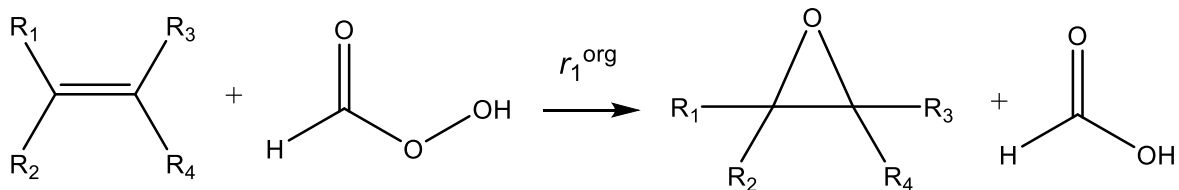
Estas reações estão ilustradas na Figura 2.1 e Figura 2.2, partindo do ácido fórmico.

Figura 2.1 – Reação de formação do ácido perfórmico.



Fonte: Autor.

Figura 2.2 – Reação de epoxidação de uma insaturação do óleo vegetal.



Fonte: Autor.

Greenspan e Gall (1956) mencionam, contudo, que a síntese prévia do perácido não é vantajosa, visto que tal perácido é obtido numa solução em equilíbrio com seus reagentes. Campanella e Baltanás (2005a) salientam, ainda, que a geração *in situ* dos perácidos proporciona maior segurança no processo, devido à natureza instável dos mesmos. Sendo assim, a metodologia usualmente aplicada para epoxidar óleos vegetais e seus derivados insaturados é decorrente da geração *in situ* dos perácidos. Nesse contexto, o ácido carboxílico pode ser interpretado como um catalisador neste sistema reacional, visto que é regenerado pela reação de epoxidação.

O agente oxidante adotado usualmente é o peróxido de hidrogênio, por suas vantagens econômicas e ambientais: além do preço acessível, gera água como subproduto (SEPULVEDA; TEIXEIRA; SCHUCHARDT, 2007). Já no caso dos ácidos carboxílicos, os mais comumente utilizados são o ácido fórmico e o ácido acético, sendo que o primeiro é preferível devido à sua alta reatividade, que dispensa a adição de catalisadores, conforme Campanella e Baltanás (2005b). A maior reatividade do ácido fórmico também foi detalhada por Maia e Fernandes



(2022), na ausência e presença de catalisador e/ou de ultrassom para intensificar a reação.

Vianello et al. (2018), por exemplo, estudaram a reação de Prileschajew através da utilização de ácido acético para geração do perácido orgânico, e com a adição de ácido sulfúrico como catalisador homogêneo. Nesse trabalho, foi analisada a influência da proporção de ácido sulfúrico e da agitação na reação. No caso, a presença do catalisador era imprescindível para a geração de ESO, visto pelo ácido empregado e pela adição de peróxido de hidrogênio relativamente diluído (34% em massa), porém, o aumento da concentração de ácido sulfúrico leva a um decréscimo da seletividade para a formação de grupos oxirânicos, que pode estar associado à degradação do ESO, que será discutida posteriormente com mais detalhes. Portanto, os resultados observados conferem uma desvantagem ao uso de ácido acético com ácido sulfúrico, em contrapartida ao uso de ácido fórmico para a epoxidação de óleos vegetais.

Outra forma de obtenção do ESO foi proposta por Chen et al. (2019), através da epoxidação do óleo de soja utilizando peróxido de hidrogênio e catalisadores heterogêneos baseados em titânio e sílica. Em geral, os catalisadores foram capazes de proporcionar seletividades altas, em comparação a outros estudos com catalisadores heterogêneos, porém, os autores salientam que se deve atentar à quantidade utilizada de catalisador, uma vez que o mesmo também é capaz de catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio.

A catálise enzimática da reação de epoxidação do óleo de soja, por meio de uma lipase imobilizada, também foi investigada por Bhalerao et al. (2018). Apesar de seu uso requerer condições reacionais mais brandas em geral, o tempo de reação costuma ser longo, algo que pode ser compensado pelo uso de técnicas de sonicação (ultrassom). Sendo assim, após análise da influência de diversos fatores (temperatura, agitação, proporção do catalisador etc), neste estudo, foi obtida uma conversão relativa máxima para o oxigênio oxirânico de 91% em um tempo de 5 h. Contudo, esta abordagem apresenta as desvantagens do custo do catalisador e do requerimento de um solvente (tolueno) para minimizar as resistências associadas à transferência de massa.

Vanoye et al. (2017) estudaram a epoxidação do oleato de metila (derivado de óleos vegetais) através da reação de Mukaiyama, que consiste em uma reação com oxigênio gasoso catalisada e com utilização de aldeídos como agentes de sacrifício.

No caso, o catalisador utilizado foi 2-etilhexanoato de manganês e os aldeídos testados foram 2-etilhexanal, isobutiraldeído e *n*-octanal, e o meio reacional foi dissolvido em heptano. Os autores mencionam, baseados em estudos anteriores, que esta reação leva a uma seletividade para o produto epoxidado superior a 99%. Contudo, como desvantagens, têm-se o emprego de substâncias que requerem posterior separação e a utilização do oxigênio gasoso, que acarreta um controle mais rigoroso de pressão do meio reacional.

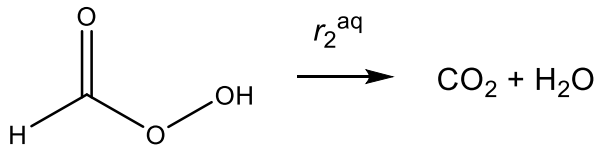
### 2.1.2 Reações secundárias

Por conta de sua natureza instável, o peróxido de hidrogênio pode sofrer uma decomposição em moléculas de água e de oxigênio. Além do indesejado consumo de peróxido de hidrogênio, essa reação tende a comprometer a segurança do processo por conta da produção de vapores e gases que, devido à estequiometria da reação, podem levar a uma expansão de volume do meio reacional em cerca de 3 ordens de grandeza.

Santacesaria et al. (2011a) analisaram a influência do pH, da temperatura e de partículas de aço inoxidável para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. Conforme esperado, o aumento da temperatura eleva a taxa de reação, porém, os autores verificaram que essa reação de decomposição se tornava relevante somente em pH's básicos ou em pH's ácidos em temperaturas superiores a 85 °C, com catálise das partículas de aço. Em complemento, Di Serio et al. (2017) mencionaram que a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio se mostra relevante em pH ácido em temperaturas superiores a 90 °C.

Diferentemente do peróxido de hidrogênio, estudos mostram que o ácido perfórmico pode se degradar numa taxa relevante em pH ácido e temperaturas mais brandas (DE FILIPPIS; SCARSELLA; VERDONE, 2009; SANTACESARIA et al., 2017). Esta degradação pode seguir um mecanismo radicalar ou iônico, ambos com formação de gases. Contudo, De Filippis, Scarsella e Verdone (2009) realizaram experimentos cujos resultados, alinhados com a estequiometria das reações, sugerem que a degradação via mecanismo radicalar é mais relevante. Esta reação foi esquematizada na Figura 2.3.

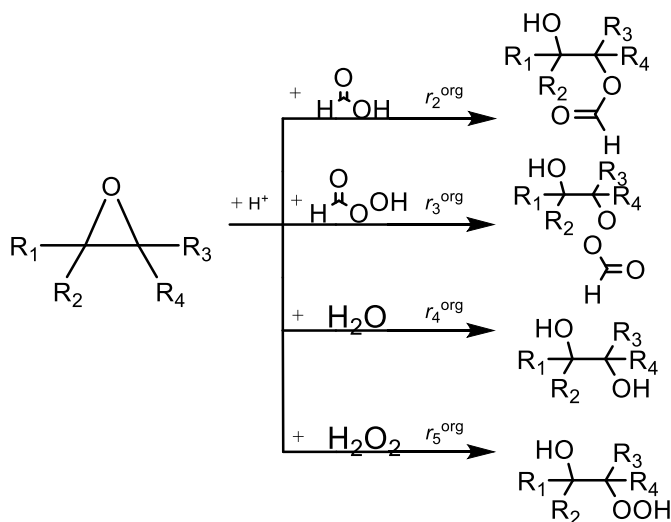
Figura 2.3 – Reação de degradação do ácido perfórmico.



Fonte: Autor.

As formas de degradação do ESO, focando em seu sítio mais vulnerável, o grupo oxirânico, foram extensivamente estudadas por Campanella e Baltanás (2005a, 2005b, 2005c, 2006), na presença de ácido acético e de diferentes catalisadores, como ácido sulfúrico para variação do pH e uma resina trocadora de íons de caráter ácido. A realização de tais análises se mostra relevante para minimizar os efeitos de reações que reduzem a produção do composto principal, o ESO. Os autores verificaram que a degradação pode ser realizada através do ataque nucleofílico ao anel por quatro substâncias diferentes: o ácido orgânico, o perácido orgânico, a água e o peróxido de hidrogênio. Os ataques ainda se intensificam em maiores concentrações de prótons, ou seja, em pH's menores. As reações foram ilustradas pela Figura 2.4.

Figura 2.4 – Reações de abertura do grupo oxirânico.



Fonte: Autor.

Guo et al. (2007) apresentam ainda a possibilidade de ocorrer reações de polimerização, com base em sucessivos ataques nucleofílicos do oxigênio oxirânico

de uma molécula em um dos átomos de carbono do grupo oxirânico de outra molécula.

### **2.1.3 Modelagem cinética da reação de epoxidação de óleos vegetais e derivados**

O presente tópico abrange os estudos encontrados que realizaram uma modelagem cinética para a reação de epoxidação de óleos vegetais e seus derivados. Ao final, encontra-se uma comparação entre os principais parâmetros cinéticos obtidos em cada estudo citado.

O estudo de Chou e Chang (1986) descreve o primeiro modelo encontrado para a reação de epoxidação de um derivado de ácido oleico com peróxido de hidrogênio e ácido acético. Os autores verificaram que as possíveis limitações deste sistema decorrem da taxa de formação de ácido peracético e da taxa de mistura do sistema. Contudo, conforme apontado por Rangarajan et al. (1995), o estudo de Chou e Chang (1986) apresenta alguns pontos a serem melhor desenvolvidos, como: a falta de informações referentes à transferência de massa, tanto experimentalmente quanto para descrever o modelo; e a descrição das concentrações do modelo baseadas no volume total do meio reacional, e não com base nos volumes de cada fase, caracterizando um modelo para sistema homogêneo.

Sendo assim, Rangarajan et al. (1995) propuseram algumas melhorias para o modelo descrito no estudo anterior, porém, englobando a epoxidação do óleo de soja com peróxido de hidrogênio, ácido acético e ácido sulfúrico. Nesse caso, as concentrações foram definidas com base nos volumes de suas respectivas fases e foram adotadas equações para a transferência de massa dos ácidos acético e peracético, caracterizando um modelo para um sistema bifásico. Ademais, os autores mencionam que as reações de degradação do grupo oxirânico são reações interfaciais também catalisadas pelo ácido sulfúrico, porém, não incorporaram tais informações no modelo, de modo que tais reações foram descritas com base em um ataque nucleofílico do ácido peracético em fase orgânica. Desse estudo, concluiu-se, principalmente, que a transferência de massa não é a etapa limitante deste sistema reacional, mas sim a taxa de formação do ácido peracético. A afirmação pode ser considerada válida a depender do nível de agitação aplicado ao sistema.

Campanella, Fontanini e Baltanás (2008) realizaram experimentos isotérmicos de epoxidação de ácidos graxos, que foram obtidos a partir da transesterificação do óleo de soja com metanol. Na reação de epoxidação, que durou de 9 a 11,5 h, foram utilizados ácido fórmico e peróxido de hidrogênio – este último adicionado gota a gota durante 1 h. Foram verificadas as reações de quebra do grupo oxirânico por meio do ácido fórmico e do ácido perfórmico presentes na fase orgânica. Os resultados dos ensaios indicaram que agitações menos intensas e temperaturas menores levavam a menos quebras do grupo oxirânico, o que foi verificado por maiores valores de índice oxirânico. O aumento na proporção de peróxido de hidrogênio, contudo, levou a um brando decaimento na seletividade do grupo oxirânico. Já o efeito da proporção de ácido fórmico mostrou que seu aumento leva a um índice de iodo menor (o que está associado a uma conversão maior de insaturações) e a um índice oxirânico maior; contudo, a seletividade à formação do grupo oxirânico diminui. Os autores também verificaram o efeito da adição de heptano como solvente orgânico que poderia contribuir para minimizar as reações indesejadas de quebra do grupo oxirânico; entretanto, além da esperada redução na conversão por conta da reação mais lenta, a adição do solvente também prejudicou a seletividade à formação do grupo oxirânico. Adicionalmente, verificou-se que a epoxidação “direta” dos óleos vegetais, sem a etapa da transesterificação, resultou em menores valores de índice de iodo (maior conversão) e maiores índice oxirânico e seletividade, o que, em termos da reação, é mais vantajoso aplicar industrialmente; no entanto, os autores ressaltam que os produtos epoxidados dos óleos vegetais apresentam viscosidade uma ordem de grandeza maior que os produtos obtidos após transesterificação, caracterizando uma vantagem de performar a transesterificação.

Santacesaria et al. (2011b) estudaram experimentalmente a reação de epoxidação do óleo de soja com adição de ácido sulfúrico ou ácido fosfórico, conduzida em configuração semi-batelada com alimentação contínua ou em pulsos. Desta primeira comparação entre os tipos de condução da alimentação, os autores notaram que a reação é muito mais intensa nos primeiros instantes, durante os períodos de alimentação dos reagentes, do que no período denominado digestão, em que a reação procede sem alimentação. Além disso, verificou-se que o ácido sulfúrico apresentava maior atividade catalítica que o ácido fosfórico. Para a modelagem do sistema bifásico, foi estimado o efeito da temperatura nos

coeficientes de partição com base em propriedades moleculares das substâncias. Ademais, foram consideradas cinéticas distintas quando há a reação de trienos, dienos e monoenos das cadeias do óleo, além do coeficiente global de transferência de calor ter sido descrito linearmente em relação à conversão de insaturações do óleo.

Com base nos resultados do último estudo citado, Santacesaria et al. (2012) propuseram um modelo cinético para a reação em reatores contínuos tubulares, comparativamente com ensaios experimentais. Como enriquecimento do modelo em relação ao estudo anterior, foi incluído o efeito da área interfacial volumétrica na transferência de massa e nas reações de quebra do grupo oxirânico. Foram testados dois reatores com dimensões distintas, preenchidos com esferas de aço inoxidável para atuarem como micromisturadores, resultando em áreas interfaciais também distintas. Verificou-se que o aumento da área interfacial apresentava um impacto positivo na conversão, porém, também incrementava as reações de quebra do grupo oxirânico, impedindo a obtenção de ESO dentro da especificação industrial, ou seja, com um índice oxirânico de 6,5%. Portanto, os autores propuseram a simulação da configuração em série dos reatores, de modo que o meio reacional escoar, primeiramente, no reator que proporciona uma maior área interfacial, e, posteriormente, no segundo reator, sendo atingida a especificação em cerca de 45 min de tempo espacial.

Wu et al. (2016) realizaram ensaios experimentais isotérmicos da reação de epoxidação do óleo de soja. Na modelagem cinética destes dados experimentais, os autores incluíram os efeitos da área interfacial e do meio ácido nas reações de quebra do grupo oxirânico, que foram descritas de maneira genérica, ou seja, não fazendo distinção dos nucleófilos que podem atacar o grupo.

Zheng et al. (2016) estudaram a cinética da epoxidação do óleo de algodão. Tal trabalho contribuiu principalmente através da realização de um estudo térmico do sistema reacional, o que proporcionou estimativas das entalpias das reações. Tem-se, ainda, um balanço de energia detalhado, que inclui, além das energias gerada pelas reações e liberada ao fluido de troca térmica, as energias decorrentes da dosagem do ácido fórmico e da mistura e solvatação do mesmo.

Di Serio et al (2017) propuseram um modelo cinético líquido-líquido-sólido para descrever os resultados experimentais que obtiveram ao realizarem estudos experimentais da reação de epoxidação do óleo de soja na presença e ausência da

resina Amberlyst-16 como catalisador heterogêneo. Os autores evidenciaram que tal resina possui caráter altamente hidrofílico, de modo que o intuito de seu uso seria a catálise da reação de formação do PFA. Evidentemente, a modelagem para este sistema na presença da resina se torna muito mais complexa do ponto de vista matemático, já que envolve equações diferenciais parciais. O modelo descrito se adequou de forma bem satisfatória às tendências observadas pelos dados experimentais.

Casson Moreno et al. (2017) descreveram um modelo cinético para a reação de epoxidação do óleo de soja, com o intuito de simular o efeito de algumas variáveis de modo a proporcionar as condições operacionais mais seguras e evitar o chamado *thermal runaway* (perda de controle térmico do meio reacional). Como resultados, os autores propõem: vazões intermediárias de alimentação da fase aquosa, ou seja, não tão baixas, a ponto de a reação não ser muito lenta, nem tão altas, para evitar o *thermal runaway*; excesso dos reagentes alimentados para proporcionar condições térmicas mais seguras do que em proporção estequiométrica; e temperaturas mais baixas do fluido de troca térmica (menores que 338 K) para garantir a absorção adequada da energia liberada pelo meio reacional.

O modelo de Wu et al. (2018), por sua vez, apresentou como maior contribuição a inclusão de uma estimativa para o diâmetro médio de Sauter ( $D_{32}$ ) para as gotas da fase aquosa dispersas na fase orgânica, levando a uma estimativa plausível da área interfacial. Os valores de  $D_{32}$  foram medidos experimentalmente para a epoxidação de ácidos graxos e correlacionados em função da rotação e do diâmetro do agitador, da densidade da fase contínua, da viscosidade da fase dispersa e da tensão interfacial.

A Tabela 2.1 e a Tabela 2.2 resumem os principais resultados dos estudos citados acima. Nestas tabelas, adotou-se a seguinte simbologia: temperatura avaliada ( $T$ ), constante cinética da reação de formação do perácido ( $k_1^{aq}$ ), energia de ativação da reação de formação do perácido ( $E_1^{aq}$ ), constante cinética da reação de epoxidação ( $k_1^{org}$ ), energia de ativação da reação de epoxidação ( $E_1^{org}$ ), constante cinética da reação de degradação do perácido ( $k_2^{aq}$ ), energia de ativação da reação de degradação do perácido ( $E_2^{aq}$ ), constante cinética das reações de abertura do anel oxirânico ( $k_{2-5}^{org}$ ), energia de ativação das reações de abertura do anel oxirânico ( $E_{2-5}^{org}$ ).

As condições reacionais apresentadas nas tabelas se referem ao óleo vegetal (ou derivado) e ao ácido carboxílico utilizados, além da especificação de utilização de catalisadores (cat.).

Tabela 2.1 – Resultados da literatura para os parâmetros cinéticos das reações principais.

Estudo	Condições reacionais	T/ °C	$k_1^{aq}$	$E_1^{aq} /$ J·mol <sup>-1</sup>	$k_1^{org} /$ L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$E_1^{org} /$ J·mol <sup>-1</sup>
Chou e Chang (1986)	Ácido oleico, ácido acético	35	$4,97 \times 10^{-4}$ L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>			
Rangarajan et al. (1995)	Óleo de soja, ácido acético, cat.	70	$5,53 \times 10^{-5}$ L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$7,80 \times 10^4$	$3,37 \times 10^{-1}$	$7,67 \times 10^4$
Campanella, Fontanini e Baltanás (2008)	Óleo de soja (éster metílico), ácido fórmico	40	$9,17 \times 10^{-6}$ L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>		$3,1 \times 10^{-2}$ $4,7 \times 10^{-2}$	
Santacesaria et al. (2011b)	Óleo de soja, ácido fórmico, cat.	70	$1,09 \times 10^{-2}$ L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$4,77 \times 10^4$	$3,33 \times 10^{-2}$ 2,23	$1,04 \times 10^5$
Santacesaria et al. (2012)	Óleo de soja, ácido fórmico, cat.	70	$1,09 \times 10^{-2}$ L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$4,77 \times 10^4$	$3,33 \times 10^{-2}$ 2,23	$1,04 \times 10^5$
Wu et al. (2016)	Óleo de soja, ácido fórmico	70	$1,69 \times 10^{-3}$ L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$4,60 \times 10^4$	$9,87 \times 10^{-3}$	$4,10 \times 10^4$
Zheng et al. (2016)	Óleo de algodão, ácido fórmico	70	$2,4 \times 10^{-1}$ L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$1,50 \times 10^5$	$6,97 \times 10^{-3}$	$6,16 \times 10^4$
Di Serio et al. (2017)	Óleo de soja, ácido fórmico, cat.	70	$3,76 \times 10^{-3}$ L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$4,43 \times 10^4$	$1,02 \times 10^{-2}$	$4,03 \times 10^4$
Casson Moreno et al. (2017)	Óleo de soja, ácido fórmico, cat.	70	$1,78 \times 10^{-3}$ L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$1,14 \times 10^4$	$2,80 \times 10^{-5}$	$2,49 \times 10^4$
Wu et al. (2018)	Óleo de soja (éster metílico), ácido fórmico	70	$3,08 \times 10^{-3}$ L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$4,35 \times 10^4$	$4,04 \times 10^{-2}$	$7,84 \times 10^4$

Fonte: Autor.



Tabela 2.2 – Resultados da literatura para os parâmetros cinéticos das reações indesejadas.

Estudo	Condições reacionais	T / °C	$k_2^{aq}$	$E_2^{aq} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$k_{2-5}^{org}$	$E_{2-5}^{org} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Chou e Chang (1986)	Ácido oleico, ácido acético	35				
Rangarajan et al. (1995)	Óleo de soja, ácido acético, cat.	70			$4,67 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$6,64 \times 10^4$
Campanella, Fontanini e Baltanás (2008)	Óleo de soja (éster metílico), ácido fórmico	40			$5,6 \times 10^{-5}$ $5,6 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
Santacesaria et al. (2011b)	Óleo de soja, ácido fórmico, cat.	70			$1,33 \times 10^{-5}$ $6,67 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$3,71 \times 10^4$
Santacesaria et al. (2012)	Óleo de soja, ácido fórmico, cat.	70			$4,03 \times 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$3,71 \times 10^4$
Wu et al. (2016)	Óleo de soja, ácido fórmico	70	$5,90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$5,50 \times 10^4$	$6,34 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$2,10 \times 10^4$
Zheng et al. (2016)	Óleo de algodão, ácido fórmico	70	$9,58 \times 10^{-4}$ $1,06 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$2,00 \times 10^4$ $2,02 \times 10^4$	$6,28 \times 10^{-6}$ $1,12 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$4,21 \times 10^4$ $1,50 \times 10^5$
Di Serio et al. (2017)	Óleo de soja, ácido fórmico, cat.	70	$1,25 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$	$7,77 \times 10^4$	$6,23 \times 10^{-4}$ $5,69 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$5,70 \times 10^4$
Casson Moreno et al. (2017)	Óleo de soja, ácido fórmico, cat.	70	$6,25 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$2,28 \times 10^4$	$4,80 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$8,86 \times 10^3$
Wu et al. (2018)	Óleo de soja (éster metílico), ácido fórmico	70	$5,67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$7,26 \times 10^4$	$4,55 \times 10^{-6}$ $2,79 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$2,15 \times 10^4$ $9,13 \times 10^4$

Fonte: Autor.

Ao se analisar os valores destas tabelas, nota-se uma dificuldade em compará-los, devido a unidades, valores e até mesmo ordens de grandeza muito distintos. Por exemplo, ao se analisar a reação de formação do perácido, suas unidades se distinguem por considerações de ordens de reação diferentes para esta reação, ou seja, há autores que consideram que esta reação apresenta cinética de

3ª ordem global (unidade de  $[L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}]$ ), enquanto outros autores adotaram uma cinética de 2ª ordem global (unidade de  $[L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$ ). Adicionalmente, para este mesmo parâmetro cinético, é possível notar que foram reportados valores com ordem de grandeza na faixa de  $10^{-5}$  a  $10^{-2}$ , tomando como base a consideração de cinética de 3ª ordem global e temperatura de 70 °C.

Algo semelhante pode ser observado para a energia de ativação da reação de epoxidação, cujos valores foram reportados em uma faixa muito ampla ( $2,49 \times 10^4$  a  $1,04 \times 10^5$  J·mol<sup>-1</sup>), na qual o maior valor é cerca do quádruplo do menor valor.

Evidentemente, tais discrepâncias podem advir das diferentes condições reacionais para conduzir a reação de epoxidação, devido, principalmente, à escolha do ácido orgânico (ácido fórmico ou acético) e da presença ou ausência de catalisadores.

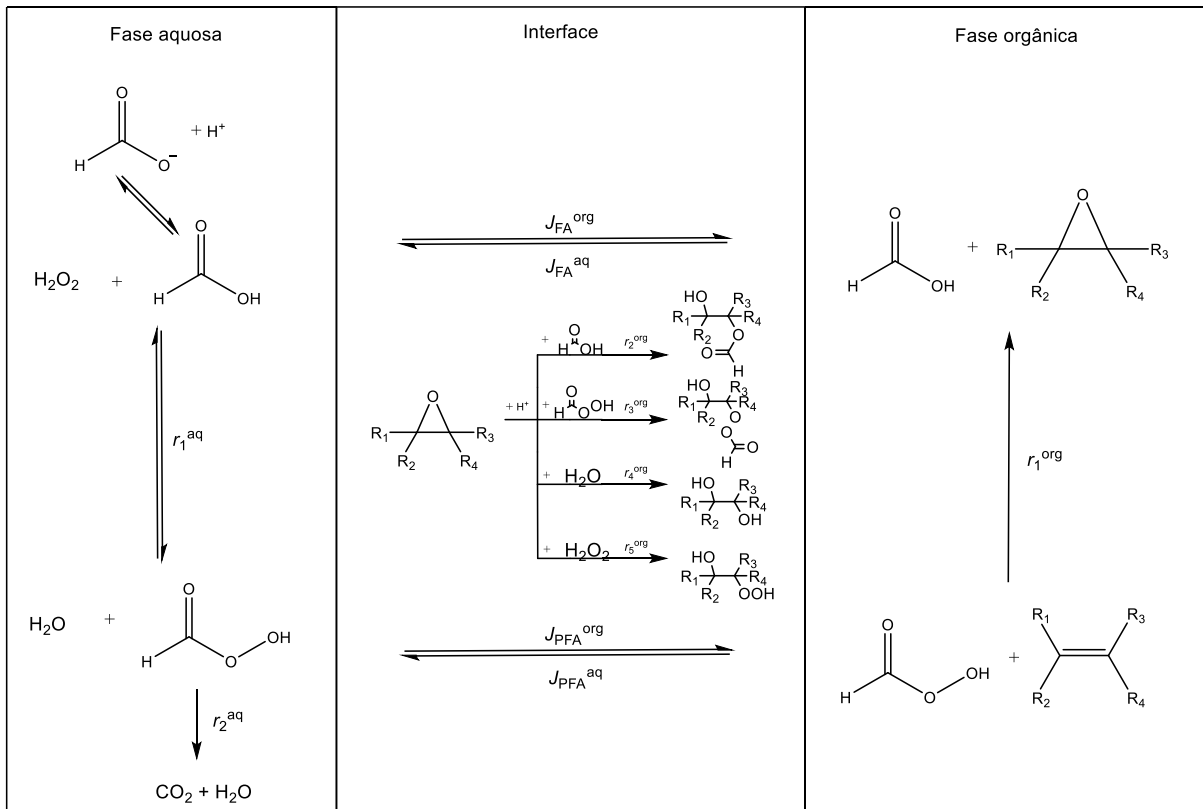
## 2.2 METODOLOGIA

Em meio a todas as alternativas estudadas para se realizar a epoxidação do óleo de soja, optou-se, no presente estudo, por realizar uma análise da reação em seu formato mais simples, ou seja, sem o uso de outros catalisadores ou agentes estabilizantes. No caso, os três reagentes utilizados foram: o ácido fórmico, o peróxido de hidrogênio e o óleo de soja. A principal motivação para tal escolha é a adoção da abordagem em escala industrial, reduzindo o uso de substâncias que podem intensificar reações indesejadas e diminuir a seletividade do produto. Essa foi a abordagem adotada por De Quadros Jr. e Giudici (2016), com foco em uma única adição de todos os reagentes, mas promovendo uma troca térmica e uma agitação eficientes, de modo a conter o calor gerado pelas reações altamente exotérmicas.

O modelo cinético proposto foi desenvolvido com o intuito de ajuste aos dados experimentais coletados no trabalho de De Quadros Jr. (2015), em que foram coletados dados de temperatura, viscosidade cinemática aparente, índice de iodo e índice oxirânico em um reator semi-batelada, considerando diferentes condições reacionais.

Em suma, de modo a elucidar o comportamento do meio reacional para a obtenção do ESO, a Figura 2.5 o ilustra, incluindo as reações e os efeitos da transferência de massa considerados.

Figura 2.5 – Esquema representativo do meio reacional para obtenção do óleo de soja epoxidado.



Fonte: Autor “adaptado de” Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2020).

### 2.2.1 Cinética e equilíbrio das reações químicas

Primeiramente, o modelo cinético se baseou nas duas principais reações que levam à obtenção do ESO: a reação de formação do ácido perfórmico e a reação de epoxidação propriamente dita.

A reação de formação do ácido perfórmico, que ocorre na fase aquosa do sistema, é uma reação de equilíbrio, com uma cinética que envolve ambos os sentidos direto e reverso, conforme equação (2.2.1). Na equação,  $r$  representa a taxa da reação,  $k$  é a constante cinética,  $K$  é a constante de equilíbrio,  $c$  é a concentração molar, o sobrescrito “aq” está relacionado com a fase aquosa e os subscritos “HP”, “FA”, “PFA”, “W” e “H<sup>+</sup>” estão relacionados, respectivamente, ao peróxido de hidrogênio, ao ácido fórmico, ao ácido perfórmico, à água e aos prótons decorrentes do meio ácido (SANTACESARIA et al., 2012).

$$r_1^{aq} = k_1^{aq} c_{H^+}^{aq} \left( c_{HP}^{aq} c_{FA}^{aq} - \frac{1}{K_1^{aq}} c_{PFA}^{aq} c_W^{aq} \right) \quad (2.2.1)$$

Já a reação de epoxidação, que ocorre em fase orgânica, apresenta uma cinética de segunda ordem global, conforme equação (2.2.2). O sobrescrito “org” se refere à fase orgânica do meio reacional e o subscrito “DB” está relacionado às insaturações presentes no óleo de soja (SANTACESARIA et al., 2012).

$$r_1^{org} = k_1^{org} c_{DB}^{org} c_{PFA}^{org} \quad (2.2.2)$$

O modelo proposto também levou em conta parte das reações secundárias que podem ocorrer no meio reacional. Primeiramente, tem-se a degradação do ácido perfórmico em fase aquosa, conforme equação cinética (2.3), de primeira ordem (DI SERIO et al., 2017).

$$r_2^{aq} = k_2^{aq} c_{PFA}^{aq} \quad (2.3)$$

Também foram consideradas as reações de abertura do anel oxirânico do ESO, que tendem a ocorrer na interface entre as fases aquosa e orgânica por meio do ataque de moléculas de ácido fórmico, ácido perfórmico, água ou peróxido de hidrogênio. As cinéticas destas reações interfaciais estão descritas através das equações (2.4)-(2.7), onde  $a_v$  é a área interfacial volumétrica e o subscrito “EG” está relacionado aos grupos epoxidados (oxirânicos) do ESO (CAMPANELLA; BALTANÁS, 2005c, 2005b, 2005a, 2006; WU et al., 2018).

$$r_2^{org} = k_2^{org} a_v c_{H^+}^{aq} c_{EG}^{org} c_{FA}^{aq} \quad (2.4)$$

$$r_3^{org} = k_3^{org} a_v c_{H^+}^{aq} c_{EG}^{org} c_{PFA}^{aq} \quad (2.5)$$

$$r_4^{org} = k_4^{org} a_v c_{H^+}^{aq} c_{EG}^{org} c_W^{aq} \quad (2.6)$$

$$r_5^{org} = k_5^{org} a_v c_{H^+}^{aq} c_{EG}^{org} c_{HP}^{aq} \quad (2.7)$$

No presente estudo, não foram considerados os efeitos da reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, visto que o meio reacional se encontrava em pH ácido e em temperaturas esperadas a serem inferiores a 85 °C. Ressalta-se que, segundo Santacesaria et al. (2011a), a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio se mostra relevante em pH's ácidos apenas em temperaturas superiores à mencionada. Adotou-se, portanto, o valor de 85 °C como “valor de corte” para segurança do processo.

Outras reações que podem ocorrer neste sistema, como a polimerização dos grupos oxirânicos (GUO et al., 2007), também não foram incluídas na modelagem proposta no presente estudo.

As constantes cinéticas das reações  $q$  na fase  $j$ ,  $k_q^j$ , seguem a lei de Arrhenius (equação (2.8)), de modo que  $k_{q,r}^j$  é a constante cinética na temperatura de referência  $T_r$ ,  $E$  representa a energia de ativação da reação,  $T$  é a temperatura absoluta e  $R$  é a constante universal dos gases ( $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) (FOGLER, 2016):

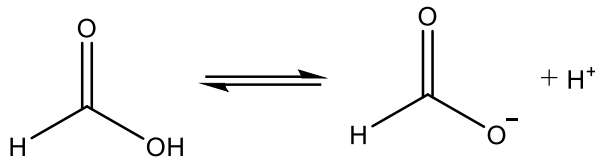
$$k_q^j = k_{q,r}^j \exp \left[ \frac{E_q^j}{R} \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.8)$$

De forma semelhante, a constante de equilíbrio da reação de formação do ácido perfórmico é descrita em função da temperatura absoluta conforme equação de van't Hoff (equação (2.9)), em que  $K_{1,r}^{\text{aq}}$  é a constante de equilíbrio à temperatura de referência  $T_r$  e  $\Delta H_1^{\text{aq}}$  é a entalpia da reação de formação de ácido perfórmico (FOGLER, 2016):

$$K_1^{\text{aq}} = K_{1,r}^{\text{aq}} \exp \left[ \frac{\Delta H_1^{\text{aq}}}{R} \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.9)$$

Para as cinéticas expressas nas equações (2.2.1) e (2.4)-(2.7), foi necessário o cálculo da concentração de prótons na fase aquosa,  $c_{\text{H}^+}^{\text{aq}}$ . Tal cálculo foi feito com base na ionização do ácido fórmico, descrita pela Figura 2.6.

Figura 2.6 – Ionização do ácido fórmico.



Fonte: Autor.

Associou-se uma constante de equilíbrio à ionização, denominada constante de acidez  $K_a$ , cujo cálculo é dado pela equação (2.10), em que o subscrito “CB” se refere à base conjugada ao ácido fórmico, o ânion metanoato ( $\text{HCOO}^-$ ):

$$K_a = \frac{c_{\text{H}^+}^{\text{aq}} c_{\text{CB}}^{\text{aq}}}{c_{\text{FA}}^{\text{aq}}} \quad (2.10)$$

Sendo a concentração da base conjugada igual à concentração de prótons, tem-se a equação (2.11):

$$c_{\text{H}^+}^{\text{aq}} = \sqrt{c_{\text{FA}}^{\text{aq}} K_a} \quad (2.11)$$

À constante de acidez, pode-se associar o  $\text{p}K_a$ , que tem relação com a força do ácido, conforme equação (2.12):

$$K_a = 10^{-\text{p}K_a} \quad (2.12)$$

Kim et al. (1996) determinaram a seguinte correlação (2.13) para o  $\text{p}K_a$  do ácido fórmico em função da temperatura, em K:

$$\text{p}K_a = -57,528 + \frac{2773,9}{T} + 9,1232 \ln T \quad (2.13)$$

## 2.2.2 Transferência de massa no sistema bifásico

Visto que a reação de obtenção do ESO ocorre em um meio reacional bifásico, a transferência de massa tem um efeito bastante significativo na

modelagem. A teoria de Whitman (1923) estabelece que há um filme com uma dada espessura na interface entre as fases imiscíveis, de modo que a transferência de massa entre as fases ocorre dentro deste filme. Aqui, considera-se somente a transferência de massa entre as fases para o ácido fórmico e o ácido perfórmico, conforme descrito a seguir (DI SERIO et al., 2017):

a) O ácido perfórmico produzido em fase aquosa tende a ser encaminhado à fase orgânica, o que pode ser descrito pelas equações (2.14)-(2.15). Nessas equações,  $J$  representa a taxa molar por unidade de volume e  $\beta$  é o coeficiente de transferência de massa, ambas relacionadas à transferência de massa,  $H$  é o coeficiente de partição entre as fases e o sobrescrito “eq” denota a concentração de equilíbrio.

$$J_{\text{PFA}}^{\text{aq}} = \beta_{\text{PFA}}^{\text{aq}} a_V (c_{\text{PFA}}^{\text{aq}} - c_{\text{PFA}}^{\text{org,eq}} H_{\text{PFA}}) \quad (2.14)$$

$$J_{\text{PFA}}^{\text{org}} = \beta_{\text{PFA}}^{\text{org}} a_V (c_{\text{PFA}}^{\text{org,eq}} - c_{\text{PFA}}^{\text{org}}) \quad (2.15)$$

b) Após a obtenção do ESO, o ácido fórmico é restaurado em fase orgânica e tende a retornar à fase aquosa, conforme taxas descritas pelas equações (2.16)-(2.17), análogas às apresentadas para o ácido perfórmico:

$$J_{\text{FA}}^{\text{aq}} = \beta_{\text{FA}}^{\text{aq}} a_V (c_{\text{FA}}^{\text{aq}} - c_{\text{FA}}^{\text{org,eq}} H_{\text{FA}}) \quad (2.16)$$

$$J_{\text{FA}}^{\text{org}} = \beta_{\text{FA}}^{\text{org}} a_V (c_{\text{FA}}^{\text{org,eq}} - c_{\text{FA}}^{\text{org}}) \quad (2.17)$$

Os coeficientes de transferência de massa para cada componente  $i$  podem ser descritos pela equação (2.18), em função de uma constante cinética associada à transferência de massa ( $k_m$ ), da área interfacial ( $A_m$ ) e do volume da fase  $j$  em questão.

$$\beta_i^j = k_m \frac{A_m}{V^j} \quad (2.18)$$

Aplicando-se a equação (2.18) para ambas as fases e isolando-se o produto  $k_m A_m$ , obtém-se a seguinte igualdade (2.19).

$$k_m A_m = \beta_i^{\text{aq}} V^{\text{aq}} = \beta_i^{\text{org}} V^{\text{org}} \quad (2.19)$$

Portanto, fixando-se o coeficiente de transferência de massa para uma das fases (por exemplo, a fase aquosa), é possível determinar o valor de  $\beta$  para a outra fase, conforme equação (2.20).

$$\beta_i^{\text{org}} = \beta_i^{\text{aq}} \frac{V^{\text{aq}}}{V^{\text{org}}} \quad (2.20)$$

Foram assumidos valores iguais de  $\beta^{\text{aq}}$  para ambos os ácidos fórmico e perfórmico, por conta de suas estruturas semelhantes. Consequentemente,  $\beta^{\text{org}}$  também apresentará o mesmo valor para os dois compostos.

Assumindo que não haja acúmulo dos componentes em questão na interface, tem-se que as taxas molares de transferência de massa se igualam, conforme representado pela equação (2.21).

$$J_i^{\text{aq}} V^{\text{aq}} = J_i^{\text{org}} V^{\text{org}} \quad (2.21)$$

Ao se substituir as equações (2.14)-(2.15), ou (2.16)-(2.17) em (2.21), de maneira genérica para a substância  $i$ , é possível determinar as concentrações de equilíbrio dos componentes na fase orgânica, conforme equação (2.22):

$$c_i^{\text{org,eq}} = \frac{\beta^{\text{aq}} c_i^{\text{aq}} V^{\text{aq}} + \beta^{\text{org}} c_i^{\text{org}} V^{\text{org}}}{\beta^{\text{aq}} H_i V^{\text{aq}} + \beta^{\text{org}} V^{\text{org}}} \quad (2.22)$$

Com base na igualdade apresentada em (2.19), pode-se simplificar (2.22) para a equação (2.23):

$$c_i^{\text{org,eq}} = \frac{c_i^{\text{aq}} + c_i^{\text{org}}}{H_i + 1} \quad (2.23)$$



Correlações para os coeficientes de partição do ácido fórmico e do ácido perfórmico em função da temperatura, em K, foram apresentadas na literatura, descritas aqui pelas equações (2.24)-(2.25) (SANTACESARIA et al., 2011b).

$$H_{FA} = \frac{C_{FA}^{aq,eq}}{C_{FA}^{org,eq}} = \frac{1}{9 \cdot 10^{-7}(T - 273,15)^2 - 5 \cdot 10^{-5}(T - 273,15) + 0,0046} \quad (2.24)$$

$$H_{PFA} = \frac{C_{PFA}^{aq,eq}}{C_{PFA}^{org,eq}} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-6}(T - 273,15)^2 - 4 \cdot 10^{-5}(T - 273,15) + 0,0402} \quad (2.25)$$

### 2.2.3 Diâmetro das gotas e área interfacial

A área interfacial volumétrica é definida pela relação entre a área interfacial ( $A_m$ ) e o volume da fase dispersa do sistema (no caso, a fase aquosa). Considerando-se que a fase dispersa pode ser descrita através de gotas em formato esférico, a área interfacial volumétrica pode ser calculada com base na equação (2.26), em que  $D_{32}$  é o diâmetro médio de Sauter para a gota:

$$a_v = \frac{A_m}{V^{aq}} = \frac{6}{D_{32}} \quad (2.26)$$

O valor de  $D_{32}$ , por sua vez, foi estimado de forma iterativa, conforme a equação (2.27), aplicada para um reator do tipo tanque agitado (KHAKPAY; ABOLGHASEMI; SALIMI-KHORSHIDI, 2009).

$$\frac{D_{32}}{D_1} = \alpha_1(1 + \alpha_2\phi) \left[ 1 + \alpha_3 V_1 \left( \frac{D_{32}}{D_1} \right)^{\alpha_4} \right] We_1^{\alpha_5} \quad (2.27)$$

Os parâmetros  $\alpha$ , presentes na equação (2.27), foram estimados para este sistema reacional por Wu et al (2018), com base em seus dados experimentais.

O *holdup* ( $\phi$ ) foi calculado através da equação (2.28), sendo este numericamente igual à fração volumétrica da fase dispersa.

$$\phi^{aq} = \frac{V^{aq}}{V^{aq} + V^{org}} \quad (2.28)$$

O número de viscosidade ( $VM$ ) e o número de Weber para o agitador ( $We_I$ ) são valores adimensionais, cuja definição é dada pelas equações (2.29)-(2.30):

$$VN = \frac{\mu_d ND_I}{\sigma} \quad (2.29)$$

$$We_I = \frac{\rho_c N^2 D_I^3}{\sigma} \quad (2.30)$$

em que  $N$  é a rotação do agitador,  $D_I$  é o diâmetro das pás do agitador,  $\sigma$  é a tensão interfacial entre as fases,  $\mu_d$  é a viscosidade dinâmica da fase dispersa e  $\rho_c$  é a densidade da fase contínua.

## 2.2.4 Balanços molares

No desenvolvimento do modelo cinético, os efeitos das reações citadas anteriormente e da transferência de massa foram correlacionados por meio de balanços molares para os componentes das reações, com base na equação (2.31) de balanço geral descrita por Fogler (2016):

$$\begin{aligned} & \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo do} \\ \text{componente } i \\ \text{no sistema} \end{array} \right] \\ &= \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{alimentação do} \\ \text{componente } i \\ \text{no sistema} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{saída do} \\ \text{componente } i \\ \text{do sistema} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Taxa de geração} \\ \text{do componente } i \\ \text{por reação química} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (2.31)$$

O intuito do trabalho de De Quadros Jr. e Giudici (2016) foi estudar a adição única de todos os componentes em um reator batelada. Sendo assim, o mais conveniente seria aplicar a equação (2.31) considerando tal modelo de reator. Contudo, no mesmo estudo, por questões experimentais, a solução aquosa de

peróxido de hidrogênio teve que ser adicionada por último, durante um período  $t_{HPS}$  (variável de 30 a 120 segundos), fazendo com que um modelo para um reator semi-batelada (batelada alimentada) seja mais adequado para descrever tais experimentos.

Portanto, levando-se em conta um reator semi-batelada, pode-se aplicar a equação de balanço molar para um componente  $i$ , considerando como sistema a fase  $j$  ( $j = \text{aq, org}$ ), através das notações já apresentadas anteriormente, onde  $n$  representa o número de mols ao longo do tempo  $t$  e  $F$  é a vazão molar de alimentação e  $f$  é um fator binário, levando à equação (2.32).

$$\frac{dn_i^j}{dt} = fF_i^j + \int_{V^j} r_i^j dV^j \pm J_i^j V^j \quad (2.32)$$

Na equação (2.32), salienta-se que o sinal do termo referente à transferência de massa está condicionado à fase à qual o balanço se refere: caso seja a fase aquosa, o sinal é negativo; para fase orgânica, utiliza-se o sinal positivo.

Por se tratar de um sistema com agitação, pode-se simplificar a equação (2.32) adotando-se a hipótese de que as reações ocorrem de forma homogênea dentro das fases a que se referem e ao longo da interface, levando à equação (2.33).

$$\frac{dn_i^j}{dt} = fF_i^j + r_i^j V^j \pm J_i^j V^j \quad (2.33)$$

O número de mols pode ser desmembrado no produto da concentração molar pelo volume da fase  $j$  em questão, de modo que a taxa de variação da concentração é dada pela equação (2.34).

$$\frac{dc_i^j}{dt} = \frac{fF_i^j + r_i^j V^j \pm J_i^j V^j}{V^j} - \frac{c_i^j}{V^j} \frac{dV^j}{dt} \quad (2.34)$$

Para o trabalho em questão, considerou-se somente a alimentação da solução aquosa de peróxido de hidrogênio na fase aquosa, por meio de uma

variação do tipo rampa, ou seja, a uma vazão constante no tempo. Com isso, através de um balanço material global para a fase aquosa, negligenciando-se a taxa de variação da densidade, tem-se que a taxa de variação do volume desta fase é dada pela equação (2.35), em que  $M$  é a massa molar,  $\rho$  é a densidade e o subscrito “HPS” denota a alimentação da solução de peróxido de hidrogênio.

$$\frac{dV^{aq}}{dt} = f \left( \frac{F_{HP}^{aq} M_{HP} + F_W^{aq} M_W}{\rho_{HPS}} \right) \quad (2.35)$$

Para a fase orgânica, também se negligenciou a taxa de variação na densidade e, levando-se em conta que a corrente contínua de alimentação do sistema bifásico é composta por elementos que tendem a migrar somente para a fase aquosa, é razoável admitir que a taxa de variação do volume da fase orgânica seja nula. Portanto, matematicamente, tem-se a equação (2.36).

$$\frac{dV^{org}}{dt} = 0 \quad (2.36)$$

O fator binário  $f$  é definido conforme equação (2.37), de modo que este valor se altera assim que a alimentação da solução de peróxido de hidrogênio é encerrada.

$$f = \begin{cases} 1, & \text{se } t \leq t_{HPS} \\ 0, & \text{se } t > t_{HPS} \end{cases} \quad (2.37)$$

Com isto, podem ser escritas equações de balanço molar para os principais componentes do meio reacional, conforme equações (2.38)-(2.45).

$$\frac{dc_{FA}^{aq}}{dt} = -r_1^{aq} - r_2^{org} - J_{FA}^{aq} - \frac{c_{FA}^{aq}}{V^{aq}} \frac{dV^{aq}}{dt} \quad (2.38)$$

$$\frac{dc_{HP}^{aq}}{dt} = -r_1^{aq} - r_5^{org} + \frac{fF_{HP}^{aq}}{V^{aq}} - \frac{c_{HP}^{aq}}{V^{aq}} \frac{dV^{aq}}{dt} \quad (2.39)$$

$$\frac{dc_{\text{PFA}}^{\text{aq}}}{dt} = r_1^{\text{aq}} - r_2^{\text{aq}} - r_3^{\text{org}} - J_{\text{PFA}}^{\text{aq}} - \frac{c_{\text{PFA}}^{\text{aq}}}{V^{\text{aq}}} \frac{dV^{\text{aq}}}{dt} \quad (2.40)$$

$$\frac{dc_{\text{W}}^{\text{aq}}}{dt} = r_1^{\text{aq}} - r_4^{\text{org}} + \frac{fF_{\text{W}}^{\text{aq}}}{V^{\text{aq}}} - \frac{c_{\text{W}}^{\text{aq}}}{V^{\text{aq}}} \frac{dV^{\text{aq}}}{dt} \quad (2.41)$$

$$\frac{dc_{\text{PFA}}^{\text{org}}}{dt} = -r_1^{\text{org}} + J_{\text{PFA}}^{\text{org}} \quad (2.42)$$

$$\frac{dc_{\text{DB}}^{\text{org}}}{dt} = -r_1^{\text{org}} \quad (2.43)$$

$$\frac{dc_{\text{FA}}^{\text{org}}}{dt} = r_1^{\text{org}} + J_{\text{FA}}^{\text{org}} \quad (2.44)$$

$$\frac{dc_{\text{EG}}^{\text{org}}}{dt} = r_1^{\text{org}} - (r_2^{\text{org}} + r_3^{\text{org}} + r_4^{\text{org}} + r_5^{\text{org}}) \frac{V^{\text{aq}}}{V^{\text{org}}} \quad (2.45)$$

Através da resolução destes balanços, puderam ser estimadas a conversão de insaturações ( $X$ , equação (2.46)) e o índice de iodo ( $II$ , equação (2.47)), associado às insaturações presentes no óleo, e o índice oxirânico ( $OI$ , equação (2.48)), relacionado aos grupos oxirânicos do ESO:

$$X = 1 - \frac{c_{\text{DB}}^{\text{org}}}{c_{\text{DB}}^{\text{org}}(0)} \quad (2.46)$$

$$II = \frac{100 M_{\text{I}_2} c_{\text{DB}}^{\text{org}}}{\rho^{\text{org}}} \quad (2.47)$$

$$OI = \frac{100 M_{\text{O}} c_{\text{EG}}^{\text{org}}}{\rho^{\text{org}}} \quad (2.48)$$

onde  $c_{\text{DB}}^{\text{org}}(0)$  é a concentração inicial de insaturações do óleo de soja,  $M_{\text{I}_2}$  é a massa molar do iodo,  $M_{\text{O}}$  é a massa molar do oxigênio e  $\rho^{\text{org}}$  é a densidade da fase orgânica.

### 2.2.5 Balanço de energia

O balanço de energia para o meio reacional foi incluído no modelo, conforme equação (2.49). A dedução de tal equação se encontra no Apêndice A (FOGLER, 2016).

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_b - T) + \sum_j \left\{ \left[ \sum_q (-\Delta H_q^j) r_q^j \right] V \right\} - f(F_{HP}^{aq} M_{HP} + F_W^{aq} M_W) c_{p,HPS} (T - T_{HPS})}{\sum_j (\rho^j V^j c_p^j)} \quad (2.49)$$

onde  $T$  é a temperatura do meio reacional,  $c_p$  é o calor específico (em base mássica),  $\Delta H$  é a entalpia da reação  $q$  da fase  $j$ ,  $U$  é o coeficiente global de transferência de calor,  $A$  é a área de troca térmica,  $T_{HPS}$  é a temperatura de alimentação da solução de peróxido de hidrogênio e  $T_b$  é a temperatura do fluido de troca térmica (água), que foi considerada constante.

O coeficiente global de transferência de calor foi descrito conforme a seguinte expressão (2.50) (DE QUADROS JR., 2015):

$$U = \frac{1}{p_1 \frac{v^{1/3}}{N^{2/3}} + p_2} \quad (2.50)$$

onde  $v$  é a viscosidade cinemática aparente do sistema reacional,  $N$  é a rotação do agitador, e  $p_1$  e  $p_2$  são parâmetros que englobam propriedades físicas associadas ao meio reacional e ao material da parede do tanque, além da espessura desta parede.

### 2.2.6 Propriedades termodinâmicas

A presente seção apresenta o equacionamento para determinação de propriedades termodinâmicas associadas aos componentes do sistema reacional.

### 2.2.6.1 Densidades e volumes

A densidade (em  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) da solução aquosa de peróxido de hidrogênio (60% em massa) foi descrita pela equação (2.51) em função da temperatura (em K) com base nos dados de Easton et al. (1952).

$$\rho_{\text{HPS}} = -0,9117T + 1507,6 \quad (2.51)$$

Para a solução aquosa de ácido fórmico (85% em massa), estimou-se a densidade (em  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) através dos dados de Easton et al. (1952) e Ullmann's (2011), em função da temperatura (em K), conforme equação (2.52).

$$\rho_{\text{FAS}} = -1,1169T + 1507,8 \quad (2.52)$$

Com isso, a densidade da fase aquosa (fase dispersa), foi estimada pela equação (2.53), onde  $m$  é a massa de cada solução.

$$\rho^{\text{aq}} = \rho_{\text{d}} = \frac{m_{\text{FAS}} + m_{\text{HPS}}}{\frac{m_{\text{FAS}}}{\rho_{\text{FAS}}} + \frac{m_{\text{HPS}}}{\rho_{\text{HPS}}}} \quad (2.53)$$

A densidade da fase orgânica foi adotada como sendo igual à densidade do óleo de soja (em  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) conforme equação (2.54), que é função da temperatura (em K) (ULLMANN'S, 2011).

$$\rho^{\text{org}} = \rho_{\text{c}} = \rho_{\text{DB}} = -0,657T + 1112,9 \quad (2.54)$$

Por conseguinte, os volumes de cada fase foram calculados através das equações (2.55)-(2.56).

$$V^{\text{aq}} = \frac{m_{\text{FAS}} + m_{\text{HPS}}}{\rho^{\text{aq}}} \quad (2.55)$$

$$V^{\text{org}} = \frac{m_{\text{DB}}}{\rho^{\text{org}}} \quad (2.56)$$

### 2.2.6.2 Capacidades caloríficas

A capacidade calorífica (ou calor específico) da solução de peróxido de hidrogênio (60% em massa) foi adotada como um valor constante, com base no valor estimado a 25 °C:  $c_{p,HPS} = 3,25 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (ULLMANN'S, 2011).

Para a solução de ácido fórmico (85% em massa), a correlação obtida para o calor específico (em  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) em função da temperatura (em K) teve por base os dados de Ullmann's (2011) e Smith, Van Ness e Abbott (2005), gerando a equação (2.57).

$$c_{p,FAS} = -0,0013T + 2,0880 \quad (2.57)$$

A estimativa para o cálculo do calor específico da fase aquosa foi dada pela equação (2.58).

$$c_p^{aq} = \frac{m_{FAS}c_{p,FAS} + m_{HPS}c_{p,HPS}}{m_{FAS} + m_{HPS}} \quad (2.58)$$

Já o calor específico da fase orgânica (em  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) foi descrito pela equação (2.59) em função da temperatura (em K), conforme os dados para o óleo de soja (ULLMANN'S, 2011):

$$c_p^{org} = c_{p,DB} = 0,0029T + 1,0201 \quad (2.59)$$

### 2.2.6.3 Viscosidades

Para o cálculo da viscosidade dinâmica (em Pa·s) da fase aquosa (fase dispersa), aproximou-se tal valor pela viscosidade da água pura, cuja estimativa, em função da temperatura (em K), foi dada pela equação (2.60) através dos dados de Wu et al. (2018):

$$\mu^{aq} = \mu_d = \mu_W = 1,8588 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{54,640}{T - 273,15}\right) \quad (2.60)$$



No caso da fase orgânica (fase contínua), a viscosidade varia consideravelmente com o prosseguimento da reação, visto que a viscosidade do ESO é superior à viscosidade do óleo de soja em uma mesma temperatura. Por conta disto, estimou-se a viscosidade da fase orgânica de forma ponderada, com base na conversão das insaturações, em função das viscosidades do óleo de soja e do ESO puros, conforme equação (2.61).

$$\mu^{\text{org}} = \mu_c = \mu_{\text{DB}} + (\mu_{\text{EG}} - \mu_{\text{DB}})X \quad (2.61)$$

As viscosidades do óleo de soja e do ESO puros foram descritas, em Pa·s, em função da temperatura, em K, conforme equações (2.62) e (2.63), respectivamente. Estas expressões foram descritas com base nos dados de Esteban et al. (2012) e De Quadros Jr. (2015).

$$\mu_{\text{DB}} = 1,9099 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{764,81}{T - 162,74}\right) \quad (2.62)$$

$$\mu_{\text{EG}} = 2,4180 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1306,5}{T - 117,33}\right) \quad (2.63)$$

Já a viscosidade cinemática aparente do sistema reacional foi descrita através da equação (2.64), uma expressão empírica que leva em conta o efeito das principais variáveis sobre esta viscosidade: a temperatura absoluta, a conversão das insaturações do óleo e a rotação do agitador.

$$\nu = [p_3 + (p_4 + p_5 N)X] \exp\left(\frac{p_6}{T - 273,15}\right) \quad (2.64)$$

onde  $p_3$ ,  $p_4$ ,  $p_5$  e  $p_6$  são parâmetros ajustáveis associados à viscosidade aparente.

#### 2.2.6.4 Entalpias de reação

A entalpia da reação de formação do ácido perfórmico foi estimada através do ajuste dos dados da constante de equilíbrio desta reação, apresentados por Santacesaria et al. (2017), por meio da equação de van't Hoff. Com isto,  $\Delta H_1^{\text{aq}} = -10781 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Para as demais reações, as entalpias de reação foram estimadas com base nas entalpias de rompimento e formação de ligações nas moléculas dos respectivos reagentes e produtos. Para tanto, tomou-se por base os estudos de Blanksby e Ellison (2003) e Kerr (1966). Como resultados, foram obtidos:  $\Delta H_2^{\text{aq}} = -235478 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_1^{\text{org}} = -174723 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_2^{\text{org}} = \Delta H_3^{\text{org}} = 37710 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_4^{\text{org}} = 12570 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Salienta-se, contudo, que foi negligenciado o efeito da temperatura sobre tais entalpias, ou seja, os valores acima foram considerados constantes.

#### 2.2.7 Condições iniciais e de alimentação

Anteriormente ao início da reação, foram inseridas no reator uma massa  $m_{\text{DB}}$  de óleo de soja e uma massa  $m_{\text{FAS}}$  de solução aquosa de ácido fórmico com fração mássica  $w_{\text{FA}} = 0,85$ . Com isto, as concentrações molares iniciais das substâncias,  $c_i^j(0)$ , foram estimadas com base no índice de iodo do óleo de soja puro ( $I(0) = 129 \text{ g I}_2/(100 \text{ g})$ ) (DE QUADROS JR., 2015). Para tanto, temos as equações (2.65)-(2.67).

$$c_{\text{FA}}^{\text{aq}}(0) = \frac{w_{\text{FA}}m_{\text{FAS}}}{M_{\text{FA}}V^{\text{aq}}(0)} \quad (2.65)$$

$$c_{\text{W}}^{\text{aq}}(0) = \frac{(1 - w_{\text{FA}})m_{\text{FAS}}}{M_{\text{W}}V^{\text{aq}}(0)} \quad (2.66)$$

$$c_{\text{DB}}^{\text{org}}(0) = \frac{I(0)\rho^{\text{org}}(0)}{100M_{\text{I}_2}} \quad (2.67)$$

Ressalta-se que os valores iniciais para densidade e volume foram estimados com base na temperatura inicial do meio reacional,  $T(0)$ . Com base nos experimentos de De Quadros Jr. (2015), tal valor de temperatura era sempre muito próximo à temperatura do fluido de troca térmica.

Para as demais substâncias para as quais foram realizados balanços molares, as concentrações iniciais são nulas.

A alimentação do sistema foi composta pela solução aquosa de peróxido de hidrogênio com fração mássica  $w_{HP} = 0,60$ , de modo que sua massa,  $m_{HPS}$ , foi adicionada durante um período  $t_{HPS} = (30 \text{ a } 120) \text{ s}$ , sob vazão constante. As vazões molares de alimentação de peróxido de hidrogênio e de água foram estimadas através das expressões (2.68) e (2.69), respectivamente.

$$F_{HP}^{aq} = \frac{w_{HP}m_{HPS}}{M_{HP}t_{HPS}} \quad (2.68)$$

$$F_W^{aq} = \frac{(1 - w_{HP})m_{HPS}}{M_W t_{HPS}} \quad (2.69)$$

### 2.2.8 Resumo da modelagem

As hipóteses e considerações empregadas na modelagem para o presente trabalho estão sintetizadas nos seguintes tópicos:

- O ESO se degrada por meio de reações interfaciais com componentes da fase aquosa (ácido fórmico, ácido perfórmico, água e peróxido de hidrogênio) catalisadas por prótons  $H^+$ ;
- A reação de degradação do peróxido de hidrogênio não é relevante nas condições reacionais para este sistema;
- A transferência de massa entre as fases é relevante somente para o ácido fórmico e para o ácido perfórmico;
- O coeficiente de transferência de massa é igual para o ácido fórmico e para o ácido perfórmico;
- O filme interfacial para o sistema bifásico segue a teoria de Whitman e não apresenta acúmulo dos componentes;

- A alimentação do sistema é composta somente pela solução aquosa de peróxido de hidrogênio, por meio de uma taxa constante (variação do tipo rampa);
- As reações ocorrem de maneira homogênea dentro das fases a que se referem e na interface;
- A temperatura do fluido de troca térmica é constante;
- As entalpias das reações são valores constantes;
- A variação temporal do produto da massa pelo calor específico do sistema é descrita somente com base em termos referentes à corrente de alimentação do sistema;
- A tensão interfacial é constante, não variando com a temperatura nem com o decorrer da reação;
- A fase dispersa é a fase aquosa e a fase contínua é a fase orgânica;
- A viscosidade da fase aquosa é igual à viscosidade da água pura;
- A densidade da fase orgânica é igual à densidade do óleo de soja puro.

Valores considerados constantes para o desenvolvimento desta modelagem, que foram coletados ou estimados a partir da literatura, se encontram descritos na Tabela 2.3: a constante de equilíbrio de referência da reação de formação do ácido perfórmico, as entalpias de reação, massas molares, valores adotados nos experimentos de epoxidação de De Quadros Jr. (2015) e constantes para a estimativa dos tamanhos das gotas.

Tabela 2.3 – Parâmetros constantes utilizados na modelagem cinética, coletados da literatura.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$K_{1,r}^{aq}$ a $T_r = 70$ °C	0,95 [1]	$W_{HP}$	0,60 [4]
$\Delta H_1^{aq}$	-10781 J·mol <sup>-1</sup> [1]	$t_{HPS}$	30-120 s [4]
$\Delta H_2^{aq}$	-235478 J·mol <sup>-1</sup> [2,3]	$T_{HPS}$	298,15 K [4]
$\Delta H_1^{org}$	-174723 J·mol <sup>-1</sup> [2]	$A$	0,0201 m <sup>2</sup> [4]
$\Delta H_2^{org}$	37710 J·mol <sup>-1</sup> [2]	$m_{DB}$	250 g [4]
$\Delta H_3^{org}$	37710 J·mol <sup>-1</sup> [2]	$D_i$	0,06 m [5]
$\Delta H_4^{org}$	12570 J·mol <sup>-1</sup> [2]	$\alpha_1$	0,1422 [5]
$\Delta H_5^{org}$	12570 J·mol <sup>-1</sup> [2]	$\alpha_2$	1,1467 [5]
$M_{I_2}$	253,8 g·mol <sup>-1</sup>	$\alpha_3$	22658 [5]
$M_O$	16,0 g·mol <sup>-1</sup>	$\alpha_4$	1,7669 [5]
$M_{HP}$	34,0 g·mol <sup>-1</sup>	$\alpha_5$	-0,5731 [5]
$M_W$	18,0 g·mol <sup>-1</sup>	$\sigma$	0,02 N·m <sup>-1</sup> [5]

Fonte: [1] Santacesaria et al. (2017); [2] Kerr (1966); [3] Blanksby e Ellison (2003); [4] De Quadros Jr. (2015); [5] Wu et al. (2018).

### 2.2.9 Casos estudados

Para o desenvolvimento do modelo cinético proposto, contou-se com um total de 5846 dados experimentais do estudo de De Quadros Jr. (2015), que foram coletados em ensaios diferentes.

Os experimentos de De Quadros Jr. (2015) envolveram como reagentes: óleo de soja, solução aquosa de peróxido de hidrogênio (60% em massa) e solução aquosa de ácido fórmico (85% em massa). Para a realização da epoxidação do óleo de soja, foi utilizado um reator de vidro imerso em um banho termostático contendo água. O reator continha três furações, sendo uma destinada à inserção de um agitador mecânico, outra referente à inserção de um termopar e a última tinha a função de permitir a alimentação do peróxido de hidrogênio. No instante inicial dos experimentos, o meio reacional era composto somente por óleo de soja ( $m_{DB} = 250$  g) e a solução de ácido fórmico, de modo que a solução de peróxido de hidrogênio foi prontamente adicionada ou particionada em diferentes instantes. Ao longo dos

experimentos, registrou-se os valores de temperatura. Após 4 h de reação, água destilada foi adicionada para diluição e resfriamento do meio reacional, que foi destinado a um balão de decantação por 24 h. Após separação das fases, a fase orgânica foi aquecida a 120 °C para secagem. Por fim, a amostra orgânica resultante foi caracterizada via titulações para determinação do índice de iodo e índice oxirânico, conforme Anexo A (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2012). Estes experimentos foram codificados por Casos 01-22. Apenas no caso de um dos experimentos (Caso 17), alíquotas foram retiradas do meio reacional em instantes intermediários, de modo que o índice de iodo e o índice oxirânico puderam ser medidos ao longo do tempo.

Para medição da viscosidade aparente do meio reacional, nos experimentos codificados por Casos 23-25, a reação procedeu nos mesmos equipamentos descritos no parágrafo anterior, porém, com a inclusão de um viscosímetro capilar, com diâmetro de 3 mm, uma redução para 1,5 mm e duas marcas. Nestes experimentos, alíquotas do meio reacional eram periodicamente succionadas para medição do tempo de escoamento entre as duas marcas do capilar, que foram posteriormente convertidas nos valores de viscosidade aparente (DE QUADROS JR., 2015).

Na Tabela 2.4, encontram-se as seguintes especificações experimentais de cada caso estudado: rotação do agitador ( $N$ ), massa de solução de ácido fórmico ( $m_{FAS}$ ), massa de solução de peróxido de hidrogênio ( $m_{HPS}$ ), temperatura do fluido de troca térmica ( $T_b$ ); número de adições fracionadas da solução de peróxido de hidrogênio; número de dados experimentais coletados de temperatura ( $T$ ), de viscosidade aparente ( $v$ ), de índice de iodo ( $I$ ) e de índice oxirânico ( $O$ ).

Tabela 2.4 – Especificações experimentais dos casos estudados.

Caso	$N$ / rpm	$m_{FAS}$ / g	$m_{HPS}$ / g	$T_b$ / °C	Adições de peróxido	Número de dados coletados
01	1000	20	100	60	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
02	1000	20	100	40	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
03	1000	20	80	60	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
04	1000	20	80	40	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
05	1000	10	100	60	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
06	1000	10	100	40	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
07	1000	10	80	60	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
08	1000	10	80	40	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
09	500	20	100	60	1	$T$ (14)
10	500	20	100	40	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
11	500	20	80	60	1	$T$ (10)
12	500	20	80	40	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
13	500	10	100	60	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
14	500	10	100	40	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
15	500	10	80	60	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
16	500	10	80	40	1	$T$ (38); $II$ (1); $OI$ (1)
17	400	15	100	60	1	$T$ (891); $II$ (6); $OI$ (6)
18	400	15	100	60	2	$T$ (32)
19	400	15	100	60	3	$T$ (109)
20	400	15	100	60	5	$T$ (3888)
21	400	15	100	60	10	$T$ (40)
22	400	15	100	60	20	$T$ (236)
23	500	15	100	60	1	$v$ (18)
24	700	15	100	60	1	$v$ (18)
25	1000	15	100	60	1	$v$ (18)

Fonte: Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2020).

Os casos 01-16 são associados a um planejamento fatorial  $2^k$ , com  $k = 4$ , ou seja, com 4 fatores considerados para análise de efeito no sistema reacional: rotação do agitador ( $N$ ), massa de solução de ácido fórmico ( $m_{FAS}$ ), massa de solução de peróxido de hidrogênio ( $m_{HPS}$ ) e temperatura do banho externo ( $T_b$ ). Nos

casos 17-22, foi analisado o efeito de fracionar a massa de peróxido de hidrogênio, em adições em diferentes instantes da reação. Já os casos 23-25 focaram na coleta de dados de viscosidade aparente do sistema bifásico.

Do total de dados acessados, 626 foram utilizados na estimativa de parâmetros ajustáveis do modelo (referentes aos casos 01-08, 10, 12-16, 17 (parcialmente) e 23-25). Os dados remanescentes (referentes aos casos 09, 11, 17 (parcialmente) e 18-22) foram utilizados com o intuito de validação do modelo. A separação dos dados foi feita com o intuito de se verificar a capacidade de predição de dados de temperatura pelo modelo em experimentos que foram conduzidos com adição fracionada de peróxido de hidrogênio (casos 17-22) e em experimentos que não foram bem-sucedidos por conta de elevações bruscas na temperatura (casos 09 e 11).

### 2.2.10 Otimização e apoio computacional

A modelagem proposta incluiu um total de 21 parâmetros ajustáveis, listados a seguir:

- 14 parâmetros associados às leis de velocidade das reações, sendo 7 valores de constantes cinéticas na temperatura de referência ( $k_{q,r}^j$ ) e 7 valores de energia de ativação ( $E_q^j$ );
- 2 parâmetros associados à transferência de calor ( $p_1$  e  $p_2$ );
- 4 parâmetros associados à viscosidade cinemática aparente ( $p_3$ ,  $p_4$ ,  $p_5$  e  $p_6$ );
- 1 parâmetro associado à transferência de massa entre fases ( $\beta^{aq}$ ).

A estratégia de otimização para estimativa dos parâmetros ajustáveis listados acima contou com a minimização de três funções objetivo ( $OF$ ), descritas pelas equações (2.70)-(2.72), em que  $n$  é o número de dados experimentais e os subscritos “exp” e “mod” se referem, respectivamente, aos dados experimentais e aos correspondentes valores estimados pelo modelo.

$$OF_1 = \min_{k_{1,r}^{aq}, E_1^{aq}, k_{1,r}^{org}, E_1^{org}, \beta^{aq}, p_1, p_2} \sum_{i=1}^{n_{exp,T}} (T_{i,exp} - T_{i,mod})^2 \quad (2.70)$$



$$OF_2 = \min_{p_3, p_4, p_5, p_6} \sum_{i=1}^{n_{\text{exp},v}} (v_{i,\text{exp}} - v_{i,\text{mod}})^2 \quad (2.71)$$

$$OF_3 = \min_{\substack{k_{2,r}^{\text{aq}}, E_2^{\text{aq}}, k_{2,r}^{\text{org}}, E_2^{\text{org}}, k_{3,r}^{\text{org}}, \\ E_3^{\text{org}}, k_{4,r}^{\text{org}}, E_4^{\text{org}}, k_{5,r}^{\text{org}}, E_5^{\text{org}}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{exp},I}} \left( \frac{I_{i,\text{exp}} - I_{i,\text{mod}}}{I(0)} \right)^2 + \sum_{i=1}^{n_{\text{exp},OI}} \left( \frac{OI_{i,\text{exp}} - OI_{i,\text{mod}}}{OI_{\text{máx}}} \right)^2 \quad (2.72)$$

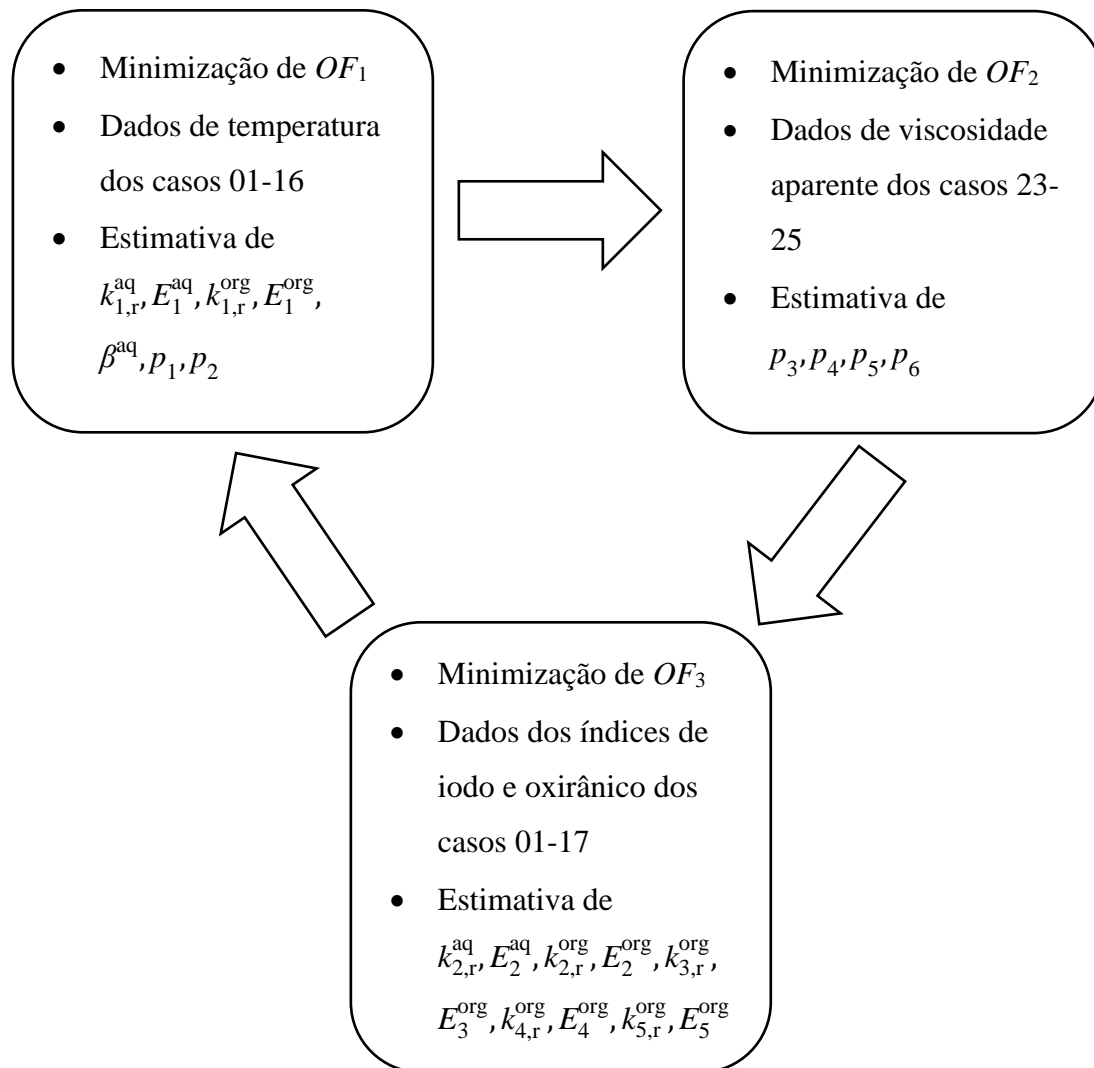
em que  $OI_{\text{máx}}$  é o máximo (teórico) valor de índice oxirânico que poderia ser atingido, caso todas as insaturações do óleo de soja fossem convertidas a grupos oxirânicos, na ausência das reações indesejadas de abertura do anel. Tal valor pôde ser estimado com base na equação (2.73).

$$OI_{\text{máx}} = \frac{100I(0)(M_O/M_{I_2})}{100 + I(0)(M_O/M_{I_2})} \quad (2.73)$$

Conforme equação (2.73), partindo-se de um índice de iodo inicial de 129 g I<sub>2</sub>/100 g, estima-se que o índice oxirânico máximo seja de 7,52%.

Os parâmetros ajustáveis foram distribuídos como argumentos das funções objetivo sobre as quais exerciam um impacto mais considerável. Contudo, ressalta-se que as três funções objetivo foram trabalhadas de forma interdependente, de modo que todos os parâmetros acabaram impactando direta ou indiretamente nas mesmas. Por exemplo, os parâmetros  $p_3$ ,  $p_4$ ,  $p_5$  e  $p_6$  foram agrupados na função objetivo  $OF_2$  por conta de seu maior impacto sobre a viscosidade aparente. Porém, a viscosidade aparente tem influência sobre os valores de temperatura,  $I$  e  $OI$ . Portanto, os parâmetros mencionados apresentam, indiretamente, influência sobre  $OF_1$  e  $OF_3$  também. A Figura 2.7 resume, de forma esquemática, a estratégia de otimização adotada.

Figura 2.7 – Estratégia de otimização para estimativa dos parâmetros ajustáveis do modelo cinético.



Fonte: Autor “adaptado de” Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2020).

As restrições associadas a esse conjunto de funções objetivo consistem em um sistema de equações algébricas e diferenciais associadas ao modelo desenvolvido. Para resolução do problema de otimização com tais restrições, utilizou-se como apoio computacional o *software* Matlab (versão R2015a), com base no comando *lsqnonlin*.

Para inicialização do algoritmo de otimização, as estimativas iniciais adotadas para os parâmetros derivaram de valores reportados na literatura. A exceção foram os parâmetros  $p_3$ ,  $p_4$ ,  $p_5$  e  $p_6$ , cuja estimativa inicial foi decorrente de ajustes simplificados da equação (2.64) aos dados experimentais de viscosidade aparente.

Como foram realizadas sucessivas otimizações, conforme esquematizado na Figura 2.7, o critério de parada adotado derivou da não-variação dos parâmetros no terceiro algarismo significativo. Para os parâmetros estimados, determinou-se os respectivos intervalos para 95% de confiança, conforme procedimento detalhado por DeGroot e Schervish (2012).

Após a otimização dos parâmetros ajustáveis, os resultados do modelo proposto foram comparados graficamente com os dados experimentais selecionados para tanto. Posteriormente, foi testada a capacidade de predição do modelo, comparativamente aos dados experimentais remanescentes, que não foram utilizados na estimativa dos parâmetros ajustáveis. O teste posterior foi realizado como uma proposta de validação do modelo desenvolvido.

### 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os 21 valores otimizados dos parâmetros ajustáveis foram dispostos na Tabela 2.5, acoplados a seus respectivos intervalos com 95% de confiança. Conforme previamente mencionado no tópico de Revisão Bibliográfica, a comparação dos valores obtidos com a literatura é dificultada, devido a diferentes condições reacionais que levam a uma ampla faixa de valores reportados. Contudo, notam-se concordâncias com alguns estudos.

Para a reação de síntese do ácido perfórmico, a constante cinética a 70 °C ( $5,49 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) concorda, em ordem de grandeza, com os valores de  $1,69 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $1,09 \times 10^{-2} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , estimados na mesma temperatura com base nos estudos de Wu et al. (2016) e Santacesaria et al. (2011b). Já a energia de ativação desta reação, que resultou no valor de  $5,09 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , concorda com os estudos da literatura, cujos valores se encontram na faixa de  $4,35 \times 10^4$  a  $4,77 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  (DI SERIO et al., 2017; SANTACESARIA et al., 2011b; WU et al., 2016, 2018).

Para a reação de epoxidação, a constante cinética a 70 °C, cujo valor aqui apresentado foi  $7,30 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , resultou na mesma ordem de grandeza dos valores  $3,33 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $1,02 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $4,04 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , estimados na mesma temperatura através dos respectivos estudos de Santacesaria et al. (2011b), Di Serio et al. (2017) e Wu et al. (2018). Já a energia de ativação ( $3,80 \times 10^4$

J·mol<sup>-1</sup>) foi consideravelmente próxima aos valores reportados de  $4,10 \times 10^4$  J·mol<sup>-1</sup> (WU et al., 2016) e  $4,03 \times 10^4$  J·mol<sup>-1</sup> (DI SERIO et al., 2017).

No caso da constante cinética da reação de degradação do ácido perfórmico, a comparação foi mais limitada, visto que a literatura fornece valores com diferentes unidades. Porém, o valor reportado aqui de  $2,00 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup> concorda em ordem de grandeza com o valor de  $5,90 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup> (WU et al., 2016). Já a energia de ativação atingida aqui ( $9,75 \times 10^4$  J·mol<sup>-1</sup>) destoou da faixa de valores reportados entre  $2,00 \times 10^4$  J·mol<sup>-1</sup> (ZHENG et al., 2016) e  $7,77 \times 10^4$  J·mol<sup>-1</sup> (DI SERIO et al., 2017). Porém, acredita-se que este valor mais elevado de energia de ativação tenha um maior significado físico, visto que esta reação gera gases, que são gerados de forma mais expressiva em maiores temperaturas, conforme relatos experimentais (DE QUADROS JR., 2015; OLIVIERI; DE QUADROS JR.; GIUDICI, 2020).

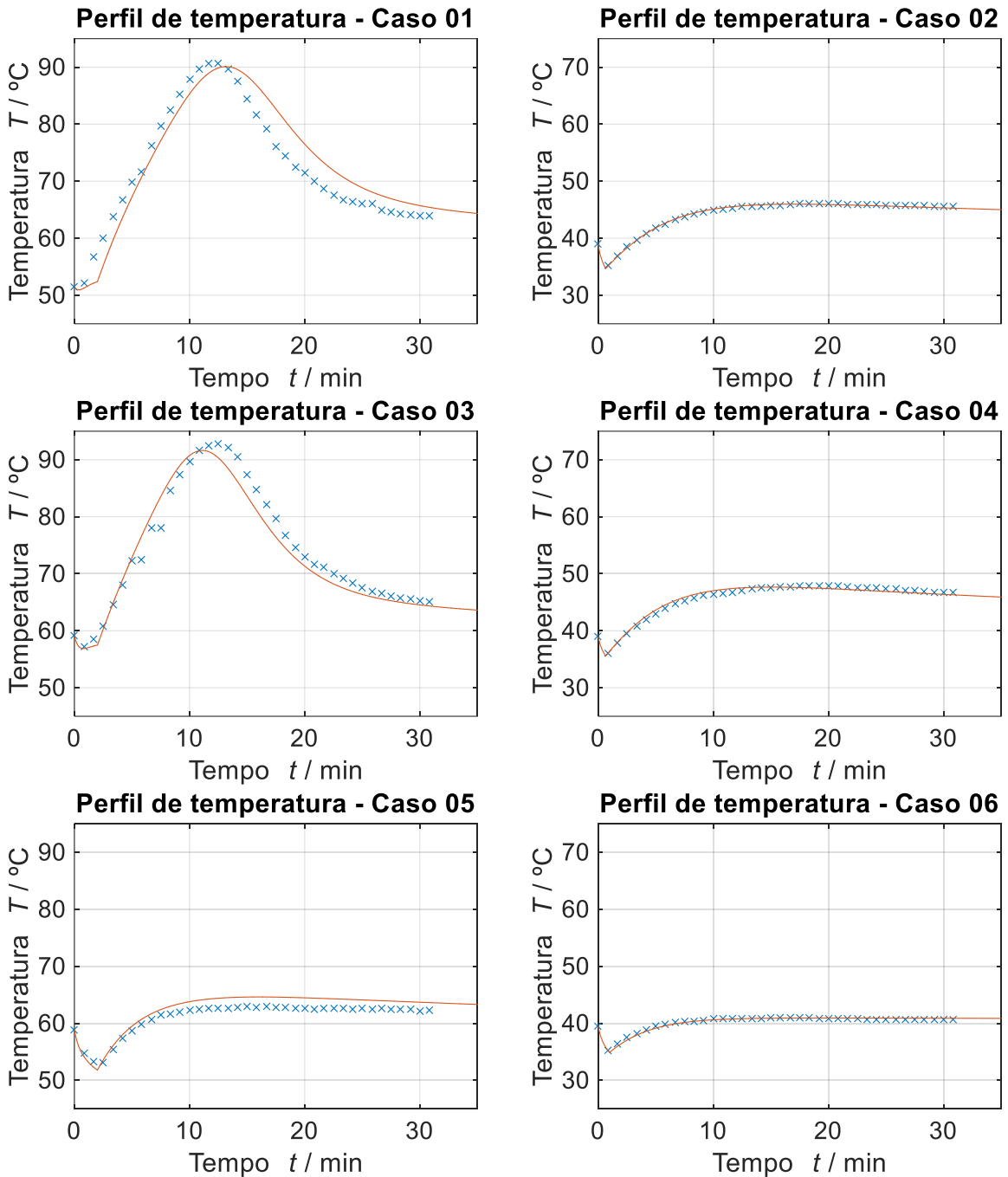
Para as reações de decomposição do grupo oxirânico do ESO, novamente, houve uma dificuldade de comparação com os dados da literatura, visto que as leis de velocidade destas reações podem ser expressas através de diferentes formulações. Por exemplo, há estudos que consideraram a etapa de protonação do átomo de oxigênio do grupo oxirânico como sendo a etapa limitante da reação, sendo agrupados os efeitos de todos os nucleófilos em uma única lei de velocidade (CASSON MORENO et al., 2017; SANTACESARIA et al., 2011b, 2012; WU et al., 2016). Outros trabalhos incluíram o efeito de diferentes nucleófilos em leis de velocidade individuais, porém, sem a inclusão do efeito da área interfacial (DI SERIO et al., 2017; WU et al., 2018; ZHENG et al., 2016). Contudo, os resultados do presente estudo levaram a um decaimento na ordem de grandeza das constantes cinéticas destas reações, conforme a seguinte ordem:  $k_{3,r}^{org} > k_{2,r}^{org} > k_{5,r}^{org} \approx k_{4,r}^{org}$ . Esta tendência também pôde ser observada nos resultados obtidos por Zheng et al. (2016) e Wu et al. (2018), além de concordar com as observações experimentais de Campanella e Baltanás (2005c, 2005a) e Cai et al. (2018).

Tabela 2.5 – Parâmetros ajustáveis do modelo cinético.

Parâmetro	Reação	Valor	Unidade
$k_{1,r}^{aq}$ a $T_r = 70$ °C	Síntese do PFA	$(5,49 \pm 0,10) \times 10^{-3}$	$L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$
$k_{2,r}^{aq}$ a $T_r = 70$ °C	Degradação do PFA	$(2,00 \pm 0,04) \times 10^{-4}$	$s^{-1}$
$k_{1,r}^{org}$ a $T_r = 70$ °C	Epoxidação	$(7,30 \pm 0,48) \times 10^{-2}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{2,r}^{org}$ a $T_r = 70$ °C	Degradação do ESO pelo ácido fórmico	$(3,43 \pm 0,04) \times 10^{-8}$	$L^2 \cdot m \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$
$k_{3,r}^{org}$ a $T_r = 70$ °C	Degradação do ESO pelo ácido perfórmico	$(2,90 \pm 0,03) \times 10^{-7}$	$L^2 \cdot m \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$
$k_{4,r}^{org}$ a $T_r = 70$ °C	Degradação do ESO pela água	$(1,43 \pm 0,06) \times 10^{-9}$	$L^2 \cdot m \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$
$k_{5,r}^{org}$ a $T_r = 70$ °C	Degradação do ESO pelo peróxido de hidrogênio	$(4,78 \pm 0,01) \times 10^{-9}$	$L^2 \cdot m \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$
$E_1^{aq}$	Síntese do PFA	$(5,09 \pm 0,11) \times 10^4$	$J \cdot mol^{-1}$
$E_2^{aq}$	Degradação do PFA	$(9,75 \pm 0,06) \times 10^4$	$J \cdot mol^{-1}$
$E_1^{org}$	Epoxidação	$(3,80 \pm 0,39) \times 10^4$	$J \cdot mol^{-1}$
$E_2^{org}$	Degradação do ESO pelo ácido fórmico	$(4,75 \pm 0,04) \times 10^4$	$J \cdot mol^{-1}$
$E_3^{org}$	Degradação do ESO pelo ácido perfórmico	$(9,54 \pm 0,04) \times 10^4$	$J \cdot mol^{-1}$
$E_4^{org}$	Degradação do ESO pela água	$(5,85 \pm 0,04) \times 10^4$	$J \cdot mol^{-1}$
$E_5^{org}$	Degradação do ESO pelo peróxido de hidrogênio	$(2,87 \pm 0,05) \times 10^4$	$J \cdot mol^{-1}$
$\beta^{aq}$		$(5,30 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	$m \cdot s^{-1}$
$\rho_1$		$(8,01 \pm 0,12) \times 10^{-2}$	$s^{8/3} \cdot K \cdot m^{-2/3} \cdot kg^{-1}$
$\rho_2$		$(3,21 \pm 0,10) \times 10^{-3}$	$s^3 \cdot K \cdot kg^{-1}$
$\rho_3$		$(1,45 \pm 0,06) \times 10^{-6}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
$\rho_4$		$(4,18 \pm 0,69) \times 10^{-6}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
$\rho_5$		$(6,53 \pm 0,45) \times 10^{-8}$	$m^2$
$\rho_6$		$(1,70 \pm 0,06) \times 10^2$	K

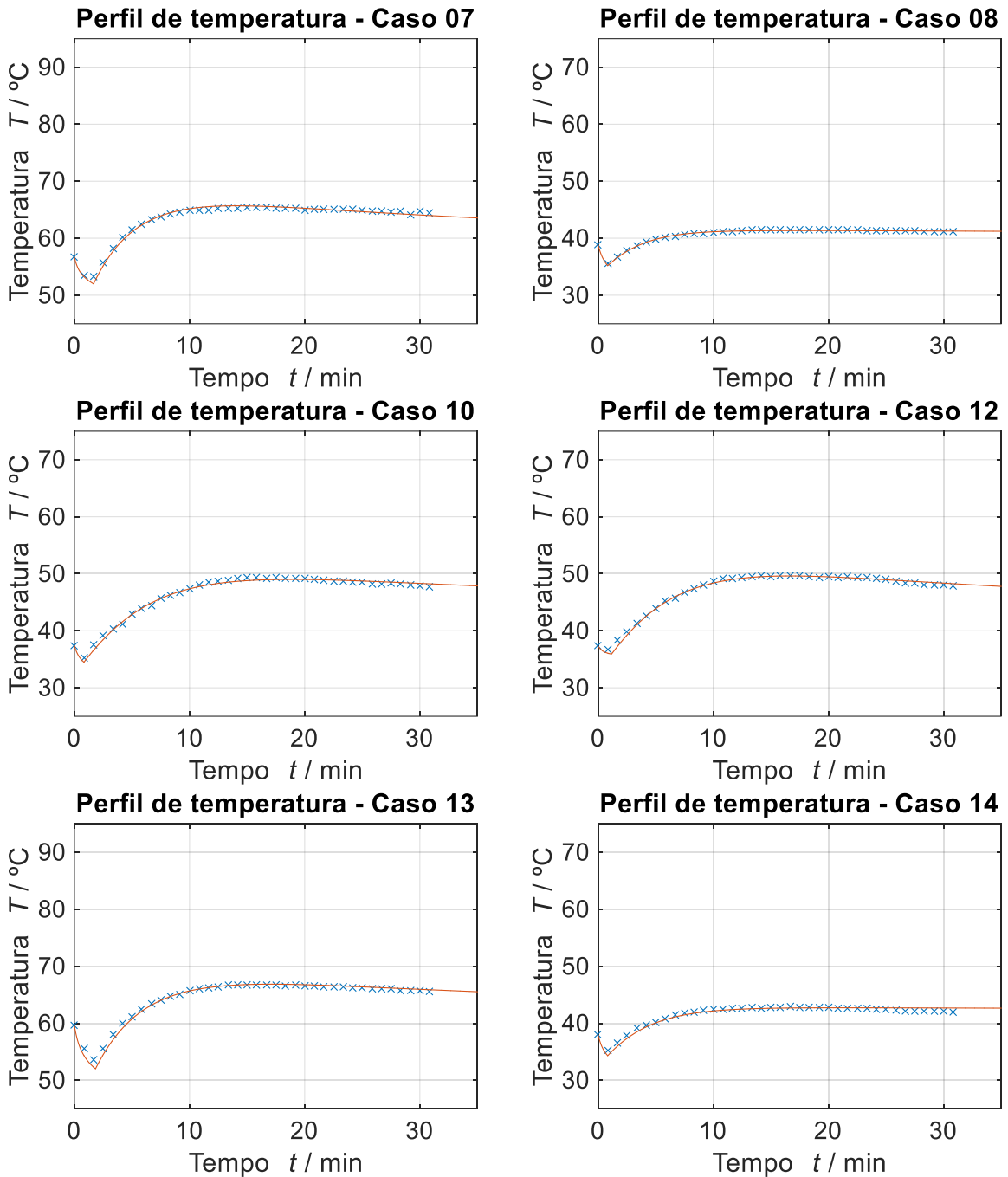
Fonte: Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2020).

Figura 2.8 – Perfis de temperatura em função do tempo para os Casos 01-06, utilizados na estimativa dos parâmetros ajustáveis: (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético.



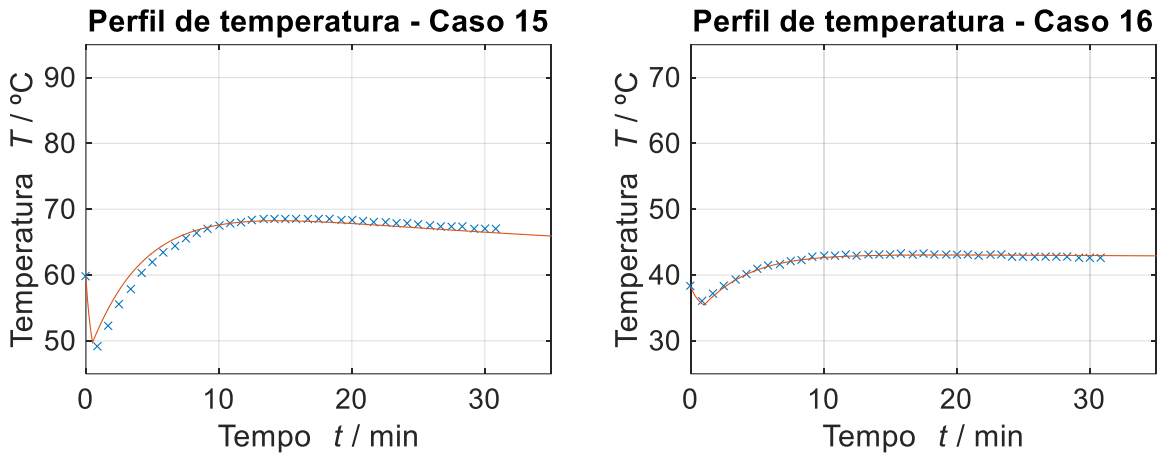
Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2020).

Figura 2.9 – Perfis de temperatura em função do tempo para os Casos 07-14, utilizados na estimativa dos parâmetros ajustáveis: (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético.



Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2020).

Figura 2.10 – Perfis de temperatura em função do tempo para os Casos 15-16, utilizados na estimativa dos parâmetros ajustáveis: (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético.



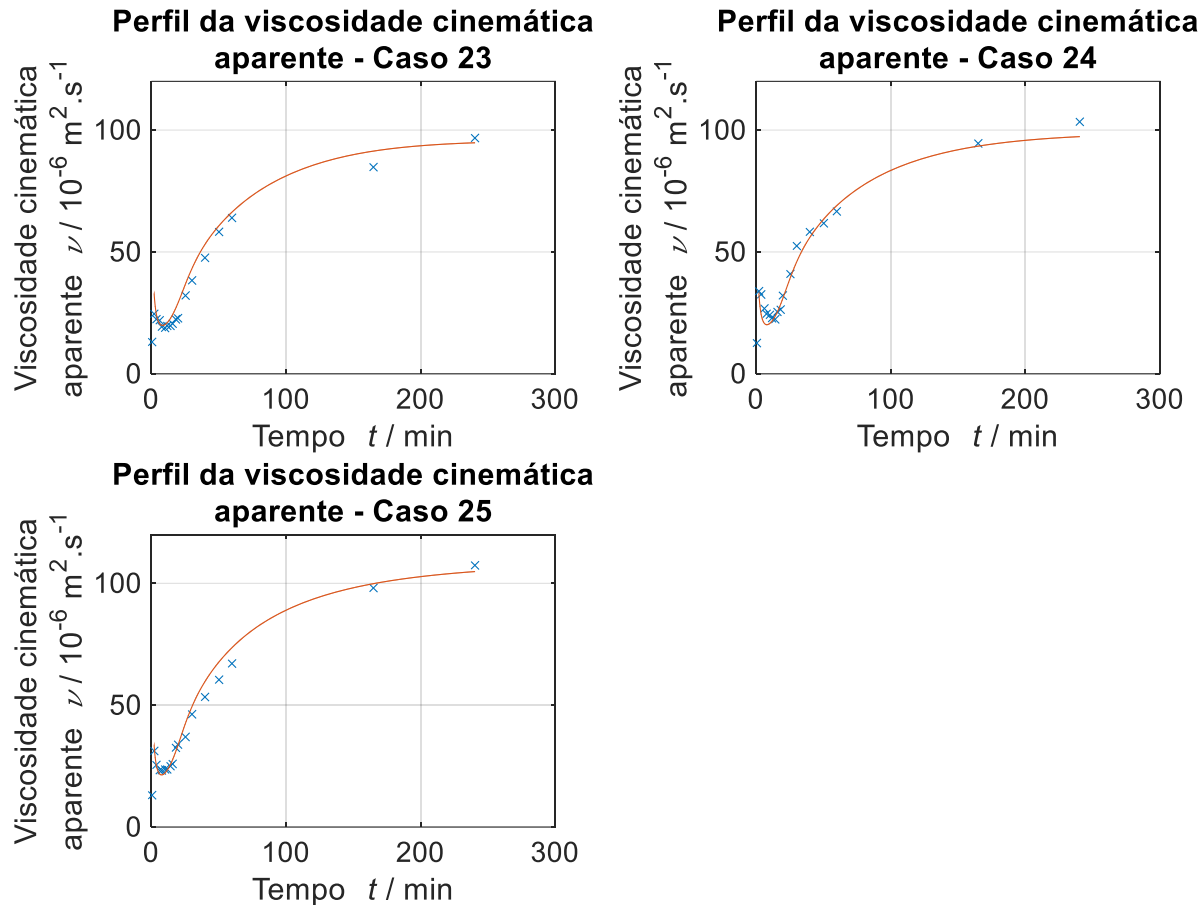
Fonte: Autor “adaptado de” Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2020).

Conforme mencionado anteriormente, os dados experimentais de temperatura correspondentes aos Casos 01-16 (com exceção dos Casos 09 e 11) foram utilizados na estimativa dos parâmetros ajustáveis. Da Figura 2.8 à Figura 2.10, têm-se expressa graficamente a comparação entre os dados experimentais e as curvas ajustadas pelo modelo cinético. Visualmente, nota-se que o modelo cinético proposto é capaz de representar a tendência observada pelos dados experimentais, inclusive durante os instantes iniciais, referentes à adição da solução de peróxido de hidrogênio. A partir destes resultados, determinou-se um desvio-padrão de 1,43 °C entre os dados preditos pelo modelo e os valores experimentais.

Os dados experimentais de viscosidade cinemática aparente do sistema bifásico dos Casos 23-25 também foram considerados na estimativa dos parâmetros ajustáveis. A comparação entre os dados experimentais e o resultado do ajuste pelo modelo cinético pode ser verificada pela Figura 2.11. Notam-se tendências semelhantes entre os perfis apresentados pelos experimentos e pelo modelo. Estes resultados sugerem, portanto, que foi bem-sucedida a inclusão dos efeitos da temperatura, da conversão de insaturações e da rotação do agitador sobre a estimativa da viscosidade aparente. O desvio-padrão entre os dados experimentais e os valores determinados pelo modelo para esta propriedade foi  $3,98 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .



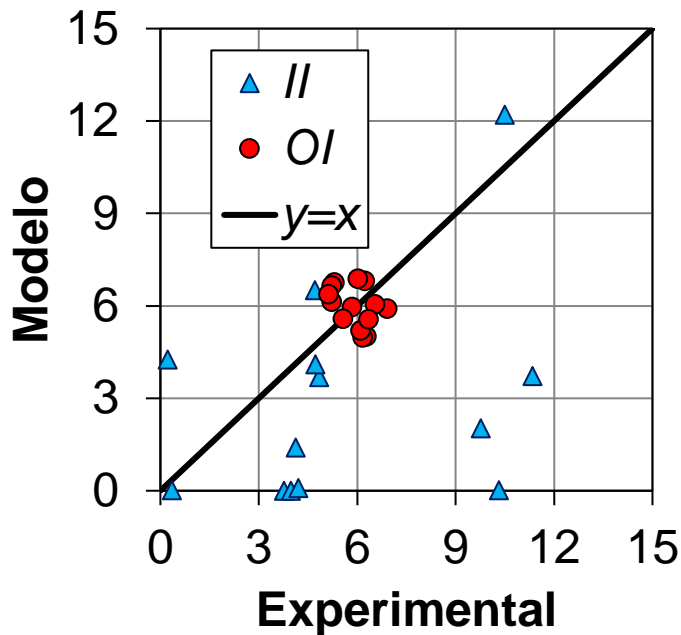
Figura 2.11 – Perfis de viscosidade cinemática aparente em função do tempo para os Casos 23-25, utilizados na estimativa dos parâmetros ajustáveis: (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético.



Fonte: Autor “adaptado de” Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2020).

No caso dos índices de iodo e oxirânico, a comparação para os dados dos Casos 01-16 (com exceção dos Casos 09 e 11) foi dada através de um gráfico de paridade, conforme Figura 2.12. Aparentemente, nota-se uma considerável discrepância entre os valores apresentados neste gráfico. Um ponto importante a ser considerado está associado ao índice de iodo. Este valor ao final da reação é um valor que decai de 129 g I<sub>2</sub>/(100 g) (referente ao óleo de soja puro). O maior valor final desta propriedade obtido experimentalmente foi 11,34 g I<sub>2</sub>/(100 g) (Caso 15), indicando que a conversão das insaturações corresponde a um valor superior a 90% para todos os casos mencionados na Figura 2.12, que são valores também atingidos pelo modelo. Portanto, do ponto de vista com base na conversão, a discrepância entre os valores de índice de iodo não tem um impacto tão significativo quanto pode aparentar pelo gráfico de paridade.

Figura 2.12 – Gráfico de paridade entre os valores experimentais e preditos pelo modelo para os índices de iodo e oxirânico (Casos 01-08, 10 e 12-16).

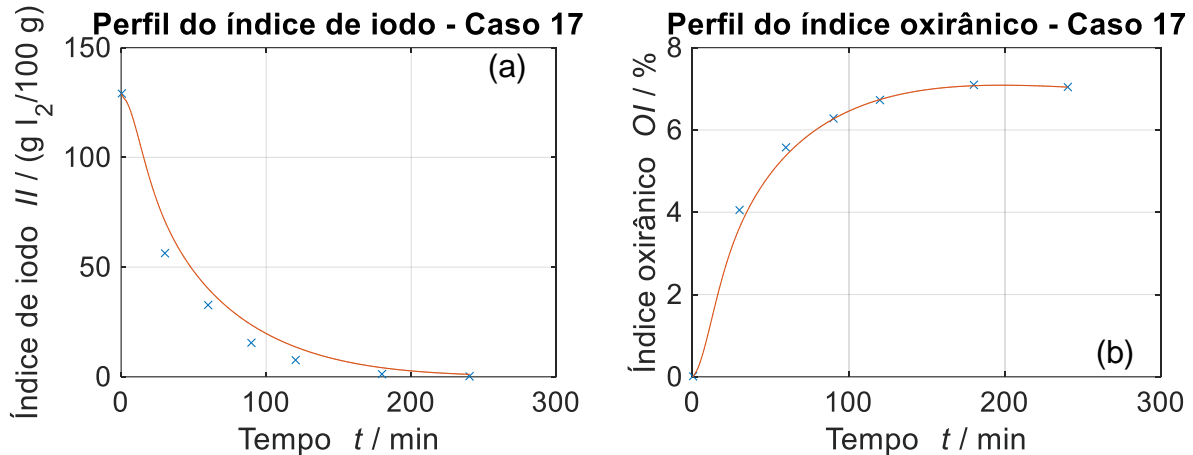


Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2020).

Em contrapartida, os perfis para os índices de iodo e oxirânico foram apresentados na Figura 2.13. Diferentemente das discrepâncias observadas na Figura 2.12, nota-se que o modelo cinético foi capaz de descrever bem a tendência dos dados experimentais para estas propriedades para o Caso 17. Para tanto, De Quadros Jr. (2015) mencionou que alíquotas do meio reacional foram coletadas em instantes especificados e imediatamente resfriadas com água resfriada para garantir a interrupção da reação antes das medições de índice de iodo e índice oxirânico. Portanto, acredita-se que a adoção deste procedimento experimental tenha contribuído para a concordância da predição do modelo com os valores experimentais.

Considerando-se todos os valores de índice de iodo e índice oxirânico utilizados na estimativa dos parâmetros ajustáveis, determinou-se os respectivos valores de desvio-padrão entre os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais: 6,69 g  $I_2$ /(100 g) e 0,92%.

Figura 2.13 – Perfis de propriedades em função do tempo para o Caso 17: (a), índice de iodo; (b), índice oxirânico; (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético.



Fonte: Autor “adaptado de” Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2020).

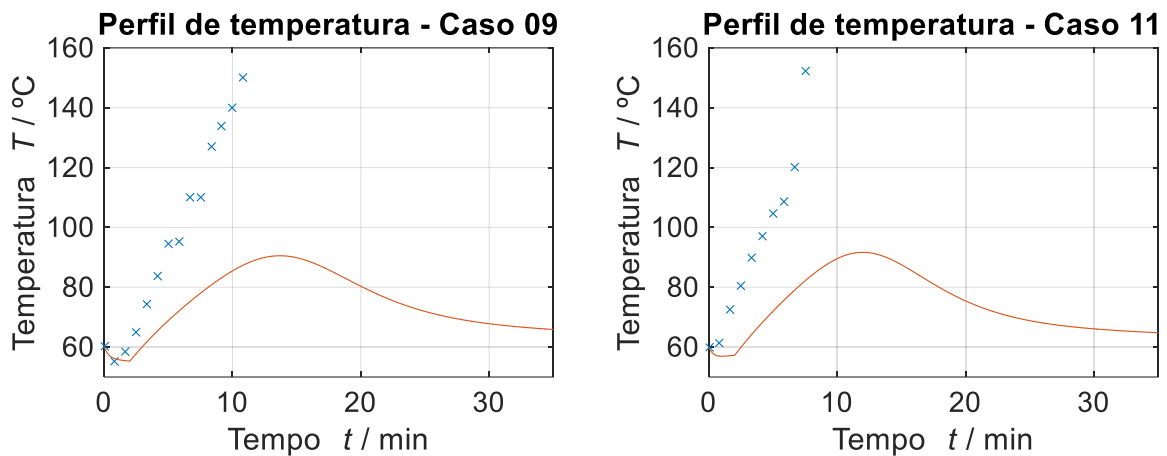
Os dados experimentais de temperatura remanescentes (Casos 09, 11 e 17-22) foram utilizados como um método de validação do modelo cinético proposto. A comparação dos perfis obtidos experimentalmente com os perfis preditos pelo modelo está descrita na Figura 2.14 e Figura 2.15.

Nos Casos 09 e 11, De Quadros Jr. (2015) mencionou que ocorreu o chamado *thermal runaway*, ou seja, perda de controle térmico do sistema, já que a troca térmica não foi suficiente para reter a taxa de calor liberada pelas reações exotérmicas dadas as condições reacionais destes casos. Isto levou à liberação de gases, que se projetaram para fora do reator, após o rápido aumento de temperatura, impossibilitando a medição de demais propriedades, como os índices de iodo e oxirânico. Esta observação experimental leva a crer que a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio ocorreu de forma considerável nestes casos. Como o modelo cinético proposto no presente trabalho não levou em conta os efeitos de tal reação, era esperada, portanto, uma discrepância entre a predição do modelo e os dados experimentais para estes casos, conforme aponta a Figura 2.14.

Porém, considerando-se os Casos 17-22, nota-se que o modelo é capaz de prever de forma considerável a tendência apresentada pelos dados experimentais de temperatura. Nestes casos, De Quadros Jr. (2015) avaliou o efeito sobre a temperatura ao se subdividir a alimentação de peróxido de hidrogênio em

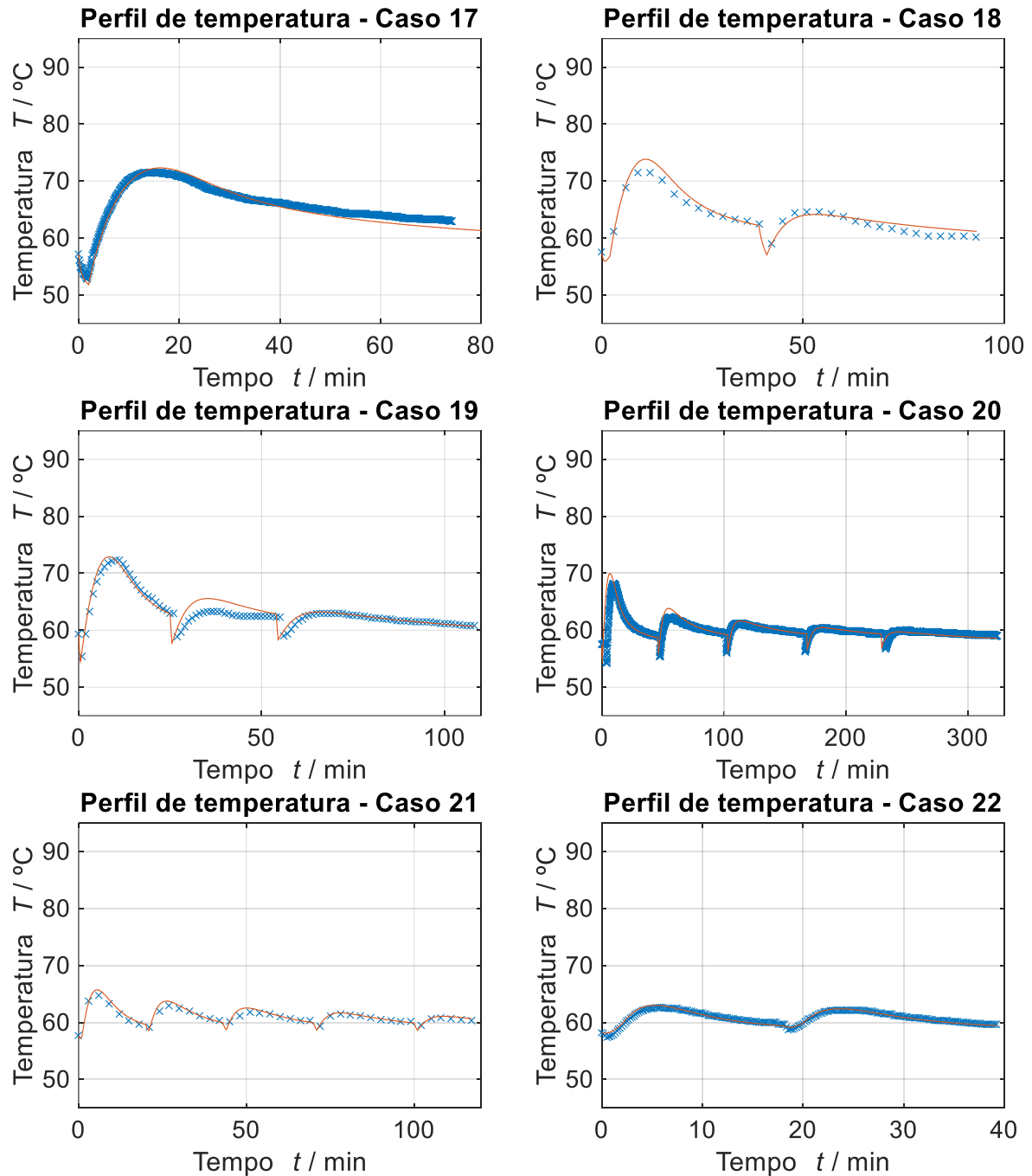
determinado número de adições. O modelo consegue descrever estes dados, inclusive nos instantes associados à adição de peróxido de hidrogênio, nos quais a temperatura tende a decrescer. Considerando-se somente os Casos 17-22, obteve-se um desvio-padrão de 1,20 °C, associado à comparação dos resultados preditos pelo modelo e os valores experimentais.

Figura 2.14 – Perfis de temperatura em função do tempo para os Casos 09-11, utilizados na validação do modelo: (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético.



Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2020).

Figura 2.15 – Perfis de temperatura em função do tempo para os Casos 17-22, utilizados na validação do modelo: (x), valores experimentais; (—), valores preditos pelo modelo cinético.



Fonte: Autor “adaptado de” Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2020).

Por fim, cabe mencionar que, para os testes analisados, o coeficiente global de transferência de calor resultou em valores dentro da faixa de 219,06 a 282,57  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ , enquanto a área interfacial volumétrica variou de 17098 a 62611  $\text{m}^{-1}$ . Em particular, estas faixas de valores consideravelmente amplas demonstram a

importância de incluir correlações para a estimativa destas variáveis no modelo proposto.

## 2.4 CONCLUSÃO

O presente Capítulo 2 focou no desenvolvimento de um modelo cinético para o sistema reacional de epoxidação do óleo de soja, que foi ajustado a dados experimentais de temperatura, viscosidade aparente, índice de iodo e índice oxirânico do estudo de De Quadros Jr. (2015). O modelo proposto englobou as equações cinéticas das reações constituintes, relações de equilíbrio químico e de fases, efeitos de transferência de massa e calor, descrição da estimativa do tamanho das gotas e, como contribuição principal do presente trabalho, a inclusão dos efeitos da viscosidade aparente do meio reacional. O modelo contou com 21 parâmetros ajustáveis, que foram estimados a partir do ajuste aos dados experimentais supramencionados, levando a resultados com desvios e tendências satisfatórios. Ademais, o modelo também foi capaz de prever a tendência de demais dados de temperatura não utilizados para o ajuste. Com a validação do modelo proposto, sua versatilidade proporcionou simulações do sistema reacional em diferentes condições, como será apresentado no Capítulo 3.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 6. ed. Urbana: AOCS Press, 2012.

BHALERAO, M. S.; KULKARNI, V. M.; PATWARDHAN, A. V. Ultrasound-assisted chemoenzymatic epoxidation of soybean oil by using lipase as biocatalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 912–920, 2018.

BLANKSBY, S. J.; ELLISON, G. B. Bond dissociation energies of organic molecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 36, n. 4, p. 255–263, 2003.

CAI, X. et al. Influence of ring-opening reactions on the kinetics of cottonseed oil epoxidation. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 50, n. 10, p. 726–741, 2018.

CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems: I. Hydrolysis and attack by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Latin American Applied Research**, v. 35, n. 3, p. 205–210, 2005a.

CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized

vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 208–214, 2005b.

CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems: II. Reactivity with solvated acetic and peracetic acids. **Latin American Applied Research**, v. 35, p. 211–216, 2005c.

CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid heterogeneous reaction systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 3, p. 141–152, 2006.

CAMPANELLA, A.; FONTANINI, C.; BALTANÁS, M. A. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 3, p. 466–475, 2008.

CASSON MORENO, V. et al. Thermal risk in semi-batch reactors: The epoxidation of soybean oil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 529–537, 2017.

CHEN, C. et al. Heterogeneous and non-acid process for production of epoxidized soybean oil from soybean oil using hydrogen peroxide as clean oxidant over TS-1 catalyts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 276, p. 89–97, 2019.

CHOU, T. C.; CHANG, J. Y. Acetic Acid as an Oxygen Carrier Between Two Phases for Epoxidation of Oleic Acid. **Chemical Engineering Communications**, v. 41, n. 1–6, p. 253–266, 1986.

CORMA CANOS, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2411–2502, 2007.

DE FILIPPIS, P.; SCARSELLA, M.; VERDONE, N. Peroxyformic acid formation: A kinetic study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 3, p. 1372–1383, 2009.

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

DE QUADROS JR., J. V.; GIUDICI, R. Epoxidation of soybean oil at maximum heat removal and single addition of all reactants. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 100, p. 87–93, 2016.

DEGROOT, M. H.; SCHERVISH, M. J. **Probability and Statistics**. 4th. ed. Boston: Pearson Education, Inc., 2012.

DI SERIO, M. et al. Liquid-Liquid-Solid Model for the Epoxidation of Soybean Oil Catalyzed by Amberlyst-16. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 45, p. 12963–12971, 2017.

EASTON, M. F.; MITCHELL, A. G.; WYNNE-JONES, W. F. K. The behaviour of mixtures of hydrogen peroxide and water: Part 1. - Determination of the densities of mixtures of hydrogen peroxide and water. **Transactions of the Faraday Society**, v. 48, p. 796–801, Jan. 1952.

ESTEBAN, B. et al. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 42, p. 164–171, Jul. 2012.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2016.

GREENSPAN, F. P. **Peracid epoxidation of fatty acid esters**. United States, 1957. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US2810733A/en?inventor=Frank+P+Greenspan>>

GREENSPAN, F. P.; GALL, R. J. **In situ epoxidation of oleic acid using formic acid**. United States, 1956. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US2774774A/en>>. Acesso em: 7 abr. 2020

GUO, Y. et al. Hydrolysis of epoxidized soybean oil in the presence of phosphoric acid. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 10, p. 929–935, 2007.

KERR, J. A. Bond dissociation energies by kinetic methods. **Chemical Reviews**, v. 66, n. 5, p. 465–500, 1966.

KHAKPAY, A.; ABOLGHASEMI, H.; SALIMI-KHORSHIDI, A. The effects of a surfactant on mean drop size in a mixer-settler extractor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 6, p. 1105–1111, 2009.

KIM, M. H. et al. Temperature dependence of dissociation constants for formic acid and 2,6-dinitrophenol in aqueous solutions up to 175°C. **Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions**, v. 92, n. 24, p. 4951–4956, Dez. 1996.

MAIA, D. L. H.; FERNANDES, F. A. N. Influence of carboxylic acid in the production of epoxidized soybean oil by conventional and ultrasound-assisted methods. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 12, p. 5861–5868, Dez. 2022.

NIEDERHAUSER, W. D.; KOROLY, J. E. **Process for the epoxidation of esters of oleic and linoleic acids**. United States, 1948. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US2485160A/en>>. Acesso em: 30 jan. 2023.

OLIVIERI, G. V.; DE QUADROS JR., J. V.; GIUDICI, R. Epoxidation Reaction of Soybean Oil: Experimental Study and Comprehensive Kinetic Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 42, p. 18808–18823, 21 out. 2020.

RANGARAJAN, B. et al. Kinetic parameters of a two-phase model for in situ epoxidation of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 10, p. 1161–1169, 1995.

SANTACESARIA, E. et al. A new simple microchannel device to test process intensification. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 5, p. 2569–2575, 2011a.

SANTACESARIA, E. et al. A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a fed-batch reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 198–209, 2011b.

SANTACESARIA, E. et al. Biphasic model describing soybean oil epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in continuous reactors. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 26, p. 8760–8767, 2012.

SANTACESARIA, E. et al. Kinetics of Performic Acid Synthesis and Decomposition. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 45, p. 12940–12952,



2017.

SEPULVEDA, J.; TEIXEIRA, S.; SCHUCHARDT, U. Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 318, p. 213–217, 2007.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 7 ed. Boston: McGraw-Hill, 2005.

SWERN, D.; FINDLEY, T. W.; PHIA, P. **Epoxidized oils**. United States, 1945. Disponível em: < <https://patents.google.com/patent/US2569502A/en>>. Acesso em 30 jan. 2023.

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

VANOYE, L. et al. Epoxidation of methyl oleate with molecular oxygen: Implementation of Mukaiyama reaction in flow. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, n. 5, p. 1600281, Mai. 2017.

VIANELLO, C. et al. Study of Soybean Oil Epoxidation: Effects of Sulfuric Acid and the Mixing Program. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 34, p. 11517–11525, 2018.

WHITMAN, W. G. Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption. **Chemical and Metallurgical Engineering**, v. 29, n. 3, p. 146, 1923.

WU, Z. et al. Mass transfer and reaction kinetics of soybean oil epoxidation in a formic acid-autocatalyzed reaction system. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 8, p. 1576–1582, 2016.

WU, Z. et al. Macroscopic kinetics modelling of liquid–liquid reaction system: Epoxidation of fatty acid methyl esters. **Industrial Crops and Products**, v. 122, p. 266–276, 2018.

ZHENG, J. L. et al. Kinetic modeling strategy for an exothermic multiphase reactor system: Application to vegetable oils epoxidation using Prileschajew method. **AIChE Journal**, v. 62, n. 3, p. 726–741, Mar. 2016.

## 3 SIMULAÇÕES DA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EM REATORES CONTÍNUOS<sup>2</sup>

O presente Capítulo mostra uma introdução, a metodologia, os resultados e a conclusão associados aos objetos de estudo de simulação da epoxidação do óleo de soja em reatores contínuos.

### 3.1 INTRODUÇÃO

A seção introdutória apresenta um contexto a respeito de operação contínua de reatores químicos e de Intensificação de Processos.

#### 3.1.1 Operação contínua de reatores

Hill e Root (2014) apresentam, de forma didática, as vantagens de se converter uma reação conduzida em batelada (descontínua) em uma operação contínua: beneficiamento do controle de qualidade do produto, facilidade no controle de processo automático e estabilidade da operação, e redução nos custos de operação por unidade de produto. O último ponto é corroborado pelo fato de uma operação descontínua requerer tempo para carga, descarga e limpeza entre cada batelada. Desta forma, a condução de uma reação em modo contínuo se mostra vantajosa quando há uma demanda grande de produção.

A revisão de Muobom et al. (2020) apresenta a tendência global de crescimento no uso de bioplastificantes: em 2016, a produção foi de 887,3 kt, com estimativa de aumento para 1900 kt em 2025. É esperado um crescimento na receita associada ao mercado de bioplastificantes de USD 1124,3 para USD 2683,7 no mesmo período.

Dentro da classe de compostos mencionada, encontra-se o ESO como um dos mais utilizados bioplastificantes. Conforme discutido em seções anteriores, a atual produção industrial de ESO é realizada em configuração batelada ou semi-batelada. Por conta do aumento de demanda por bioplastificantes, associada à

---

<sup>2</sup> O conteúdo do presente capítulo foi publicado no artigo científico “*Evaluation of Potential Designs for a Continuous Epoxidation Reactor*” – autoria de Olivieri, G. V., De Quadros Jr., J. V. e Giudici, R. – periódico *Industrial & Engineering Chemistry Research* – volume 60, páginas 14099-14112, 2021.

tendência de substituição de ftalatos, se torna relevante a análise da produção de ESO através de uma operação contínua. No caso da presente tese, serão avaliados reatores tubulares convencionais e milirreatores para condução do sistema reacional de epoxidação do óleo de soja.

### 3.1.2 Intensificação de processos – Microrreatores e milirreatores

Stankiewicz e Moulijn (2003) definem Intensificação de Processos (*Process Intensification*, ou PI) como novos equipamentos, técnicas e métodos de desenvolvimento de processos que, em comparação aos convencionais, proporcionam melhoras significativas em processos (bio)químicos. Sendo assim, PI visa, dentre diversos fatores, à redução das dimensões de equipamentos, à minimização de custos, ao aumento de segurança em processos e ao desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis. Em série a isso, PI pode impactar positivamente no sucesso de uma empresa, através de sua imagem. Reay, Ramshaw e Harvey (2013), por sua vez, mencionam que esta intensificação é comumente relacionada ao aumento de produtividade de tais processos. Essas referências trazem uma vasta exemplificação de PI para diversas aplicações, tais como: trocadores de calor compactos, integração de processos, separações reativas, catalisadores estruturados, tecnologia de microrreatores, entre outros.

Particularmente, microrreatores são reatores tubulares com dimensões bastante reduzidas em comparação aos reatores tubulares convencionais. Enquanto microrreatores apresentam diâmetros da ordem de micrômetros, os reatores tubulares convencionais possuem diâmetros consideravelmente maiores, usualmente medidos em polegadas. Existem ainda os chamados milirreatores, com diâmetros “intermediários”, da ordem de milímetros.

Os microrreatores e milirreatores apresentam as seguintes vantagens em comparação aos tradicionais reatores tubulares utilizados industrialmente: intensificação de taxas de fenômenos de transferência de calor e massa, devido ao proporcional aumento de superfície associada a estes fenômenos; e o crescimento da produção é facilitado através do aumento do número de equipamentos (*numbering-up*) em contrapartida ao *scale-up* de reatores tradicionais. Contudo, deve-se salientar que efeitos corrosivos, incrustações e perda de carga também

tendem a se intensificar em dispositivos com dimensões reduzidas (STANKIEWICZ; MOULIJN, 2003).

## 3.2 METODOLOGIA

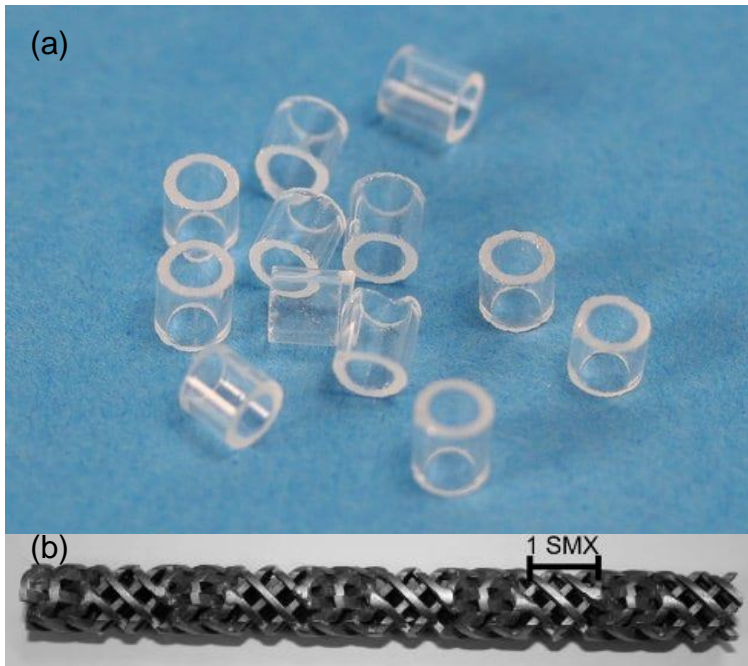
Esta seção foi dividida em duas subseções, que apresentam a metodologia adotada para simulações em reator tubular convencional e em milirreator.

### 3.2.1 Metodologia para simulações em reator tubular convencional

Após a etapa de desenvolvimento do modelo cinético proposto para o sistema reacional para epoxidação do óleo de soja, tal modelo foi aplicado em simulações do sistema reacional em reatores tubulares. Considerando-se agora um reator contínuo, algumas adaptações precisaram ser realizadas sobre o modelo detalhadamente descrito no subtópico anterior.

Para este tópico, foram analisados casos referentes a três cenários diferentes: (1) ausência de misturadores estáticos; (2) presença de anéis de Raschig como misturadores estáticos distribuídos ao longo de todo o reator; (3) presença de um determinado número de misturadores estáticos do tipo SMX™, posicionados de forma espaçada ao longo do comprimento do reator. A Figura 3.1 apresenta imagens dos misturadores estáticos adotados para análise desta seção.

Figura 3.1 – Imagens dos misturadores estáticos adotados nas simulações em reatores tubulares: (a) anéis de Raschig; (b) misturadores estáticos do tipo SMX™, manufacturados pela Sulzer.



Fonte: (a) Sigma-Aldrich (2023); (b) Theron, Le Sauze e Ricard (2010).

### 3.2.1.1 Balanços molares

Primeiramente, adotou-se uma hipótese de simetria no eixo central do tubo, de modo que o comportamento do meio reacional pôde ser descrito com variações radiais e axiais das propriedades com base em uma geometria 2D que representa o reator por completo. Com isso, descreveu-se a equação da continuidade para uma espécie  $i$  em uma fase  $j$  do sistema, que gerou a equação diferencial parcial (3.1).

$$v_z \frac{\partial c_i^j}{\partial z} = \frac{d_i^j}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left( y \frac{\partial c_i^j}{\partial y} \right) + r_i^j \pm J_i^j \quad (3.1)$$

onde  $v_z$  é a velocidade na direção axial,  $d$  representa um coeficiente de difusão mássica (cenários (1) e (3)) ou um coeficiente de dispersão mássica,  $z$  é a posição axial e  $y$  é a posição radial.

Para resolução da equação (3.1), é necessário descrever condições de contorno associadas às concentrações, as quais se encontram nas equações (3.2)-

(3.4), em que o subscrito “0” denota as condições da corrente de alimentação do reator e  $D_t$  é o diâmetro do tubo.

$$c_i^j \Big|_{z=0} = c_{i,0}^j \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial c_i^j}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 \quad (3.3)$$

$$-d_i^j \frac{\partial c_i^j}{\partial y} \Big|_{y=D_t/2} = 0 \quad (3.4)$$

A aplicação da equação (3.1) aos principais componentes do meio reacional leva às equações (3.5)-(3.12).

$$v_z \frac{\partial c_{FA}^{aq}}{\partial z} = \frac{d_{FA}^{aq}}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left( y \frac{\partial c_{FA}^{aq}}{\partial y} \right) - r_1^{aq} - r_2^{org} - J_{FA}^{aq} \quad (3.5)$$

$$v_z \frac{\partial c_{HP}^{aq}}{\partial z} = \frac{d_{HP}^{aq}}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left( y \frac{\partial c_{HP}^{aq}}{\partial y} \right) - r_1^{aq} - r_5^{org} \quad (3.6)$$

$$v_z \frac{\partial c_{PFA}^{aq}}{\partial z} = \frac{d_{PFA}^{aq}}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left( y \frac{\partial c_{PFA}^{aq}}{\partial y} \right) + r_1^{aq} - r_2^{aq} - r_3^{org} - J_{PFA}^{aq} \quad (3.7)$$

$$v_z \frac{\partial c_W^{aq}}{\partial z} = \frac{d_W^{aq}}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left( y \frac{\partial c_W^{aq}}{\partial y} \right) + r_1^{aq} + r_2^{aq} - r_4^{org} \quad (3.8)$$

$$v_z \frac{\partial c_{PFA}^{org}}{\partial z} = \frac{d_{PFA}^{org}}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left( y \frac{\partial c_{PFA}^{org}}{\partial y} \right) - r_1^{org} + J_{PFA}^{org} \quad (3.9)$$

$$v_z \frac{\partial c_{DB}^{org}}{\partial z} = \frac{d_{DB}^{org}}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left( y \frac{\partial c_{DB}^{org}}{\partial y} \right) - r_1^{org} \quad (3.10)$$

$$v_z \frac{\partial c_{FA}^{org}}{\partial z} = \frac{d_{FA}^{org}}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left( y \frac{\partial c_{FA}^{org}}{\partial y} \right) + r_1^{org} + J_{FA}^{org} \quad (3.11)$$

$$v_z \frac{\partial c_{EG}^{org}}{\partial z} = \frac{d_{EG}^{org}}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left( y \frac{\partial c_{EG}^{org}}{\partial y} \right) + r_1^{org} - (r_2^{org} + r_3^{org} + r_4^{org} + r_5^{org}) \frac{\phi^{aq}}{\phi^{org}} \quad (3.12)$$

O perfil de velocidades foi descrito pela equação (3.13), que considera um escoamento do tipo laminar. Esta equação foi utilizada somente nos cenários (1), sem misturadores estáticos, e (3), com misturadores estáticos do tipo SMX.

$$v_z = v_z^{avg} \left[ 1 - \left( \frac{2y}{D_t} \right)^2 \right] \quad (3.13)$$

em que o subscrito “avg” denota um valor médio.

Para o cenário (2), em que todo o reator foi preenchido por anéis de Raschig, não foram consideradas variações radiais da velocidade, o que pode ser descrito matematicamente pela equação (3.14).

$$v_z = v_z^{avg} \quad (3.14)$$

### 3.2.1.2 Balanço de energia

O balanço de energia também foi adaptado para este sistema, conforme equação (3.15), em que  $\lambda$  representa a condutividade térmica.

$$\rho^{avg} c_p^{avg} v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\lambda^{avg}}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left( y \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \sum_j \left[ \left( \sum_q \Delta H_q^j r_q^j \right) \phi^j \right] \quad (3.15)$$

As condições de contorno associadas à equação diferencial parcial (3.15) foram dadas pelas equações (3.16)-(3.18).

$$T|_{z=0} = T_0 \quad (3.16)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = 0 \quad (3.17)$$

$$-\lambda^{\text{avg}} \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=D_t/2} = U_{\text{ext}} (T|_{y=D_t/2} - T_b) \quad (3.18)$$

O coeficiente global de troca de calor entre o meio reacional na parede do tubo e o fluido de troca térmica ( $U_{\text{ext}}$ ) foi estimado através da equação (3.19), que se baseia nas resistências associadas à troca de calor entre os pontos mencionados.

$$U_{\text{ext}} = \frac{1}{e_{\text{wall}}/\lambda_{\text{wall}} + 1/h_b} \quad (3.19)$$

em que  $e_{\text{wall}}$  é a espessura do tubo,  $\lambda_{\text{wall}}$  é a condutividade térmica do tubo e  $h_b$  é o coeficiente convectivo do fluido de troca térmica, cujo valor foi estimado com base no significado físico do parâmetro  $p_2$  do modelo cinético.

### 3.2.1.3 Propriedades termodinâmicas

As propriedades médias do meio reacional puderam ser estimadas a partir das respectivas propriedades de cada fase do sistema, ponderadas por suas frações mássicas ( $w$ ), conforme equações (3.20)-(3.22).

$$\rho^{\text{avg}} = \frac{1}{w^{\text{aq}}/\rho^{\text{aq}} + w^{\text{org}}/\rho^{\text{org}}} \quad (3.20)$$

$$c_p^{\text{avg}} = w^{\text{aq}}c_p^{\text{aq}} + w^{\text{org}}c_p^{\text{org}} \quad (3.21)$$

$$\lambda^{\text{avg}} = w^{\text{aq}}\lambda^{\text{aq}} + w^{\text{org}}\lambda^{\text{org}} \quad (3.22)$$

As condutividades térmicas (em  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) das fases aquosa e orgânica foram aproximadas por expressões em função da temperatura (em K) para a água e óleo de soja puros, respectivamente, conforme equações (3.23)-(3.24) (SLAWECKI; MOLSTAD, 1956; USTRA et al., 2013).



$$\lambda^{\text{aq}} = -0.1010 + 3.694 \times 10^{-3} T - 4.254 \times 10^{-6} T^2 \quad (3.23)$$

$$\lambda^{\text{org}} = 0.9459 - 4.584 \times 10^{-3} T + 6.380 \times 10^{-6} T^2 \quad (3.24)$$

Considerou-se que o tubo era constituído de aço inoxidável, cuja condutividade térmica (em  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) foi descrita em função da temperatura (em K) com base na equação (3.25) (GRAVES et al., 1991).

$$\lambda_{\text{wall}} = 7.9318 + 2.0351 \times 10^{-2} T - 6.4166 \times 10^{-6} T^2 \quad (3.25)$$

A metodologia para determinação dos coeficientes de difusão mássica dos componentes  $i$  na fase  $j$  ( $d_i^j$  para os cenários (1) e (3)) foi detalhada no estudo de Riazi e Whitson (2002). Tal procedimento envolveu o conhecimento de propriedades críticas e fatores acêntricos para as substâncias, valores coletados ou estimados com base em estudos da literatura (HAN; PENG, 1993; MARRERO-MOREJÓN; PARDILLO-FONTDEVILA, 1999; NIKITIN et al., 1995; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005).

Já a determinação dos coeficientes de dispersão mássica dos componentes  $i$  na fase  $j$  ( $d_i^j$  para o cenário (2)) seguiu procedimento especificado por Gunn (1987).

#### 3.2.1.4 Diâmetro das gotas e área interfacial

O procedimento para estimativa do diâmetro médio de Sauter das gotas da fase dispersa foi realizado de modo diferente ao modelo cinético para o reator batelada. No caso do reator batelada, este valor pôde ser estimado a partir de uma correlação que levou em conta o cisalhamento do meio reacional por conta do movimento das pás do agitador. Já no reator tubular, tal diâmetro pôde ser estimado a partir do cisalhamento derivado do próprio escoamento do meio reacional, em contato com as paredes do tubo e com os misturadores estáticos, quando presentes.

No caso do cenário (1), na ausência de misturadores estáticos, e do cenário (2), com anéis de Raschig como misturadores estáticos, o diâmetro médio de Sauter

foi estimado pela seguinte correlação (3.26), válida para escoamentos laminares (RAYNER, 2015).

$$D_{32} = \frac{2\sigma We_{cr}}{\mu^{org} S} \quad (3.26)$$

em que  $We_{cr}$  é o número de Weber crítico e  $S$  é a taxa de cisalhamento.

A taxa de cisalhamento foi determinada a partir do gradiente de velocidade do escoamento na direção axial, por meio da equação (3.27).

$$S = \frac{4v_z^{avg}}{D_h} \quad (3.27)$$

onde  $D_h$  é o diâmetro hidráulico associado ao escoamento.

Já o número de Weber crítico foi descrito em função da razão das viscosidades das fases aquosa e orgânica, por meio da correlação empírica (3.28), que foi determinada a partir de dados de Rayner (2015) e Walstra (1993), para a faixa de valores da razão de viscosidade de  $0,0001 \leq \mu^{aq}/\mu^{org} \leq 0,1$ .

$$We_{cr} = 0.2441(\mu^{aq}/\mu^{org})^{-0.4008} \quad (3.28)$$

No caso do cenário (3), em que o reator continha misturadores estáticos do tipo SMX, a correlação utilizada para estimar o diâmetro das gotas foi a equação (3.29) (LEGRAND; MORANÇAS; CARNELLE, 2001). Apesar de os misturadores estarem localizados somente em alguns pontos do reator (igualmente espaçados), considerou-se que o valor de  $D_{32}$  se mantinha constante no trecho entre dois misturadores, sendo negligenciado o efeito de coalescência das gotas.

$$\frac{D_{32}}{D_{sm}} = 0.29 We_{sm}^{-0.2} Re_{sm}^{-0.16} \quad (3.29)$$

em que  $Re$  representa o número de Reynolds e o subscrito “sm” se refere ao misturador estático do tipo SMX.

Os números de Weber e de Reynolds associados aos misturadores SMX foram dados pelas equações (3.30)-(3.31) (LEGRAND; MORANÇAS; CARNELLE, 2001).

$$We_{sm} = \frac{\rho^{avg} D_{sm} (\tau V_z^{avg})^2}{\varepsilon_{sm}^2 \sigma} \quad (3.30)$$

$$Re_{sm} = \frac{D_{sm} \tau V_z^{avg}}{\varepsilon_{sm} \nu} \quad (3.31)$$

onde  $\varepsilon$  é a porosidade e  $\tau$  é a tortuosidade.

### 3.2.1.5 Perda de carga

Nas simulações do meio reacional em reatores tubulares, também é interessante realizar uma análise da perda de carga nos cenários propostos, visto que se deve ter um bombeamento adequado para viabilizá-los na prática.

Para o cenário (1), sem misturadores estáticos, a perda de carga (ou queda de pressão,  $\Delta P$ ) era derivada do atrito do meio reacional com as paredes internas do tubo e das próprias camadas de escoamento do fluido. A correlação (3.32) foi adotada para estimar a perda de carga neste cenário (ZHANG; XU, 2016)

$$\Delta P_t = \frac{2f_t \rho^{avg} (V_z^{avg})^2 L_t}{D_t} \quad (3.32)$$

em que  $L$  é o comprimento total do tubo,  $f_t$  é o fator de atrito de Fanning e o subscrito “t” se refere ao tubo.

Para um escoamento laminar, o fator de atrito é dado pela relação (3.33).

$$f_t = \frac{16}{Re_t} \quad (3.33)$$

E o número de Reynolds foi dado por sua definição, pela equação (3.34).

$$Re_t = \frac{v_z^{avg} D_t}{\nu} \quad (3.34)$$

No caso do cenário (2), em que o reator era totalmente preenchido com anéis de Raschig, a perda de carga foi estimada a partir da integração da equação de Ergun, levando à equação (3.35) (FOGLER, 2016).

$$\Delta P_R = \frac{G(1 - \epsilon_R)L_t}{\rho^{avg} D_R \epsilon_R^3} \left[ \frac{150(1 - \epsilon_R)\rho^{avg} \nu}{D_R} + 1,75G \right] \quad (3.35)$$

em que o  $G$  é o fluxo mássico e o subscrito “R” denota uma propriedade associada aos anéis de Raschig.

O fluxo mássico foi dado por sua definição, conforme equação (3.36), em que  $\dot{m}$  é a vazão mássica que escoo pelo tubo.

$$G = \frac{4\dot{m}}{\pi D_t^2} \quad (3.36)$$

Por fim, para o cenário (3), a perda de carga foi estimada através da soma de duas contribuições: um termo devido à passagem do meio reacional pelos misturadores estáticos SMX e outro termo decorrente dos trechos de tubo entre dois misturadores. O primeiro termo foi dado pela equação (3.37), enquanto o segundo termo decorre da equação (3.32) (ZHANG; XU, 2016).

$$\Delta P_{sm} = \frac{2f_{sm}\rho^{avg}(v_z^{avg})^2 L_{sm} r^3}{\epsilon_{sm}^2 D_{sm}} \quad (3.37)$$

O fator de atrito associado ao escoamento do meio reacional nos misturadores SMX foi calculado pela equação (3.38) (ZHANG; XU, 2016).

$$f_{sm} = \frac{16}{Re_{sm}} + 0,1936 \quad (3.38)$$

### 3.2.1.6 Casos estudados

Nas simulações do meio reacional em reatores tubulares, os casos se basearam em uma vazão mássica do meio reacional igual a  $\dot{m} = 1000 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1} = 0,2778 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$  e um tempo de residência médio de 2 h. Sendo especificado o diâmetro do tubo (diâmetro nominal de 1" ou 2") e a porosidade do misturador estático (no caso dos anéis de Raschig), foi possível determinar o comprimento do tubo para cada caso.

A alimentação do reator consistia em um sistema bifásico previamente misturado contendo óleo de soja como fase orgânica e soluções aquosas de peróxido de hidrogênio e de ácido fórmico constituindo a fase aquosa. As proporções entre os componentes da alimentação advieram de casos estudados previamente no sistema em batelada. Especificações gerais para as simulações em reatores tubulares aqui consideradas se encontram na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros para as simulações em reatores tubulares.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$\dot{m}$	0,2778 kg·s <sup>-1</sup>	$L_{sm}$	0,0145 m [1]
$w^{org}$	0,685	$\tau$	1,5 [1]
$w^{aq}$	0,315	$C_{FA,0}^{aq}$	2,8785 mol·L <sup>-1</sup>
$h_{ext}$	766,14 W·m <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup>	$C_{HP,0}^{aq}$	18,325 mol·L <sup>-1</sup>
$T_{ext}$	313,15-333,15 K	$C_{PFA,0}^{aq}$	0 mol·L <sup>-1</sup>
$e_{wall}$	0,0035 m	$C_{W,0}^{aq}$	24,374 mol·L <sup>-1</sup>
$D_t$	0,0266-0,0525 m	$C_{PFA,0}^{org}$	0 mol·L <sup>-1</sup>
$D_R$	0,004 m	$C_{DB,0}^{org}$	4,5441 mol·L <sup>-1</sup>
$\epsilon_R$	0,730	$C_{FA,0}^{org}$	0 mol·L <sup>-1</sup>
$D_{sm}$	0,0032 m [1]	$C_{EG,0}^{org}$	0 mol·L <sup>-1</sup>
$\epsilon_{sm}$	0,77 [1]	$T_0$	333,15 K

Fonte: Autor; [1] Legrand, Morançais e Carnelle (2001).

As especificações de cada caso foram descritas de modo particularizado com base na Tabela 3.2. Nesta tabela,  $n_{sm}$  representa o número de misturadores estáticos SMX que foram posicionados de modo igualmente espaçado ao longo do reator.

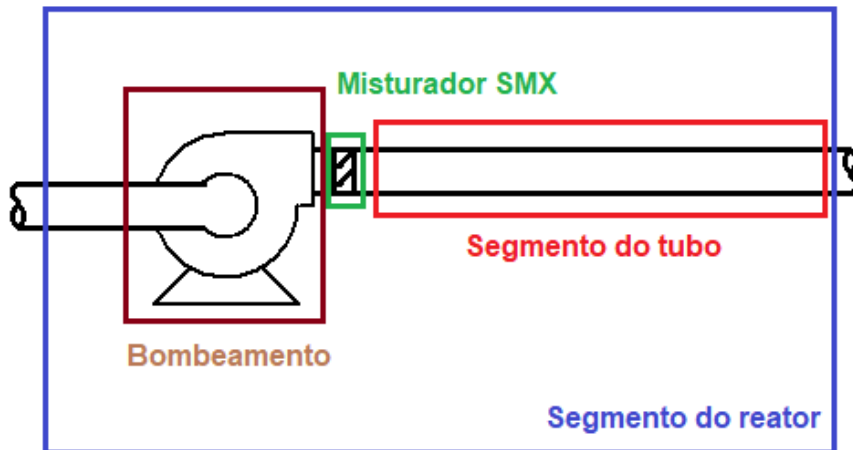
Em particular, a ideia em torno do cenário (3) foi subdividir o reator em segmentos, de modo que cada segmento continha um misturador SMX precedido por um sistema de bombeamento, conforme esquematizado pela Figura 3.2. Desta forma, a perda de carga foi avaliada para cada segmento.

Tabela 3.2 – Especificações particulares dos casos estudados em reatores tubulares.

Caso	Misturador estático	$D_t / m$	$L_t / m$	$T_b / K$	$n_{sm}$
01	Não	0,0266	3711	313,15	-
02	Não	0,0266	3711	333,15	-
03	Não	0,0525	953	313,15	-
04	Não	0,0525	953	333,15	-
05	Anéis de Raschig	0,0266	5084	313,15	-
06	Anéis de Raschig	0,0266	5084	333,15	-
07	Anéis de Raschig	0,0525	1306	313,15	-
08	Anéis de Raschig	0,0525	1306	333,15	-
09	SMX	0,0266	3711	313,15	4
10	SMX	0,0266	3711	333,15	4
11	SMX	0,0525	953	313,15	4
12	SMX	0,0525	953	333,15	4
13	SMX	0,0525	953	313,15	10
14	SMX	0,0525	953	313,15	20
15	SMX	0,0525	953	313,15	30
16	SMX	0,0525	953	313,15	40
17	SMX	0,0525	953	313,15	50

Fonte: Autor.

Figura 3.2 – Esquema do segmento do reator tubular para o cenário com misturadores estáticos do tipo SMX.



Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

### 3.2.1.7 Apoio computacional

Dentro deste objeto de estudo, as simulações foram realizadas com apoio do *software* Matlab (versão 2015a). Sendo conhecidas as condições de contorno associadas ao sistema, foi possível a resolução do sistema de equações diferenciais parciais e algébricas através do comando *pdepe*. Foram escritos *scripts* e *functions* com a descrição das equações diferenciais parciais no formato requerido pelo comando *pdepe*.

Com a resolução numérica do sistema de equações diferenciais parciais e algébricas, os seguintes resultados puderam ser expressos graficamente e analisados: temperatura do meio reacional, índice de iodo, índice oxirânico e perda de carga.

### 3.2.2 Metodologia para simulações em milirreator

As simulações do meio reacional em um milirreator seguiram procedimento semelhante ao abordado para o reator tubular, de modo que poucos pontos foram particularizados, conforme tópicos a seguir.

### 3.2.2.1 Balanços molares

Neste caso, adotou-se a hipótese de simetria no plano central do tubo, cuja seção transversal foi agora considerada como sendo quadrada. Portanto, o comportamento do meio reacional pôde ser descrito com variações das propriedades com base em uma geometria 2D que representa o reator por completo. Para tanto, foi adotado um sistema de coordenadas retangulares como referência a este objeto de estudo.

Com base nisto, a equação da continuidade aplicada a um componente  $i$  na fase  $j$  leva à equação diferencial parcial (3.39).

$$v_z^{\text{avg}} \frac{\partial c_i^j}{\partial z} = d_i^j \frac{\partial^2 c_i^j}{\partial y^2} + r_i^j \pm J_i^j \quad (3.39)$$

onde  $z$  é a posição associada ao comprimento do reator e  $y$  é a posição associada à largura do reator.

As condições de contorno associadas à equação (3.39) foram dadas pelas equações (3.40)-(3.42), em que o subscrito "0" denota as condições da corrente de alimentação do reator e  $D_t$  é a largura (lado) do tubo.

$$c_i^j \Big|_{z=0} = c_{i,0}^j \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial c_i^j}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 \quad (3.41)$$

$$-d_i^j \frac{\partial c_i^j}{\partial y} \Big|_{y=D_t/2} = 0 \quad (3.42)$$

### 3.2.2.2 Balanço de energia

O balanço de energia também foi reescrito com base no sistema de coordenadas retangulares, conforme equação (3.43).



$$\rho^{\text{avg}} c_p^{\text{avg}} v_z^{\text{avg}} \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda^{\text{avg}} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - \sum_j \left[ \left( \sum_q \Delta H_q^j r_q^j \right) \phi^j \right] \quad (3.43)$$

As condições de contorno associadas à equação acima foram dadas pelas equações (3.44)-(3.46).

$$T|_{z=0} = T_0 \quad (3.44)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = 0 \quad (3.45)$$

$$-\lambda^{\text{avg}} \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=D_t/2} = U_{\text{ext}} (T|_{y=D_t/2} - T_b) \quad (3.46)$$

Cabe salientar aqui que, para as simulações em milirreator, considerou-se um escoamento do tipo empistonado, isto é, foi adotado um perfil de velocidades uniforme para o escoamento do meio reacional. Isso foi considerado para não haver uma deformação sobre o formato esférico das gotas da fase dispersa.

### 3.2.2.3 Propriedades termodinâmicas

A determinação de propriedades termodinâmicas, tais como densidade, calor específico e coeficiente de difusão mássica seguiu procedimento semelhante ao apresentado 3.2.1.3.

Porém, para estimativa do coeficiente global de troca de calor entre o meio reacional na parede do tubo e o fluido de troca térmica ( $U_{\text{ext}}$ ), conforme equação (3.19), foi necessária uma adaptação no cálculo da condutividade térmica. Neste caso, considerou-se que o milirreator foi construído com base em politetrafluoretileno (PTFE). Sua condutividade térmica foi considerada constante, com base no valor  $\lambda^{\text{wall}} = 0,259 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (PRICE; JARRATT, 2002).

#### 3.2.2.4 Diâmetro das gotas e área interfacial

Para as simulações em milirreator, considerou-se que as gotas da fase dispersa seriam geradas em uma seção de alimentação e mistura dos reagentes, em formato de cruz, que será apresentada com mais detalhes posteriormente. A geração de tais gotas foi considerada como dependente da fluidodinâmica associada à geometria do milirreator, à proporção entre as fases aquosa e orgânica, à velocidade do escoamento e à temperatura.

Desta forma, o diâmetro médio das gotas da fase dispersa foi estimado graficamente a partir dos resultados simulações da fluidodinâmica do sistema nesta seção inicial do reator. Já a área interfacial volumétrica pôde ser calculada através da equação (2.26).

#### 3.2.2.5 Casos estudados

Para as simulações em milirreator, objetivou-se estudar o efeito da temperatura sobre os resultados. Para tanto, foram adotadas as mesmas proporções de reagentes especificadas para as análises do reator tubular, levando também às mesmas concentrações de alimentação especificadas anteriormente na Tabela 3.1.

No cenário do milirreator, visou-se analisar o efeito do tempo de residência médio e da temperatura do fluido de troca térmica. Com exceção da seção de alimentação e mistura dos reagentes, foi especificada uma largura de 2 mm para o milirreator e um comprimento de 21,6 m, levando a um volume de 86,4 mL.

A Tabela 3.3 resume as especificações de temperatura do fluido de troca térmica para os casos analisados:  $t$ ,  $q$  e  $T_b$  denotam, respectivamente, o tempo de residência médio, a vazão volumétrica total do meio reacional e a temperatura do fluido de troca térmica.

Tabela 3.3 – Especificações particulares dos casos estudados em milirreator.

Caso	$t / s$	$q / L \cdot s^{-1}$	$T_b / K$
01	720	$1,20 \times 10^{-4}$	313,15
02	720	$1,20 \times 10^{-4}$	323,15
03	720	$1,20 \times 10^{-4}$	333,15
04	720	$1,20 \times 10^{-4}$	343,15
05	720	$1,20 \times 10^{-4}$	353,15
06	7200	$1,20 \times 10^{-5}$	313,15
07	7200	$1,20 \times 10^{-5}$	323,15
08	7200	$1,20 \times 10^{-5}$	333,15
09	7200	$1,20 \times 10^{-5}$	343,15
10	7200	$1,20 \times 10^{-5}$	353,15

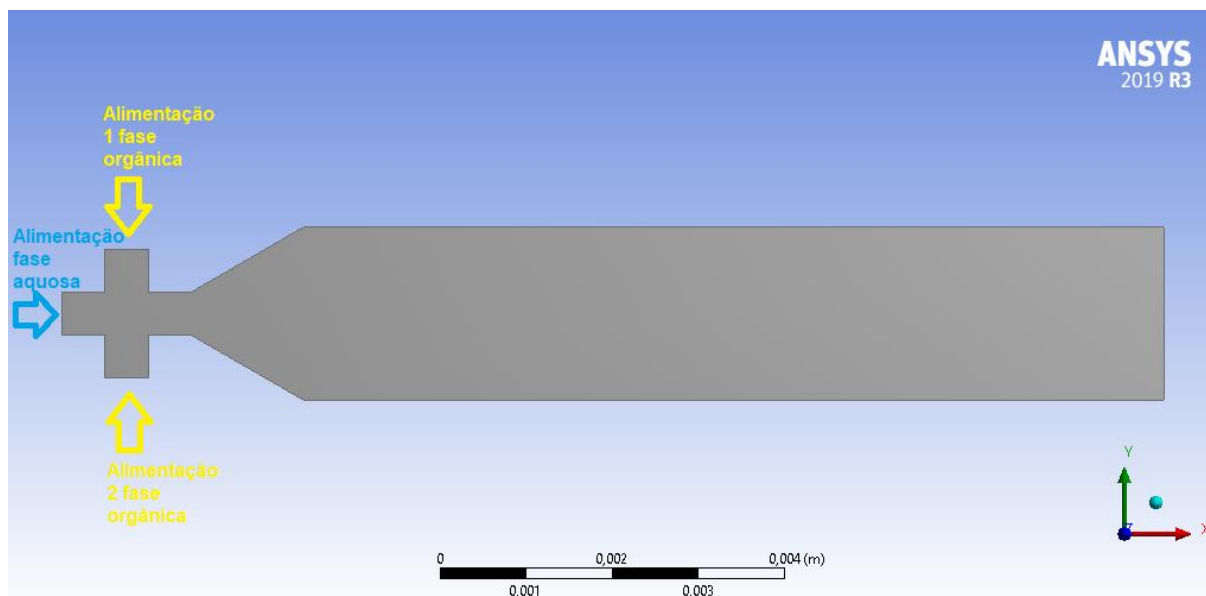
Fonte: Autor.

### 3.2.2.6 Apoio computacional

Primeiramente, foram realizadas simulações a respeito da fluidodinâmica do meio reacional, para análise da formação das gotas da fase dispersa. Especificamente, estas simulações tiveram foco somente na seção do milirreator de alimentação e mistura dos reagentes, ou seja, um trecho inicial do milirreator. Para tanto, a geometria do início do milirreator foi desenhada com auxílio do *software* Ansys Design Modeler (versão 2019 R3), que foi apresentada na Figura 3.3.

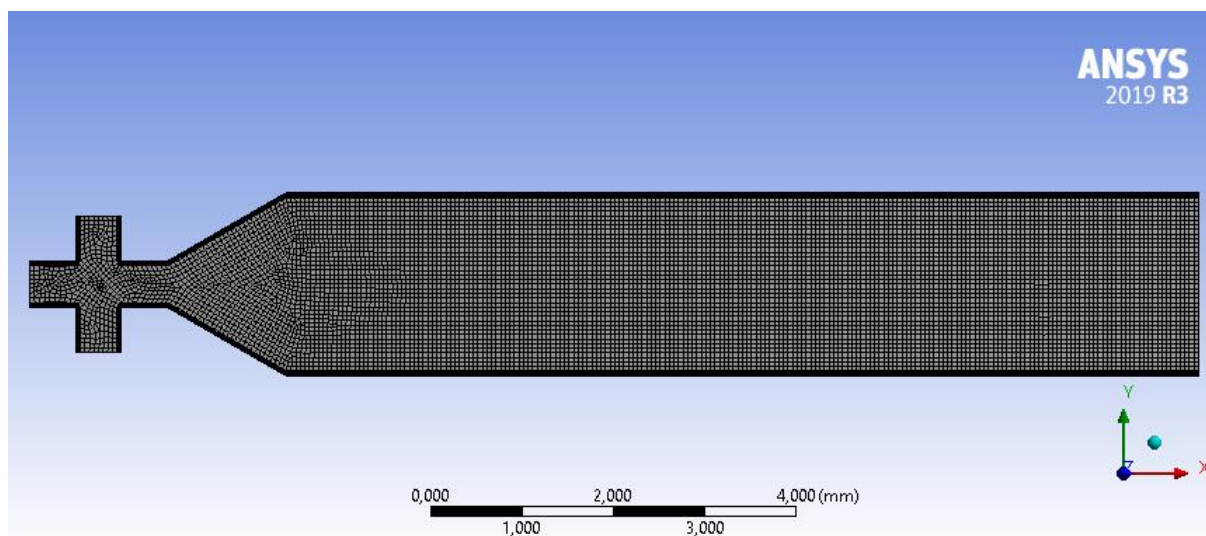
Com auxílio do *software* Ansys Mesh (versão 2019 R3), a geometria foi subdividida em uma malha contendo elementos especificados com tamanho de  $5 \times 10^{-5}$  m. Adicionou-se o recurso de *inflation* nas regiões próximas à parede do milirreator, sendo estas regiões subdivididas em 5 camadas. A malha obtida foi apresentada na Figura 3.4, de modo que a geometria foi dividida em 11422 elementos.

Figura 3.3 – Geometria do milirreator, com foco na seção de alimentação e mistura dos reagentes.



Fonte: Autor.

Figura 3.4 – Malha associada à geometria do milirreator, com foco na seção de alimentação e mistura dos reagentes.



Fonte: Autor.

Os principais parâmetros analisados para verificação da qualidade da malha gerada foram: a qualidade ortogonal (*orthogonal quality*) e a distorção (*skewness*).

Segundo o manual do *software* Ansys Mesh (ANSYS, 2019), a qualidade ortogonal é um valor relacionado com os vetores normais às faces dos elementos das malhas, e os vetores formados pelos centroides das faces e os centroides das

faces adjacentes. Seu valor varia entre 0 e 1, de modo que valores mais próximos de 1 remetem a uma malha de melhor qualidade. Para a presente malha, a qualidade ortogonal resultou em um valor médio de 0,989.

Já a distorção é um valor dentro da faixa de 0 a 1, que mede o afastamento de uma face em relação à face “ideal”, convencionada como um triângulo equilátero. Desta forma, valores mais próximos de 0 estão associados a uma malha de melhor qualidade. No caso, o valor médio de distorção resultou em 0,045.

A malha gerada foi, então, utilizada na simulação da fluidodinâmica associada a este sistema reacional, com auxílio do *software* Ansys Fluent (versão 2019 R3). Essa simulação foi realizada em regime transiente, de modo a se observar esquematicamente a formação das gotas da fase dispersa. Com o intuito de simplificação, estas simulações de fluidodinâmica fizeram uso somente de dois compostos: óleo de soja puro, constituindo a fase orgânica; e água pura, constituindo a fase aquosa. Para estas simulações, analisou-se o efeito da temperatura e da vazão volumétrica do meio reacional sobre o diâmetro das gotas da fase dispersa.

Tendo posse do diâmetro médio das gotas da fase dispersa, a simulação do meio reacional no milirreator foi conduzida de modo análogo às simulações em reatores tubulares, que foram realizadas com apoio do *software* Matlab (versão 2015a). As equações diferenciais parciais e algébricas foram descritas no formato requerido pelo *software* e resolvidas através do comando *pdepe*. Com isso, foram obtidos perfis para a temperatura do meio reacional, o índice de iodo e o índice oxirânico.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção de resultados e discussão foi subdividida entre os dois tópicos analisados para simulação do meio reacional: em reator tubular convencional e em milirreator.

### 3.3.1 Resultados das simulações em reator tubular convencional

Os resultados das simulações do meio reacional foram primeiramente apresentados na forma de tabelas e gráficos. Sua discussão será realizada de forma conjunta posteriormente.

A Tabela 3.4 resume os seguintes valores atingidos em cada caso: os diâmetros médios de Sauter para as gotas da fase dispersa ( $D_{32}$ ); a área interfacial volumétrica ( $a_v$ ); a temperatura máxima atingida no meio reacional ( $T_{max}$ ); o índice de iodo ( $I$ ), o índice oxirânico ( $OI$ ) e a perda de carga ( $\Delta P$ ) atingidos na corrente de saída do reator; e a perda de carga nos segmentos de reator ( $\Delta P_{seg}$ ) para os Casos 09-17.

Da Figura 3.5 à Figura 3.9, podem ser observados os perfis de temperatura em função das posições radial e axial do reator tubular. A Figura 3.10 expressa a temperatura máxima atingida em cada caso, juntamente com o limite de 85 °C, abaixo do qual visa-se evitar a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. Os resultados para os índices de iodo foram expressos pela Figura 3.11 à Figura 3.13. Para o índice oxirânico, os resultados foram descritos na Figura 3.14 à Figura 3.16. Já os perfis para a perda de carga foram expressos na Figura 3.17 e Figura 3.18. Ressalta-se que, para os Casos 09-17, esta figura demonstra a perda de carga para cada segmento do reator.



Tabela 3.4 – Resultados dos casos estudados para as simulações em reator tubular.

Caso	Misturador estático	$D_{32}$ / m	$a_v$ / m <sup>-1</sup>	$T_{max}$ / K	$II$ / g l <sub>2</sub> /(100 g)	$OI$ / %	$\Delta P$ / Pa	$\Delta P_{seg}$ / Pa
01	Não	$3,15 \times 10^{-2}$	$1,91 \times 10^2$	333,28	$104,03 \pm 0,38$	$1,57 \pm 0,02$	$2,58 \times 10^7$	
02	Não	$3,15 \times 10^{-2}$	$1,91 \times 10^2$	337,19	$100,40 \pm 0,14$	$1,79 \pm 0,01$	$7,52 \times 10^6$	
03	Não	$2,42 \times 10^{-1}$	$2,48 \times 10^1$	333,74	$124,10 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,01$	$2,70 \times 10^5$	
04	Não	$2,42 \times 10^{-1}$	$2,48 \times 10^1$	338,43	$124,51 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,01$	$6,63 \times 10^4$	
05	Anéis de Raschig	$2,05 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^3$	333,70	$69,07 \pm 1,66$	$3,76 \pm 0,10$	$5,05 \times 10^{10}$	
06	Anéis de Raschig	$2,05 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^3$	349,48	$24,59 \pm 0,82$	$6,49 \pm 0,05$	$2,52 \times 10^{10}$	
07	Anéis de Raschig	$8,50 \times 10^{-3}$	$7,06 \times 10^2$	339,29	$75,69 \pm 0,74$	$3,35 \pm 0,05$	$6,01 \times 10^8$	
08	Anéis de Raschig	$8,50 \times 10^{-3}$	$7,06 \times 10^2$	378,41	$72,68 \pm 0,97$	$3,53 \pm 0,06$	$2,50 \times 10^8$	
09	SMX	(6,13 – 8,61) $\times 10^{-5}$	(6,97 – 9,79) $\times 10^4$	335,68	$50,98 \pm 1,82$	$4,05 \pm 0,07$	$2,86 \times 10^7$	(3,41 – 10,5) $\times 10^6$
10	SMX	(6,13 – 7,58) $\times 10^{-5}$	(7,92 – 9,79) $\times 10^4$	391,72	$22,17 \pm 0,68$	$4,33 \pm 0,03$	$1,37 \times 10^7$	(1,59 – 4,42) $\times 10^6$
11	SMX	(1,25 – 1,76) $\times 10^{-4}$	(3,42 – 4,81) $\times 10^4$	459,51	$53,03 \pm 0,80$	$3,42 \pm 0,03$	$3,99 \times 10^5$	(1,82 – 21,9) $\times 10^4$

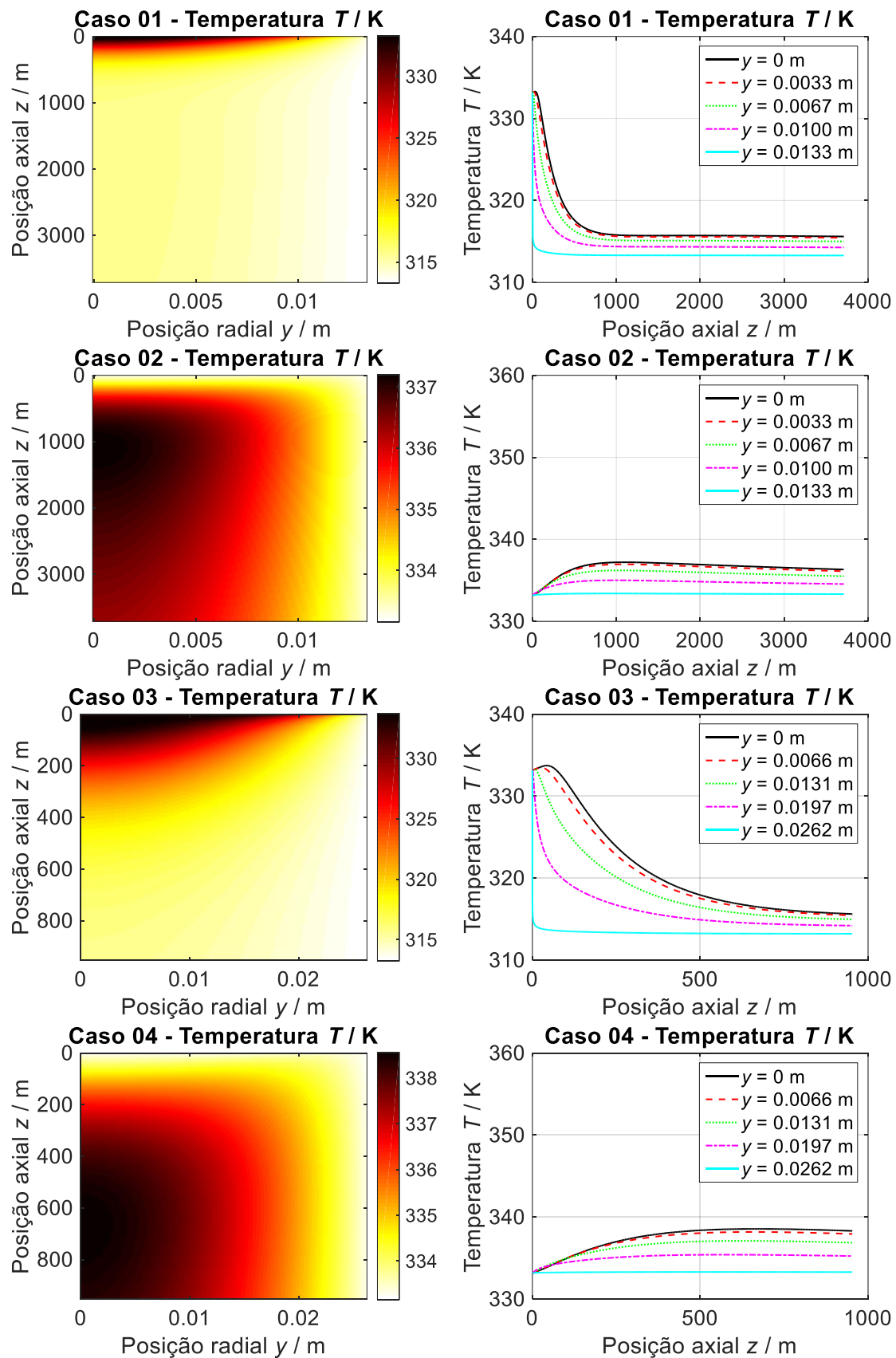


Tabela 3.4 (conclusão)

Caso	Misturador estático	$D_{32} / \text{m}$	$a_v / \text{m}^{-1}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$II /$ $\text{g l}_2 / (100 \text{ g})$	$OI / \%$	$\Delta P / \text{Pa}$	$\Delta P_{\text{seg}} / \text{Pa}$
12	SMX	(1,25 – 1,50) $\times 10^{-4}$	(3,99 – 4,81) $\times 10^4$	470,77	$57,24 \pm 0,86$	$3,04 \pm 0,03$	$1,68 \times 10^5$	(1,76 – 6,72) $\times 10^4$
13	SMX	(1,26 – 1,90) $\times 10^{-4}$	(3,16 – 4,90) $\times 10^4$	454,23	$49,08 \pm 0,93$	$3,57 \pm 0,05$	$6,50 \times 10^5$	(9,33 – 160) $\times 10^3$
14	SMX	(1,24 – 1,95) $\times 10^{-4}$	(3,07 – 4,83) $\times 10^4$	434,14	$38,67 \pm 1,05$	$4,21 \pm 0,08$	$1,24 \times 10^6$	(7,66 – 142) $\times 10^3$
15	SMX	(1,28 – 1,98) $\times 10^{-4}$	(3,03 – 4,67) $\times 10^4$	401,80	$24,09 \pm 0,85$	$5,24 \pm 0,06$	$1,86 \times 10^6$	(8,66 – 136) $\times 10^3$
16	SMX	(1,31 – 1,96) $\times 10^{-4}$	(3,05 – 4,57) $\times 10^4$	368,97	$18,39 \pm 1,42$	$5,92 \pm 0,06$	$2,28 \times 10^6$	(1,00 – 12,2) $\times 10^4$
17	SMX	(1,31 – 1,94) $\times 10^{-4}$	(3,10 – 4,57) $\times 10^4$	350,71	$21,43 \pm 1,82$	$5,95 \pm 0,08$	$2,65 \times 10^6$	(9,73 – 107) $\times 10^3$

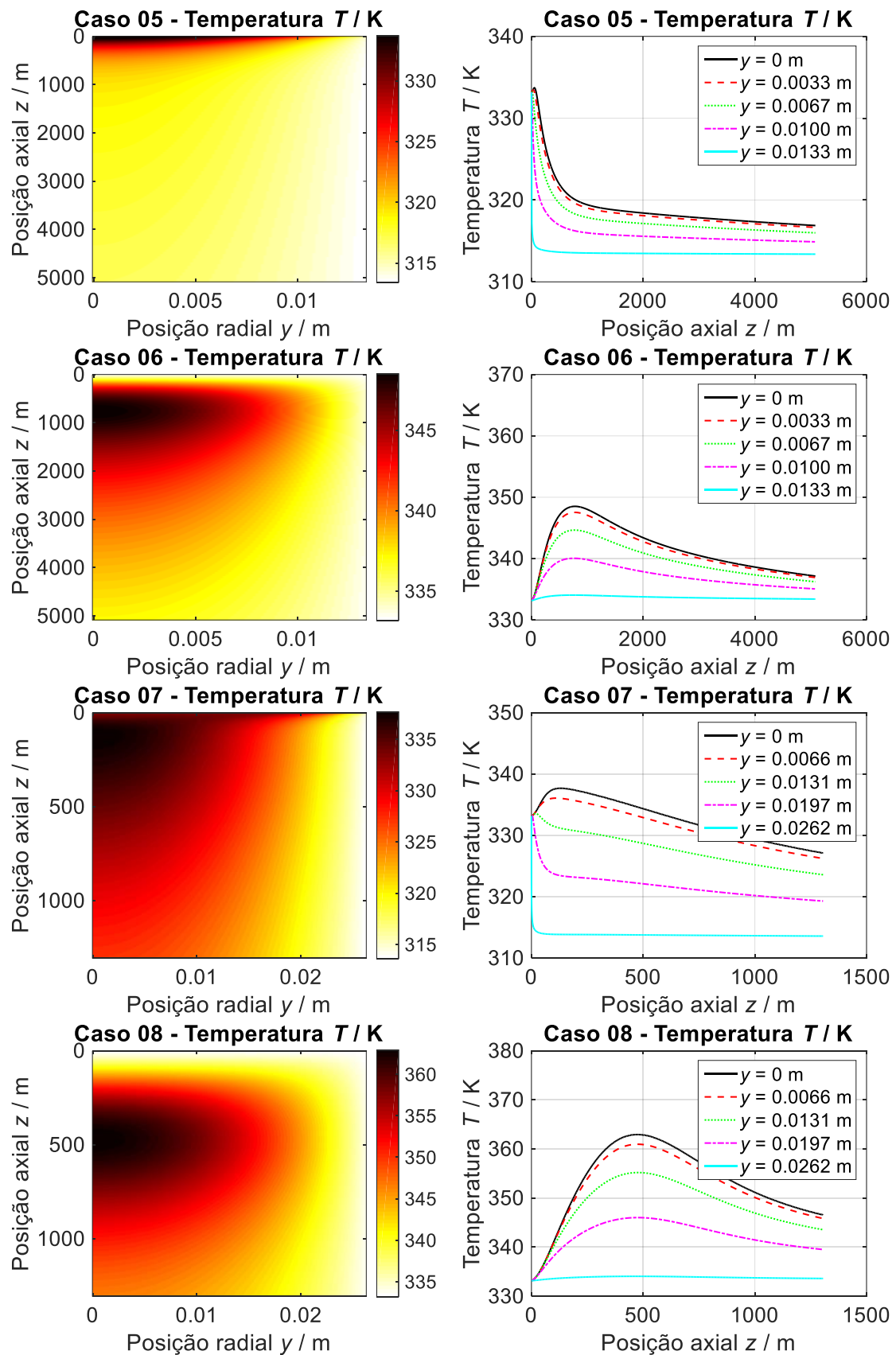
Fonte: Autor “adaptado de” Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Figura 3.5 – Perfis de temperatura em função das posições radial e axial para as simulações em reator tubular – Casos 01-04.



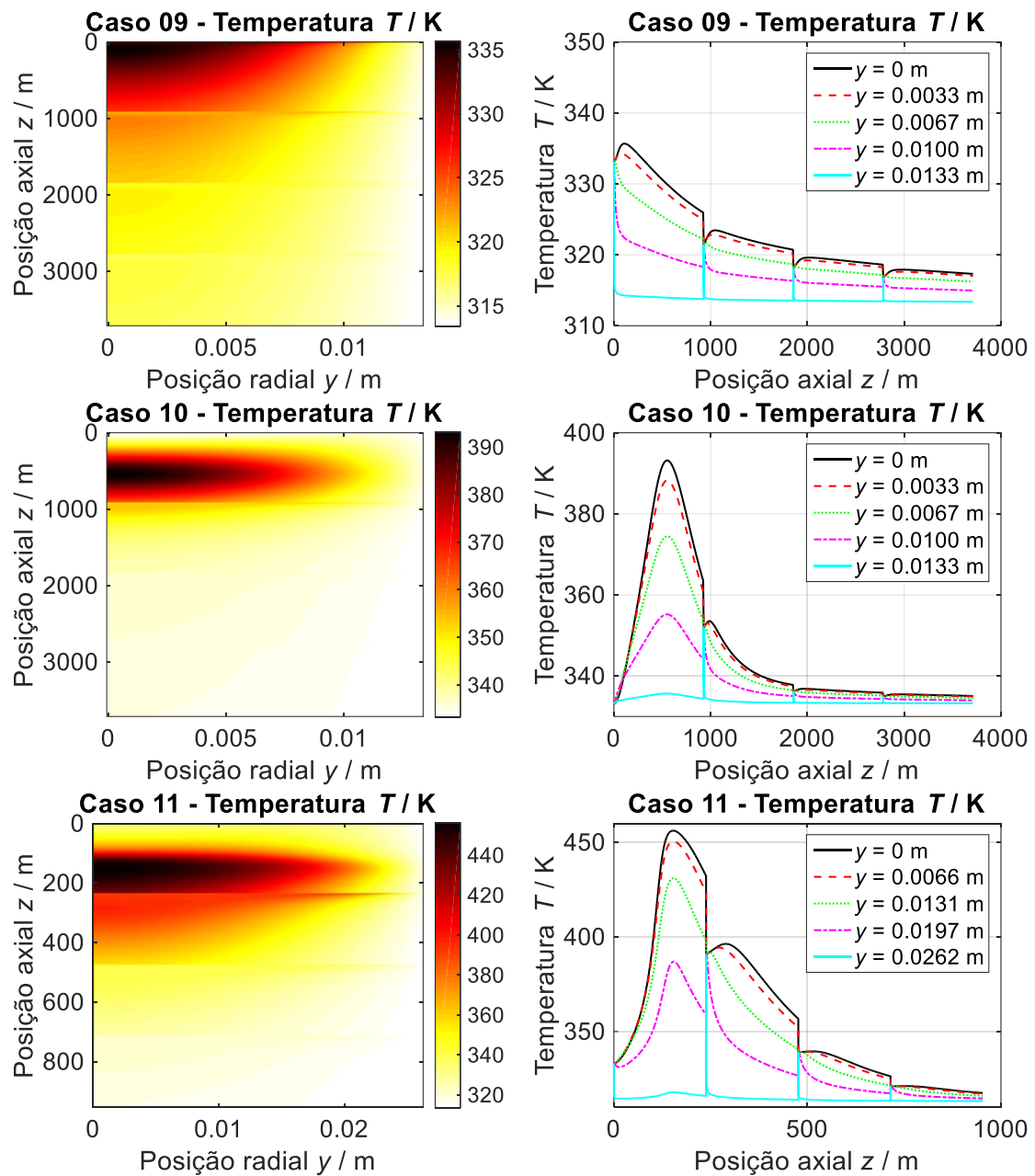
Fonte: Autor “adaptado de” Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Figura 3.6 – Perfis de temperatura em função das posições radial e axial para as simulações em reator tubular – Casos 05-08.



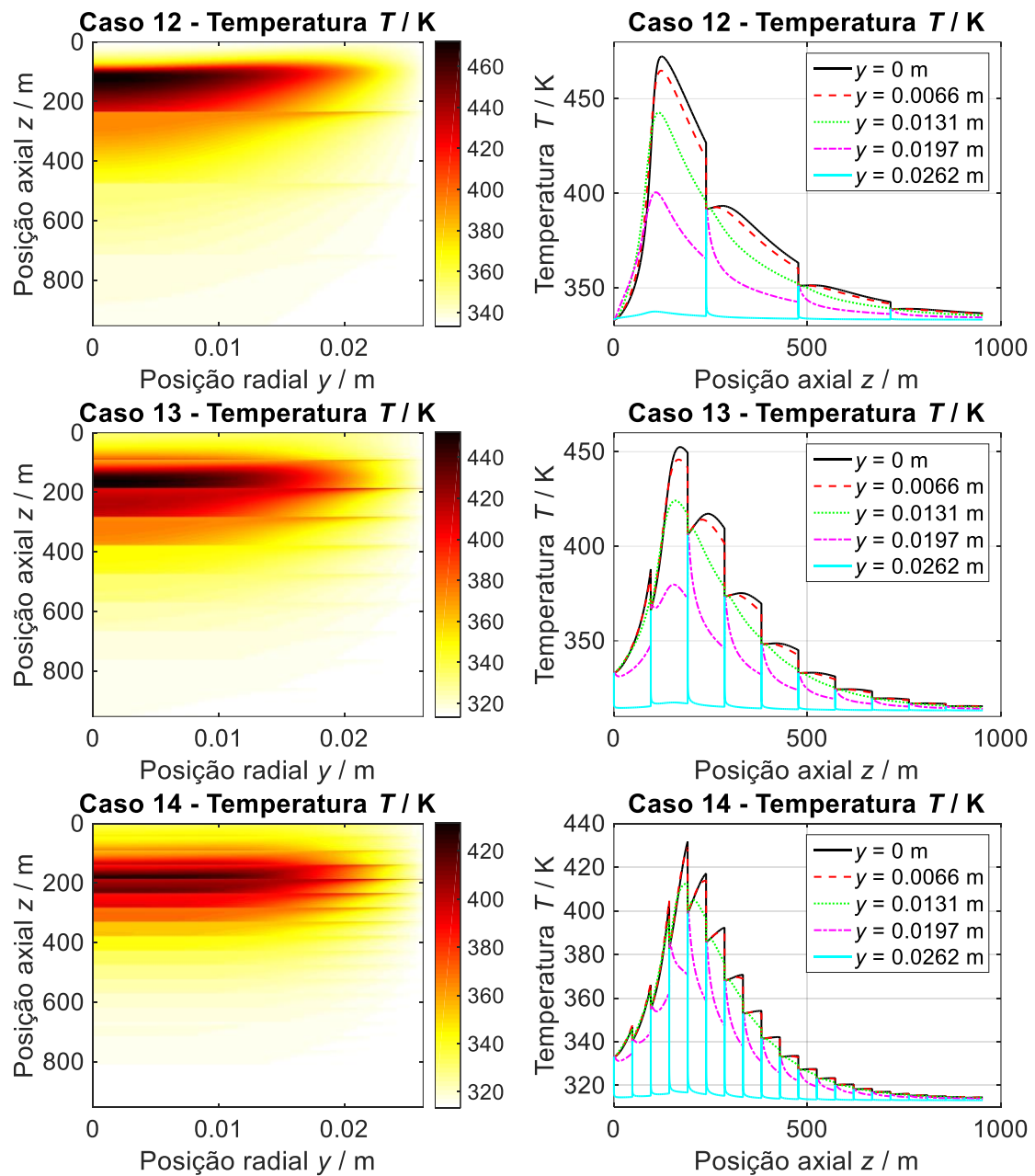
Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Figura 3.7 – Perfis de temperatura em função das posições radial e axial para as simulações em reator tubular – Casos 09-11.



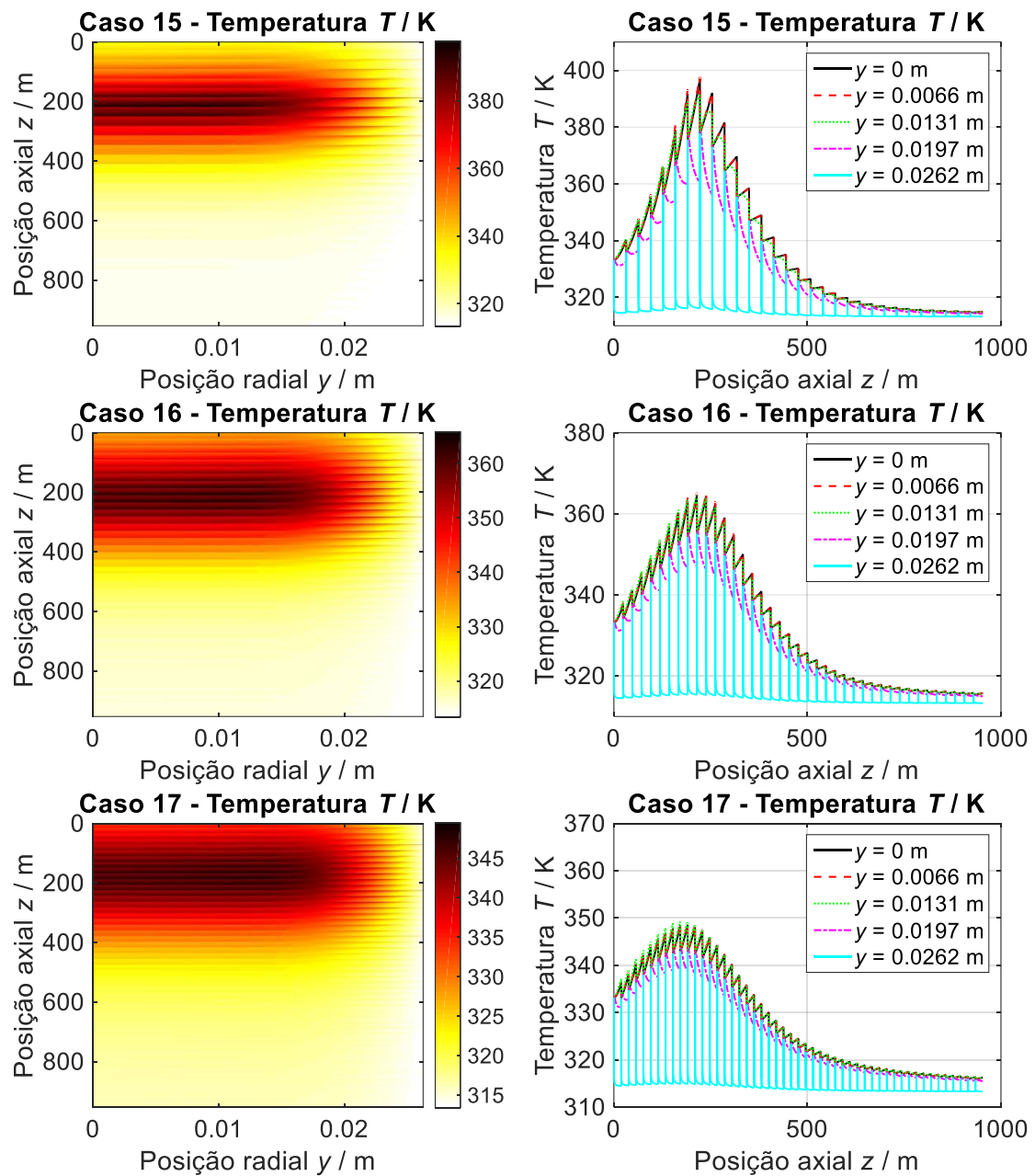
Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Figura 3.8 – Perfis de temperatura em função das posições radial e axial para as simulações em reator tubular – Casos 12-14.



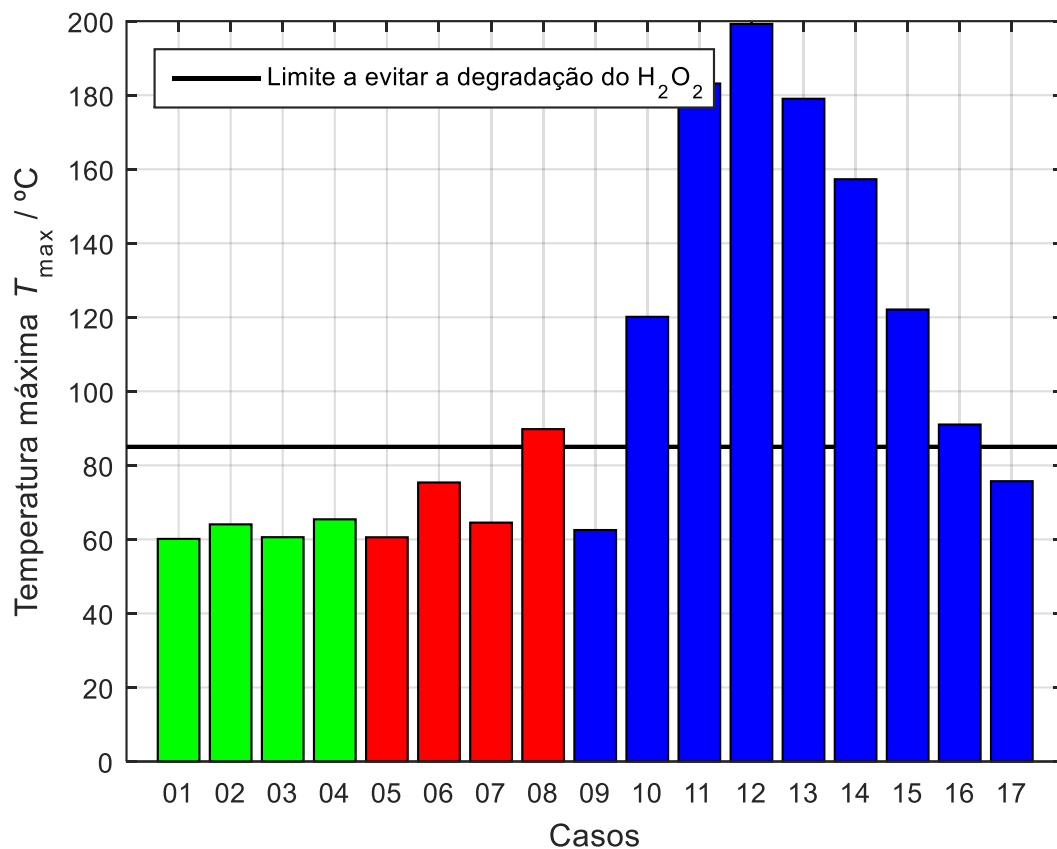
Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Figura 3.9 – Perfis de temperatura em função das posições radial e axial para as simulações em reator tubular – Casos 15-17.



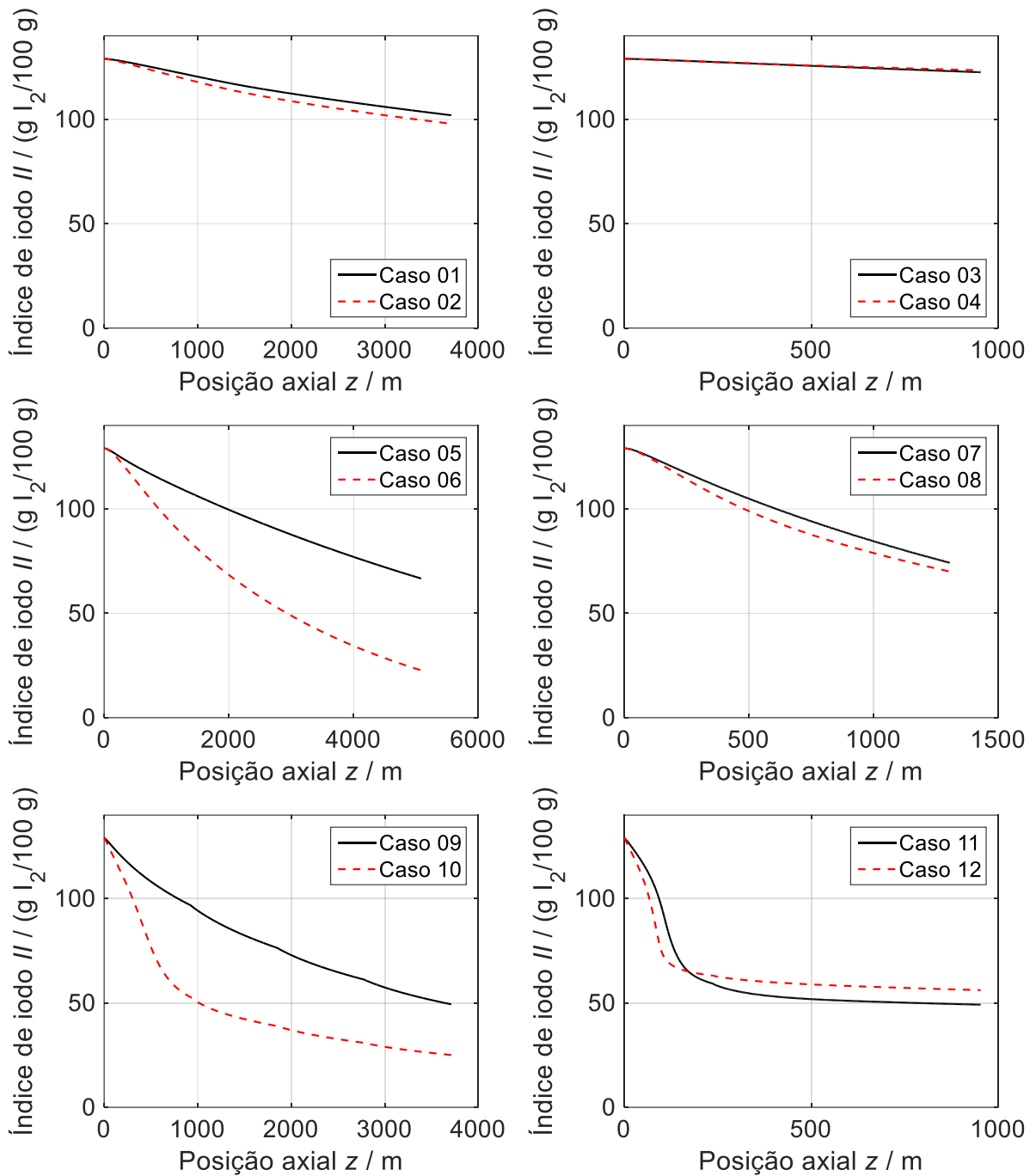
Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Figura 3.10 – Temperatura máxima dos casos analisados nas simulações em reator tubular.



Fonte: Autor “adaptado de” Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

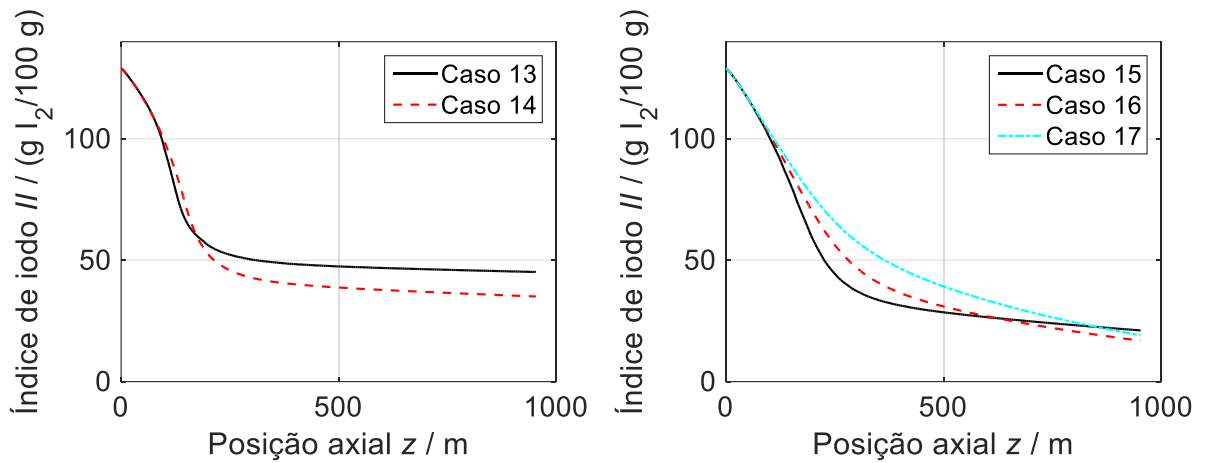
Figura 3.11 – Perfis para o índice de iodo em função da posição axial para as simulações dos Casos 01-12 em reator tubular.



Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

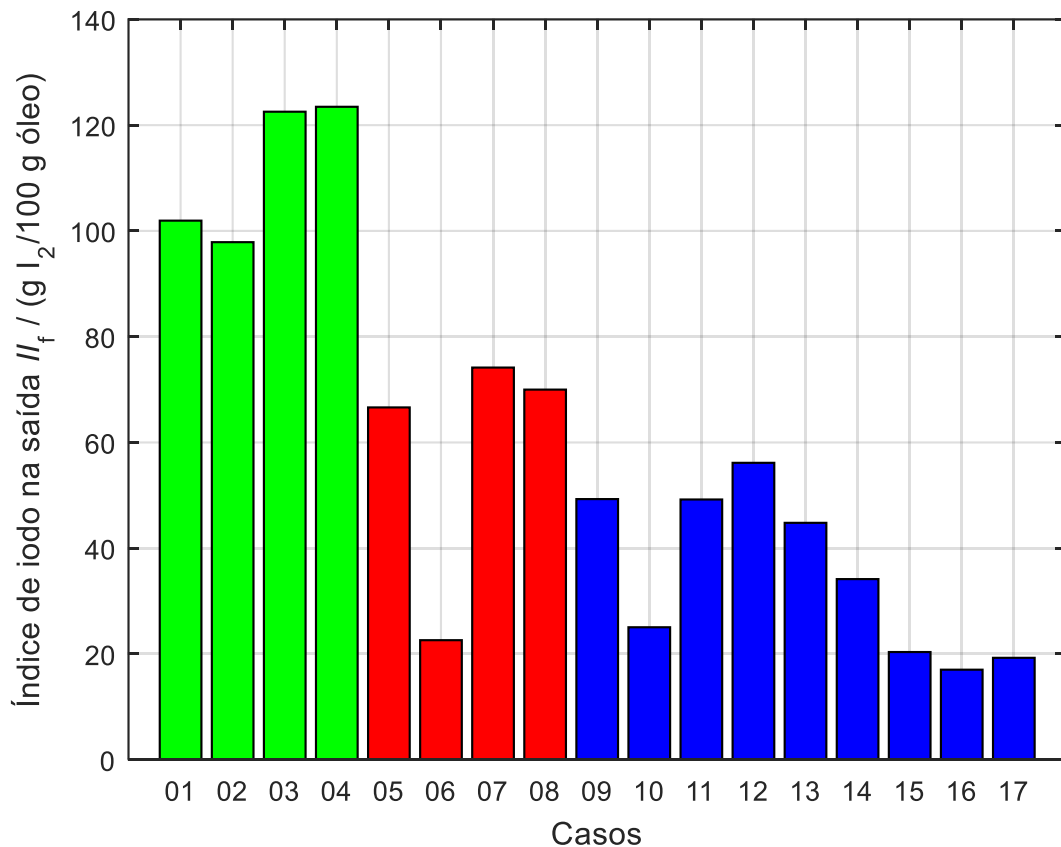


Figura 3.12 – Perfis para o índice de iodo em função da posição axial para as simulações dos Casos 13-17 em reator tubular.



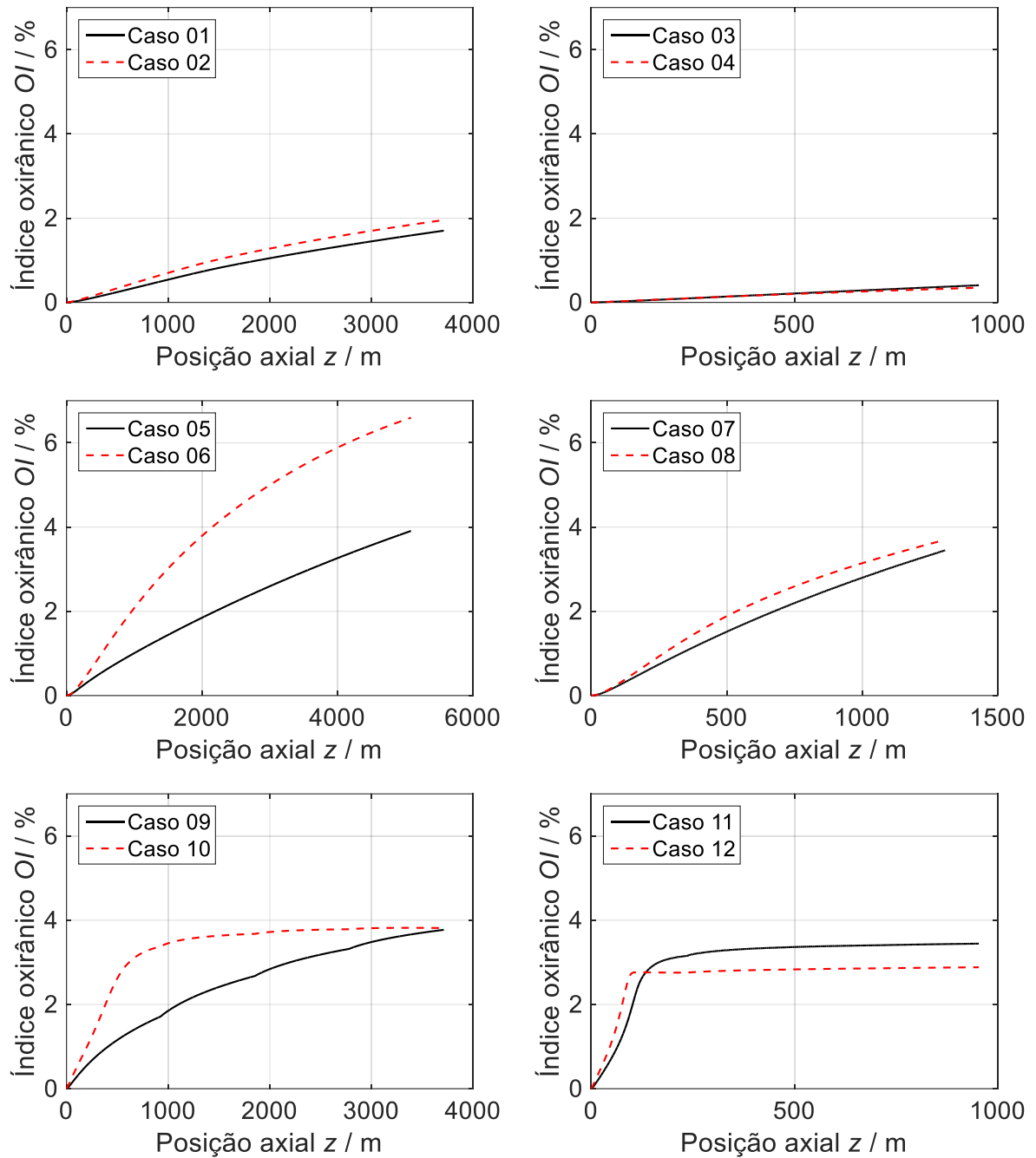
Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Figura 3.13 – Índice de iodo na saída para os casos analisados nas simulações em reator tubular.



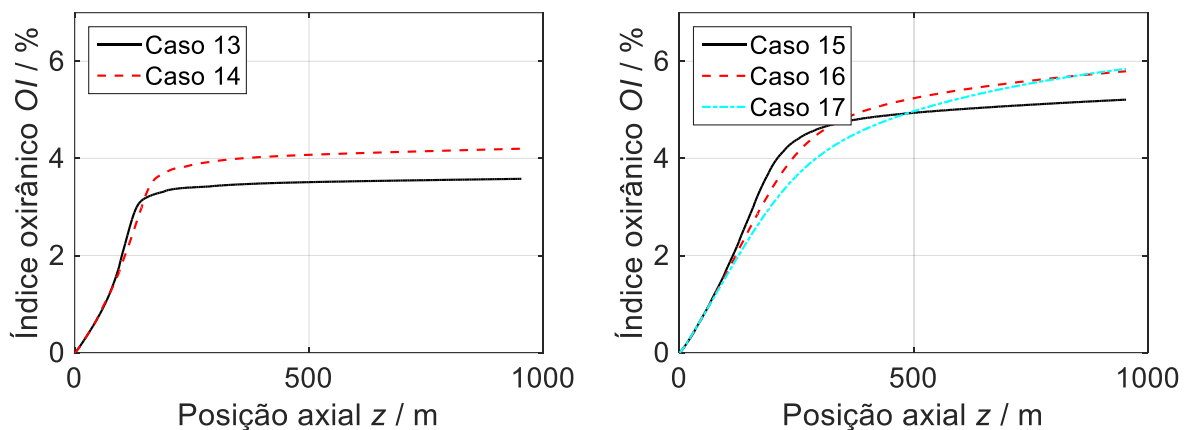
Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Figura 3.14 – Perfis para o índice oxirânico em função da posição axial para as simulações dos Casos 01-12 em reator tubular.



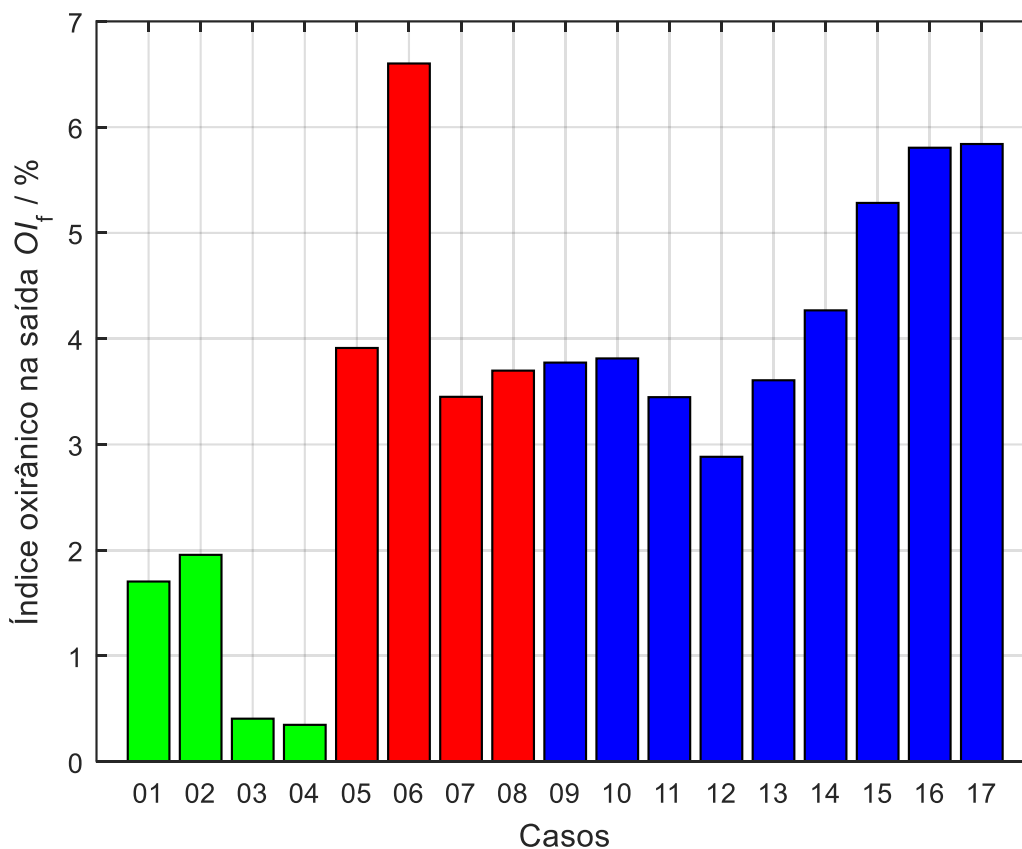
Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Figura 3.15 – Perfis para o índice oxirânico em função da posição axial para as simulações dos Casos 13-17 em reator tubular.



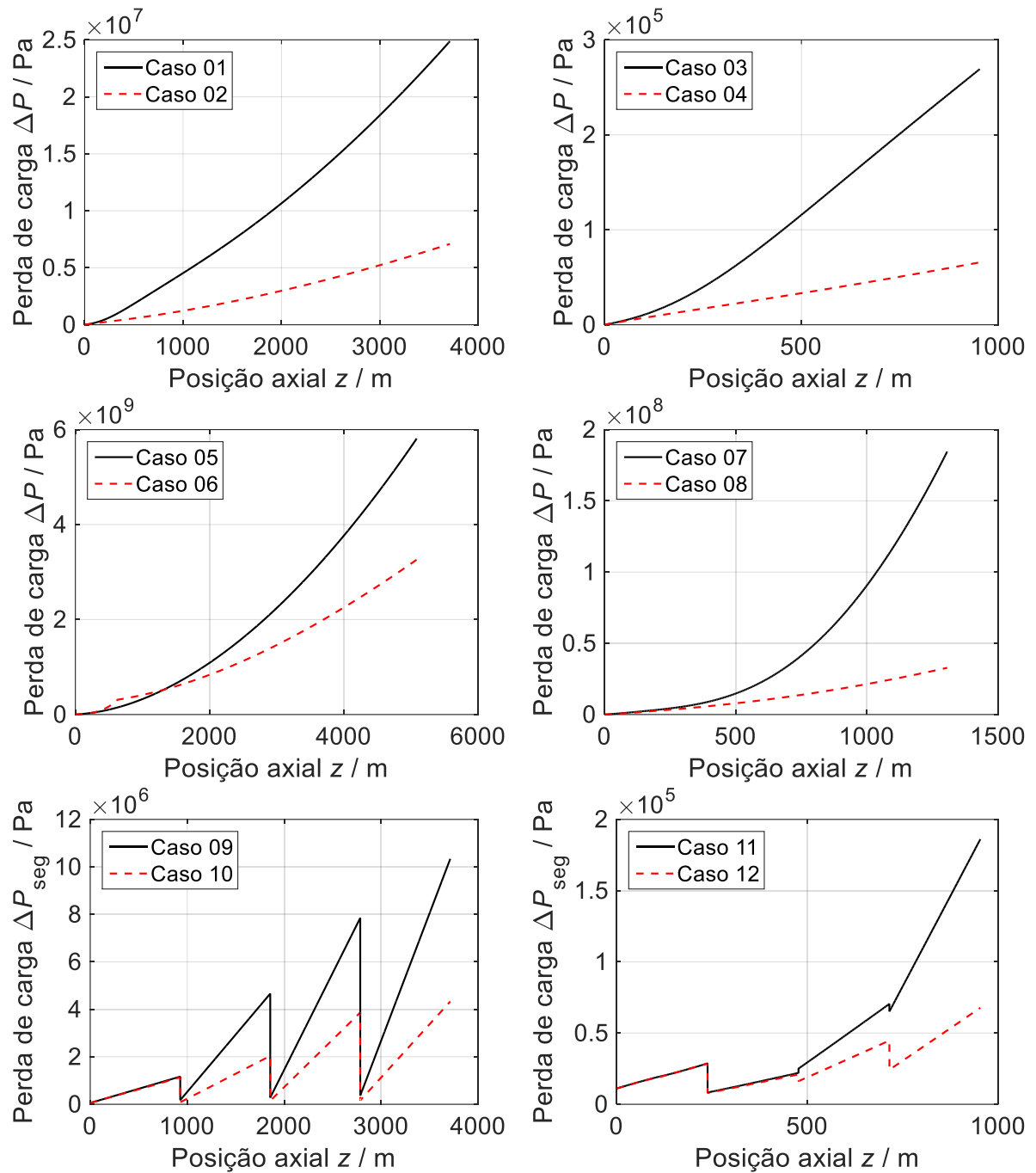
Fonte: Autor “adaptado de” Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Figura 3.16 – Índice oxirânico na saída para os casos analisados nas simulações em reator tubular.



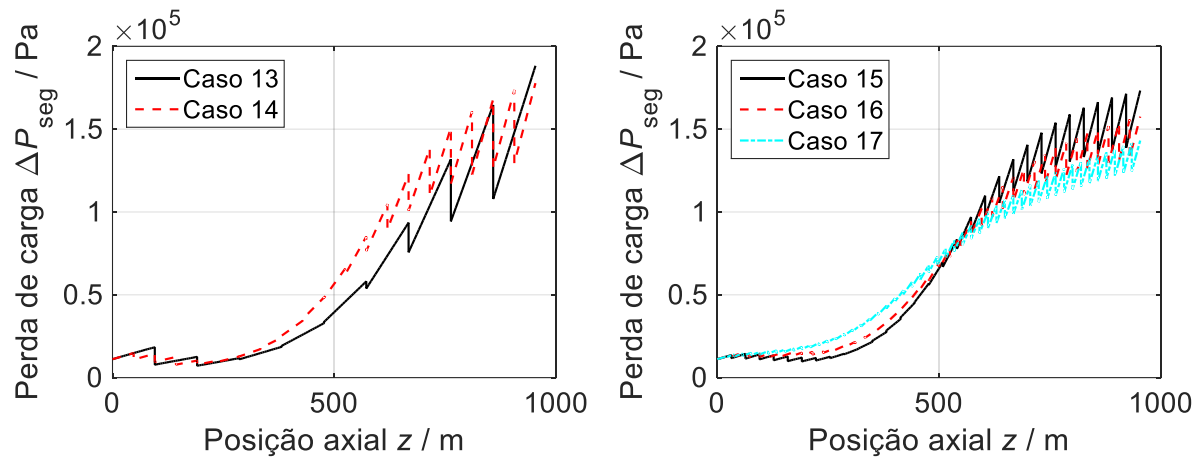
Fonte: Autor “adaptado de” Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Figura 3.17 – Perfis para a perda de carga em função da posição axial para as simulações dos Casos 01-12 em reator tubular.



Fonte: Autor "adaptado de" Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Figura 3.18 – Perfis para a perda de carga em função da posição axial para as simulações dos Casos 13-17 em reator tubular.



Fonte: Autor “adaptado de” Olivieri, De Quadros Jr. e Giudici (2021).

Primeiramente, focando-se nos Casos 01-04, na ausência de misturadores estáticos, notou-se que estes casos apresentaram os menores valores para a área interfacial volumétrica, devido aos maiores valores para os diâmetros das gotas. Em todos os casos, o meio reacional apresenta escoamento do tipo laminar, de modo que a ausência de misturadores estáticos sugere que não se consegue ser obtida uma taxa de cisalhamento significativa para que gotas de diâmetros relativamente pequenos possam ser obtidas. Isso é enfatizado quando se observa que os diâmetros das gotas apresentam valores maiores que o diâmetro do tubo para estes casos, inferindo uma tendência de coalescência das gotas.

Além disso, o fato de haver uma área interfacial relativamente pequena nos Casos 01-04 limitou os efeitos de transferência de massa e, conseqüentemente, reduziu a taxa da reação de epoxidação propriamente dita, levando a altos valores de índice de iodo (isto é, baixas conversões das insaturações) e baixos valores de índice oxirânico na saída do reator. Nestes casos, a temperatura do reator se manteve consideravelmente abaixo do limite de 85 °C, porém, isto deriva da baixa liberação de energia associada às taxas reduzidas das reações exotérmicas. A ausência de misturadores tem como vantagem proporcionar uma menor perda de carga, mas sua aplicação prática para um tempo de residência médio de 2 h pode ser considerada inviável, visto que o produto epoxidado não atinge especificações adequadas.

Já os Casos 05-17 demonstraram que o uso de misturadores estáticos tende a aumentar consideravelmente a taxa de cisalhamento sobre o meio reacional, de modo a se obter menores diâmetros das gotas da fase dispersa e, conseqüentemente, maiores valores para a área interfacial volumétrica. Isto tende a intensificar os efeitos da transferência de massa entre as fases e a reação de epoxidação, levando a menores valores de índice de iodo e maiores valores de índice oxirânico na saída do reator, em comparação aos casos sem misturadores.

Porém, ao se intensificar as reações exotérmicas, há também um aumento na taxa de energia liberada pelas mesmas, podendo causar um considerável *overshoot* (elevação) na temperatura do meio reacional. Este *overshoot* na temperatura tende a ser mais proeminente: (1) caso o diâmetro do reator seja maior, devido à maior resistência à transferência de calor; (2) caso a temperatura do fluido de troca térmica seja maior, devido à menor taxa de remoção de calor. A verificação da temperatura máxima que o meio reacional pode atingir é importante para se ter um parâmetro de segurança ao processo. No presente estudo, considerou-se um limite de 85 °C para a temperatura do meio reacional, a partir do qual a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio pode se tornar mais relevante e causar o *thermal runaway*. Dos casos apresentados com misturadores estáticos, nota-se, pela Figura 3.10, que somente os Casos 05, 06, 07, 09 e 17 apresentaram uma temperatura máxima abaixo deste limite.

Particularmente, o uso de anéis de Raschig como misturadores estáticos (Casos 05-08) proporcionou as condições que levaram ao maior valor de índice oxirânico na saída do reator (6,49%, no Caso 06), associado a um índice de iodo de 24,59 g I<sub>2</sub>/100 g, valores equivalentes a uma conversão de insaturações de 80,9% e um rendimento na produção de grupos oxirânicos de 86,3% (tomando-se como base o índice de iodo do óleo de soja de 129 g I<sub>2</sub>/100 g e o índice oxirânico máximo de 7,52%). Além disso, neste caso, a temperatura era cerca de 8,7 °C inferior ao limite de 85 °C. Isto sugere que gotas da fase dispersa com diâmetros da ordem de 10<sup>-3</sup> m já são suficientes para intensificar as reações desejadas prioritariamente em comparação às reações interfaciais indesejadas de ruptura do grupo oxirânico. Contudo, o fato de haver anéis de Raschig distribuídos ao longo de todo o reator leva a perdas de carga com valores extremamente altos. Por exemplo, no Caso 06, a perda de carga de 2,52×10<sup>10</sup> Pa equivale a cerca de 249000 vezes a pressão

atmosférica, de modo que o bombeamento do meio reacional nestes casos se torna impraticável.

Por outro lado, o uso de determinado número de misturadores estáticos do tipo SMX (Casos 09-17), posicionados somente em alguns pontos do reator, resulta em perdas de carga com ordens de grandeza consideravelmente menores que o uso de anéis de Raschig. Em particular, os Casos 11-17 resultaram em uma perda de carga ainda menor que os Casos 09-10, visto que os Casos 11-17 simularam um reator com menor comprimento.

Evidentemente, a perda de carga tende a aumentar ao se incluir um maior número de misturadores SMX, já que há um maior atrito do meio reacional com as superfícies dos mesmos. Porém, o aumento do número de misturadores apresenta a vantagem de proporcionar uma melhor mistura do meio reacional, levando a uma maior dispersão radial da energia liberada pelas reações e, conseqüentemente, reduzindo o *overshoot* de temperatura.

Nos Casos 09-17, também se nota que, com o uso de misturadores SMX, são atingidos diâmetros menores do que os obtidos pelo uso de anéis de Raschig. Da mesma forma que os casos com anéis de Raschig, estes diâmetros relativamente pequenos tendem a intensificar os efeitos de transferência de massa e da reação de epoxidação. Porém, ao se reduzir muito este diâmetro, o aumento da área interfacial também tende a intensificar as reações interfaciais de quebra do grupo oxirânico. Isto pode ser verificado ao se observar que o valor de índice oxirânico atingido no Caso 17 (5,95%) é menor do que no Caso 06 (6,49%), apesar de os valores de índice de iodo e de temperatura serem muito próximos nestes casos. Porém, novamente, ressalta-se que as condições apresentadas no Caso 17 são mais viáveis de aplicação do que no Caso 06, devido à menor perda de carga do Caso 17.

Em suma, a ausência de misturadores estáticos não foi capaz de promover a reação de epoxidação em uma taxa aplicável para o tempo de residência de 2 h. O uso de anéis de Raschig como misturadores estáticos levou a resultados promissores para as reações e para o perfil de temperatura, mas a elevada perda de carga caracterizou este cenário como impraticável. Desta forma, o uso de misturadores estáticos do tipo SMX se mostrou como a alternativa mais viável, quando aplicado a um reator tubular de maior diâmetro (e menor comprimento). Para se promover uma melhor dispersão da energia liberada pelas reações exotérmicas,

o aumento no número de misturadores SMX se mostrou essencial. Com isto, conclui-se que o caso mais viável para aplicação prática se refere ao uso de 50 misturadores SMX em um reator de 2" de diâmetro envolto por um fluido de resfriamento a 40 °C (Caso 17). Este caso levou a um índice oxirânico de 5,95% (rendimento de 79,1%), a um índice de iodo de 21,43 g I<sub>2</sub>/100 g (conversão de 83,4%) e a uma perda de carga total de  $2,65 \times 10^6$  Pa, de modo que a temperatura máxima atingida pelo meio reacional foi 350,71 K, cerca de 7,4 °C abaixo do limite considerado a se evitar a reação de degradação do peróxido de hidrogênio.

### 3.3.2 Resultados das simulações em milirreator

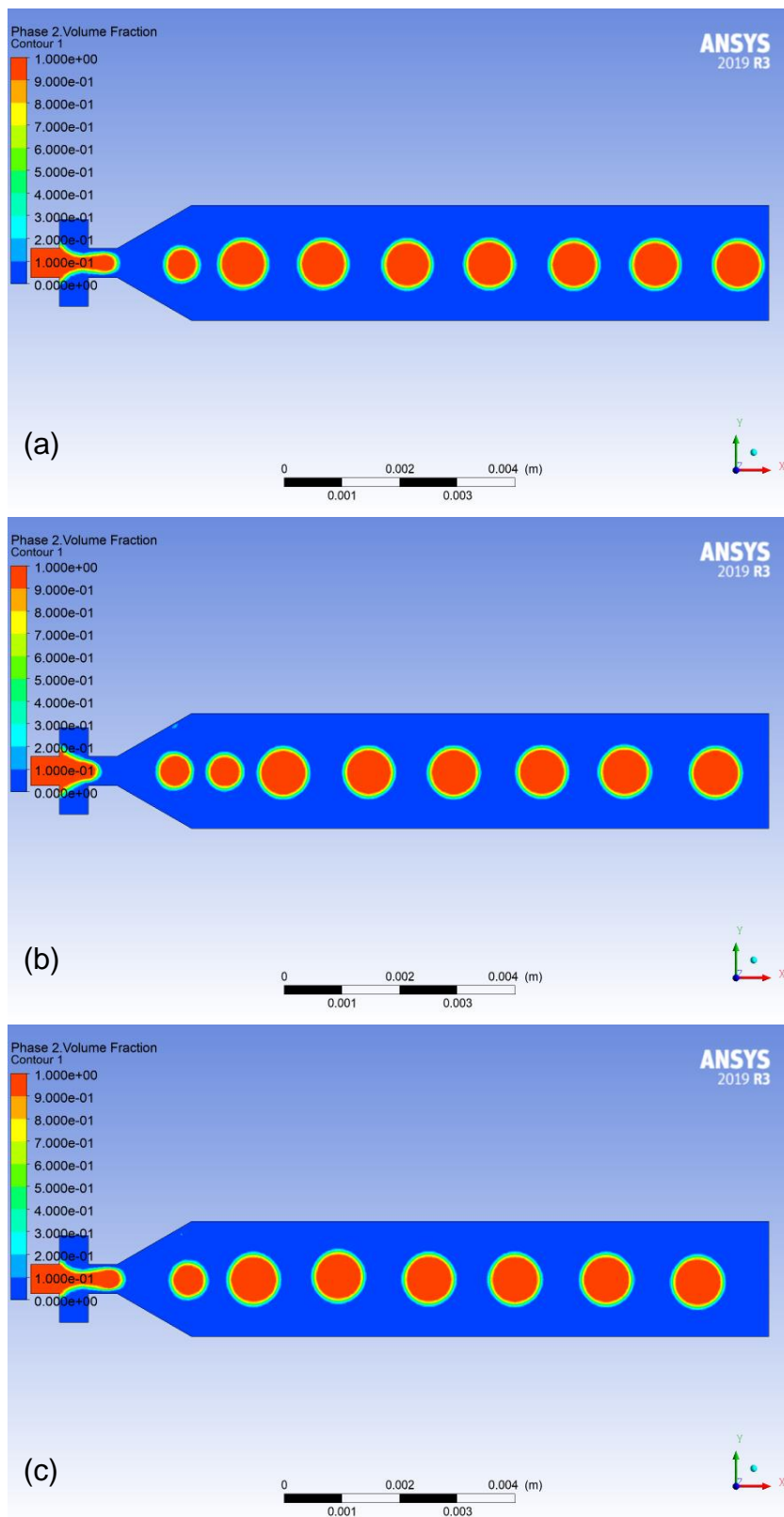
Primeiramente, dentro deste objeto de estudo, foram apresentados os resultados referentes à fluidodinâmica da mistura simplificada de óleo de soja e água no trecho inicial do milirreator em diferentes temperaturas, conforme mostra a Figura 3.19. Nesta figura, foram apresentados perfis para a fração volumétrica da fase dispersa (fase aquosa). Os perfis sugerem que a variação da temperatura não apresenta um impacto significativo sobre a formação das gotas da fase dispersa, já que os diâmetros destas gotas resultaram em valores muito próximos. Com base nestes perfis, estimou-se um diâmetro médio de 0,79 mm para as gotas da fase dispersa associados à vazão volumétrica total de  $1,20 \times 10^{-5}$  L·s<sup>-1</sup>, levando a uma área interfacial volumétrica de 7595 m<sup>-1</sup>.

O efeito da vazão volumétrica total do meio reacional também foi avaliado para a formação das gotas da fase dispersa. A Figura 3.20 apresenta uma comparação entre os perfis obtidos para a fração volumétrica da fase dispersa, ao se alterar a vazão volumétrica total. Neste caso, nota-se uma variação no diâmetro obtido para as gotas da fase dispersa: enquanto a vazão de  $1,20 \times 10^{-5}$  L·s<sup>-1</sup> havia levado ao diâmetro de 0,79 mm, estimou-se um diâmetro de 0,95 mm ao se aumentar a vazão para  $1,20 \times 10^{-4}$  L·s<sup>-1</sup>. Ao se reduzir a vazão para  $1,20 \times 10^{-6}$  L·s<sup>-1</sup>, contudo, nota-se que não são geradas gotas (em formato esférico). É possível que isto tenha ocorrido devido à taxa de cisalhamento insuficiente associada a uma velocidade de escoamento relativamente baixa, impedindo a formação de gotas esféricas e levando a um escoamento. Com o escoamento gerado, a área interfacial é reduzida, fazendo com que o uso desta vazão tenha sido descartado em testes posteriores.



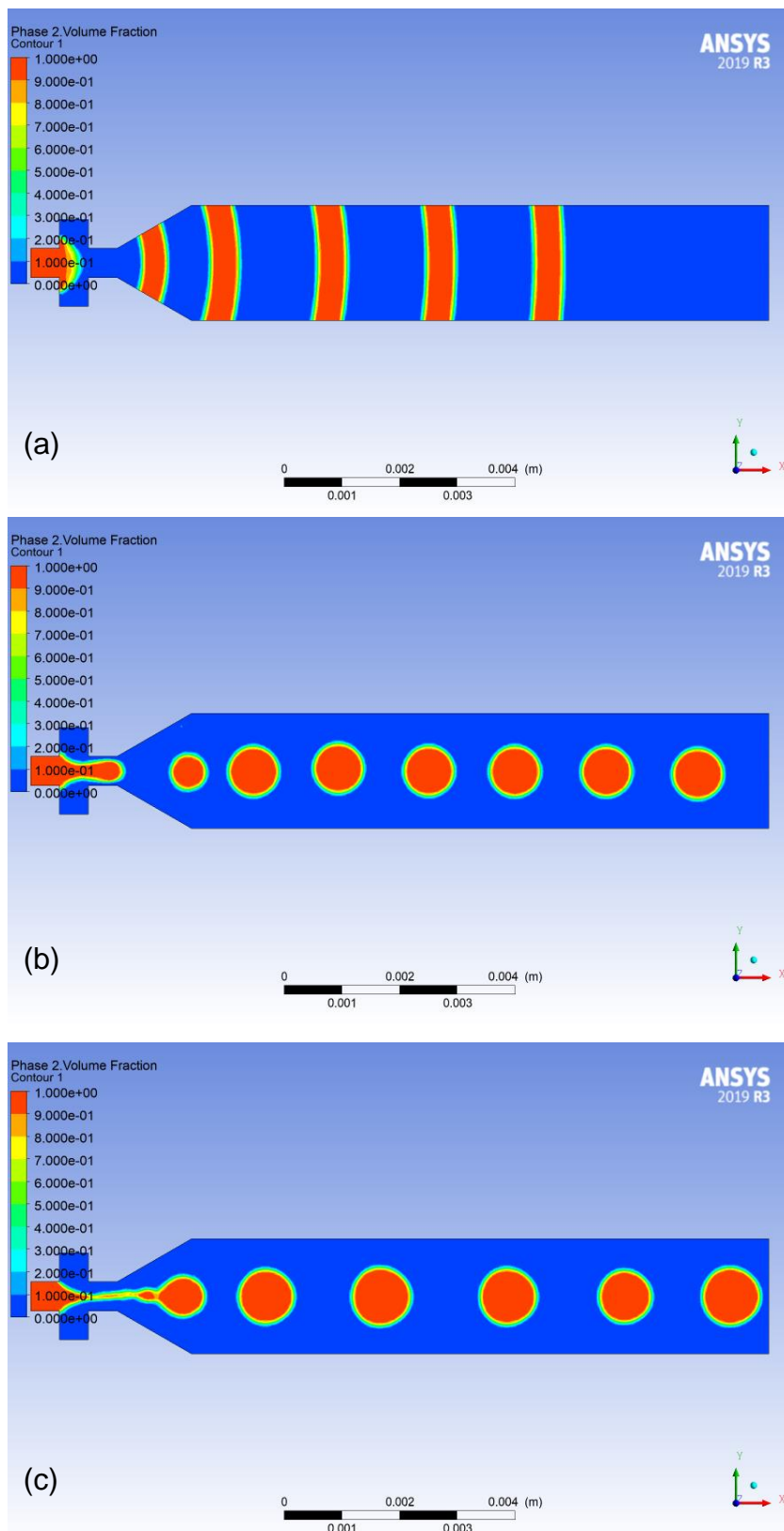
Portanto, apesar de a temperatura não ter uma influência significativa sobre a formação das gotas, a vazão (velocidade) do meio reacional apresentou um impacto considerável.

Figura 3.19 – Efeito da temperatura sobre a fluidodinâmica da mistura de óleo de soja e água na seção de alimentação e mistura do milirreator, para a vazão volumétrica total de  $1,20 \times 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ : (a), 313,15 K; (b), 333,15 K; (c), 353,15 K.



Fonte: Autor.

Figura 3.20 – Efeito da vazão volumétrica total sobre a fluidodinâmica da mistura de óleo de soja e água na seção de alimentação e mistura do milirreator, para a temperatura de 353,15 K: (a),  $1,20 \times 10^{-6} \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b),  $1,20 \times 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (c),  $1,20 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ .



Fonte: Autor.

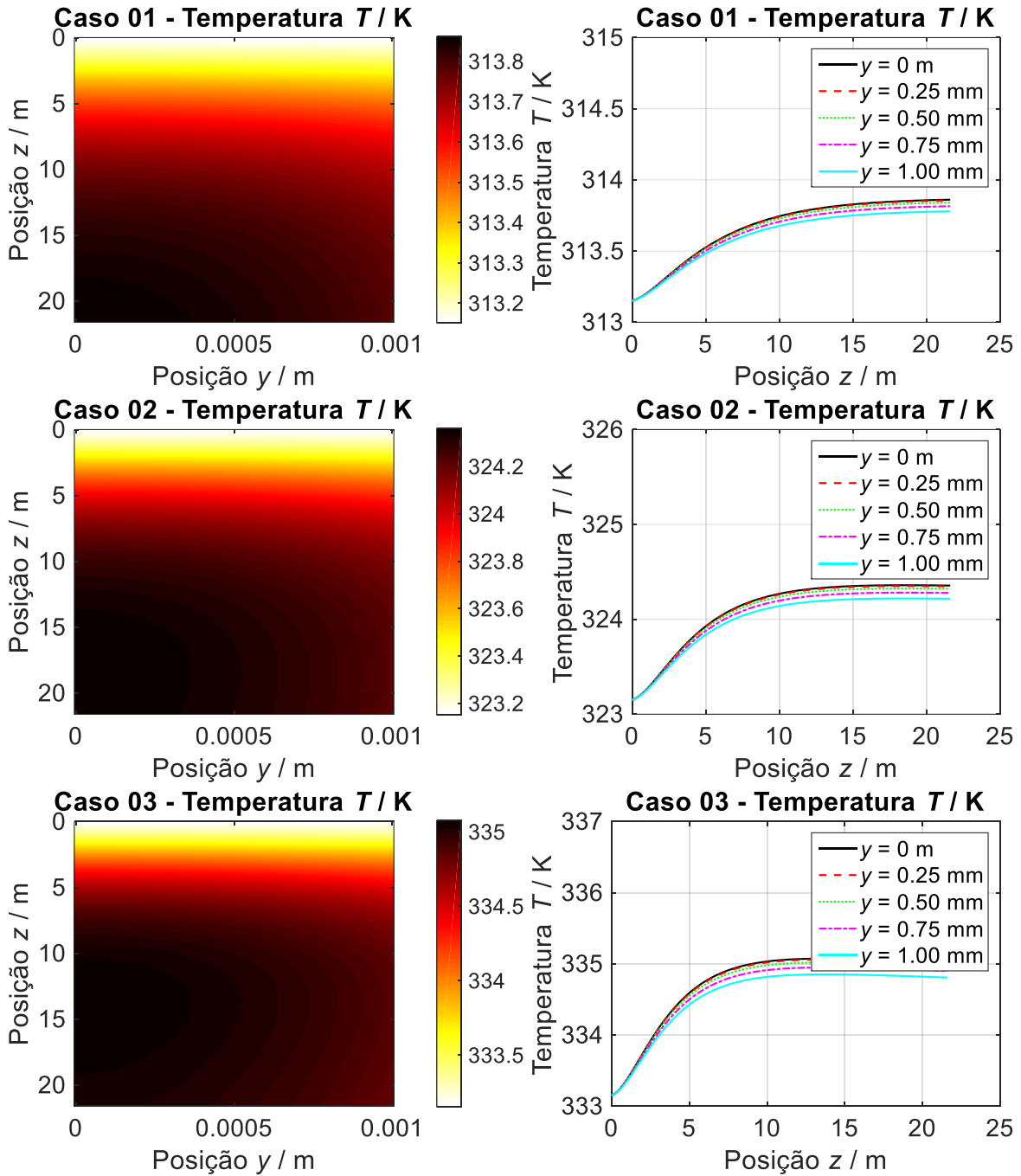
Tendo posse da dimensão das gotas da fase dispersa e, conseqüentemente, da área interfacial volumétrica, foram realizadas as simulações do sistema reacional no milirreator por completo. Os principais resultados foram resumidos na Tabela 3.5. Os perfis de temperatura para os casos analisados foram expressos na Figura 3.21 à Figura 3.24. Já os comportamentos dos índices de iodo e oxirânico foram descritos, respectivamente, pela Figura 3.25 e Figura 3.26.

Tabela 3.5 – Resultados dos casos estudados para as simulações em milirreator.

Caso	$D_{32} / \text{m}$	$a_v / \text{m}^{-1}$	$T_{\text{max}} / \text{K}$	$I / \text{g I}_2 / (100 \text{ g})$	$OI / \%$
01	$9,5 \times 10^{-4}$	$6,32 \times 10^3$	313,86	$124,74 \pm 0,22$	$0,27 \pm 0,01$
02	$9,5 \times 10^{-4}$	$6,32 \times 10^3$	324,36	$121,11 \pm 0,24$	$0,49 \pm 0,02$
03	$9,5 \times 10^{-4}$	$6,32 \times 10^3$	335,07	$115,86 \pm 0,25$	$0,82 \pm 0,02$
04	$9,5 \times 10^{-4}$	$6,32 \times 10^3$	346,03	$109,07 \pm 0,30$	$1,24 \pm 0,02$
05	$9,5 \times 10^{-4}$	$6,32 \times 10^3$	357,23	$101,69 \pm 0,44$	$1,68 \pm 0,03$
06	$7,9 \times 10^{-4}$	$7,60 \times 10^3$	313,87	$81,19 \pm 1,56$	$2,90 \pm 0,09$
07	$7,9 \times 10^{-4}$	$7,60 \times 10^3$	324,39	$56,38 \pm 1,44$	$4,32 \pm 0,08$
08	$7,9 \times 10^{-4}$	$7,60 \times 10^3$	335,14	$32,01 \pm 1,11$	$5,63 \pm 0,06$
09	$7,9 \times 10^{-4}$	$7,60 \times 10^3$	346,17	$15,41 \pm 0,88$	$6,43 \pm 0,05$
10	$7,9 \times 10^{-4}$	$7,60 \times 10^3$	357,49	$9,16 \pm 0,88$	$6,62 \pm 0,05$

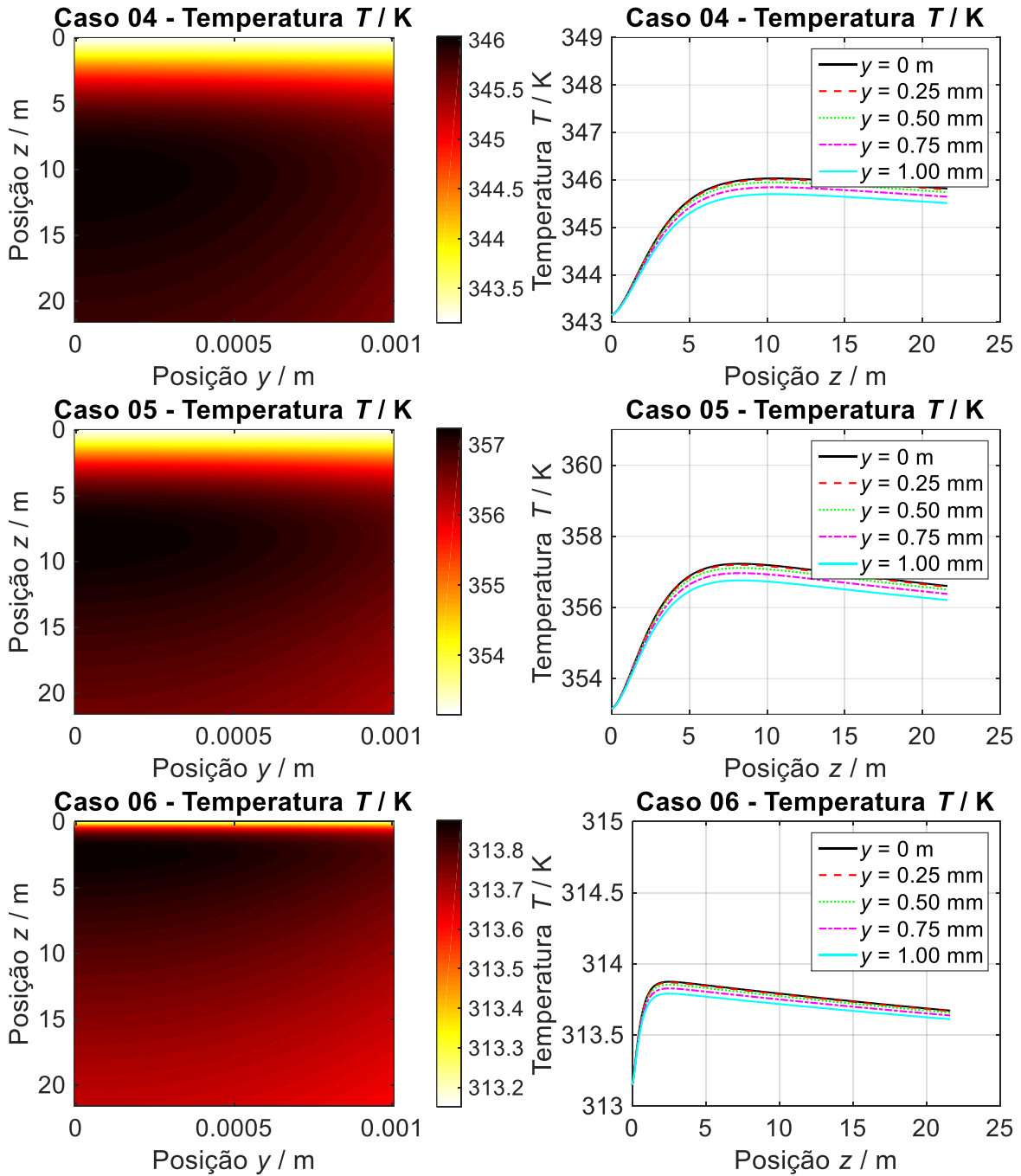
Fonte: Autor.

Figura 3.21 – Perfis de temperatura em função do comprimento e da largura para as simulações dos Casos 01-03 em milirreator.



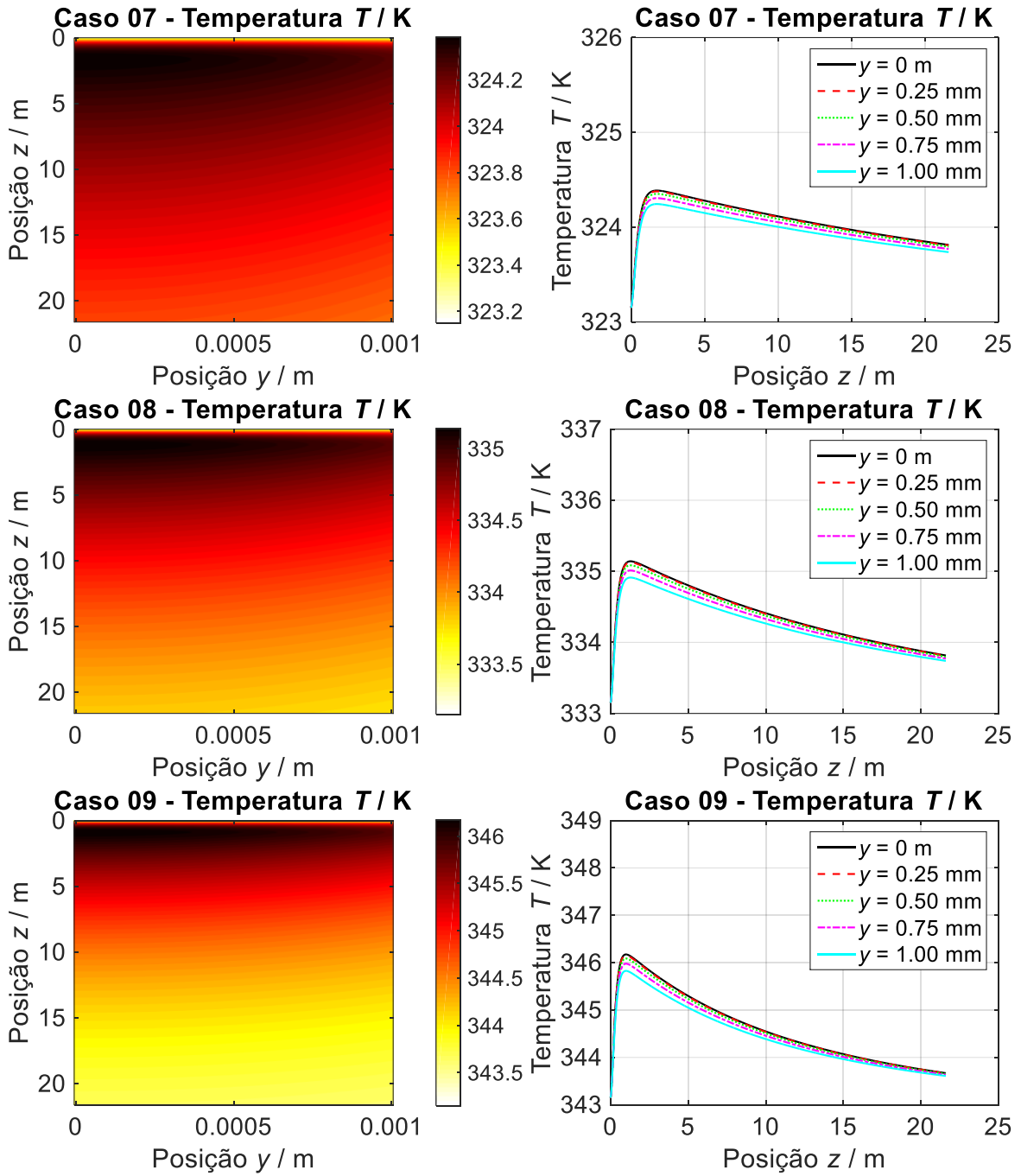
Fonte: Autor.

Figura 3.22 – Perfis de temperatura em função do comprimento e da largura para as simulações dos Casos 04-06 em milirreator.



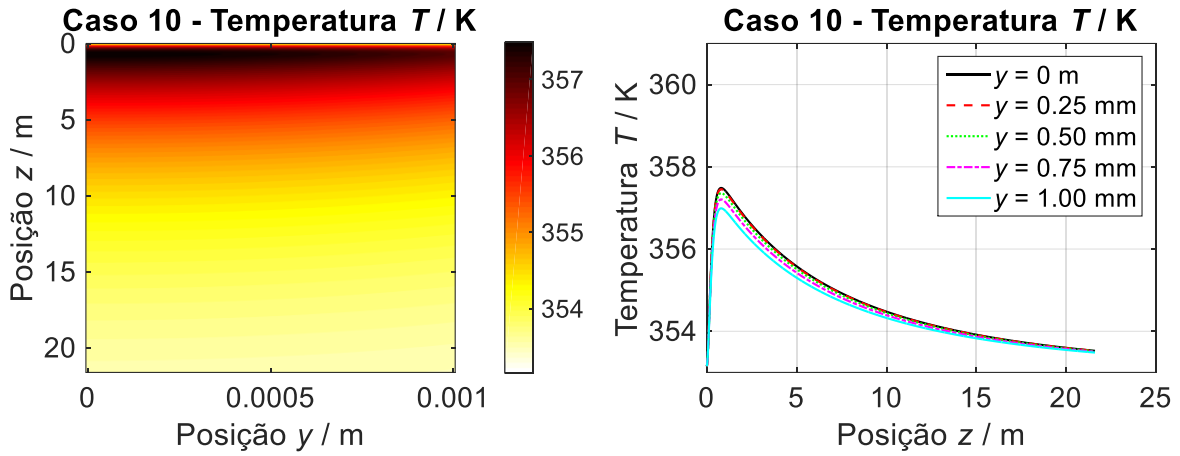
Fonte: Autor.

Figura 3.23 – Perfis de temperatura em função do comprimento e da largura para as simulações dos Casos 07-09 em milirreator.



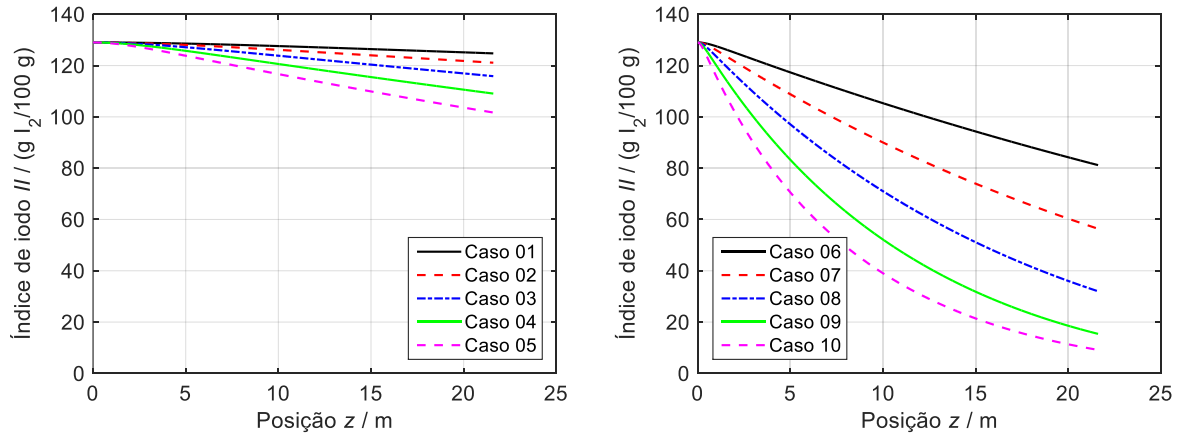
Fonte: Autor.

Figura 3.24 – Perfis de temperatura em função do comprimento e da largura para as simulações do Caso 10 em milirreator.



Fonte: Autor.

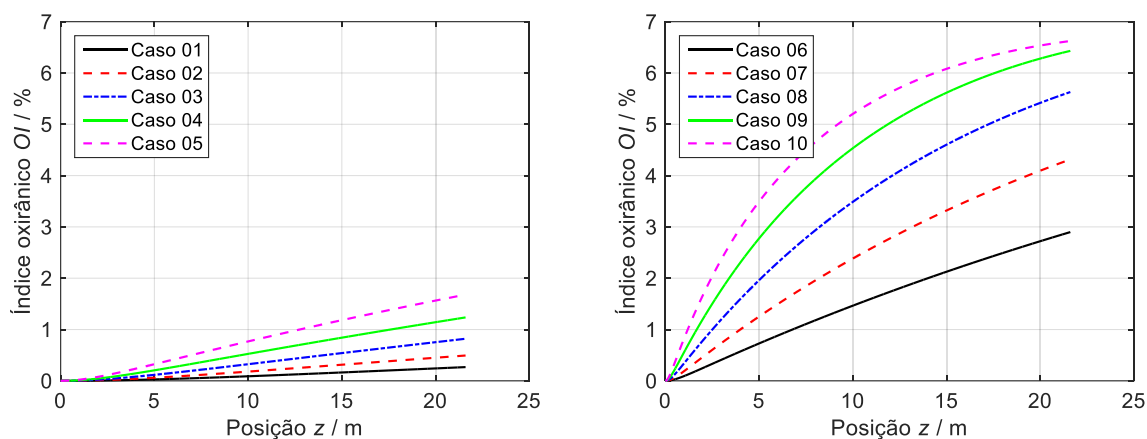
Figura 3.25 – Perfis para o índice de iodo em função do comprimento para as simulações em milirreator.



Fonte: Autor.



Figura 3.26 – Perfis para o índice oxirânico em função do comprimento para as simulações em milirreator.



Fonte: Autor.

Com base nos resultados apresentados destas simulações, nota-se que a aplicação do tempo de residência médio igual a 720 s (Casos 01-05) resultou em valores consideravelmente baixos para o índice oxirânico e altos valores para o índice de iodo na corrente de saída do milirreator. Estes resultados sugerem que não houve tempo suficiente para o processamento da reação, ao menos nas condições propostas. Os resultados diferem de estudos da literatura apresentados previamente no tópico de Revisão Bibliográfica, em que foram obtidos valores promissores para estas propriedades com base em tempos de residência da ordem de minutos (CORTESE; DE CROON; HESSEL, 2012; HE et al., 2013; MASHHADI; HABIBI; VARMIRA, 2018; PHIMSEN et al., 2017; SANTACESARIA et al., 2012; VANOYE et al., 2017).

Um dos fatores que pode levar à discrepância entre os resultados apresentados aqui e a literatura deriva do uso de reatores com geometrias ou misturadores diferentes, o que pode impactar no diâmetro das gotas da fase dispersa e, conseqüentemente, nos efeitos de transferência de massa e nas taxas das reações.

Contudo, acredita-se que as diferentes condições reacionais tenham uma influência maior sobre estes resultados. No presente estudo, foram utilizadas proporções de reagentes previamente testadas juntamente com valores de temperatura a se evitar a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, sem adição de catalisadores ou estabilizantes (DE QUADROS JR., 2015; OLIVIERI; DE

QUADROS JR.; GIUDICI, 2020). As proporções dos reagentes levaram a um excesso de peróxido de hidrogênio de cerca de 40% em relação às insaturações do óleo de soja, além de uma baixa concentração de ácido fórmico, o qual é regenerado no sistema reacional.

Já os estudos de Santacesaria et al. (2012), He et al. (2013) e Phimsen et al. (2017), e Mashhadi, Habibi e Varmira (2018) fazem uso de catalisadores. Cortese, De Croon e Hessel (2012) fazem uso de temperaturas mais elevadas do que as propostas no presente estudo. E por fim, Vanoye et al. (2017) seguem outro sistema reacional para obtenção do produto epoxidado (reação de Mukiyama). Com exceção de Vanoye et al. (2017), é esperado que as condições adotadas nestes estudos citados intensifiquem as reações, levando a maiores conversões (menores índices de iodo) e/ou maiores valores de índice oxirânico para tempos de residência da ordem de minutos.

Entretanto, considerando-se as condições reacionais do presente estudo, ao se elevar o tempo de residência médio para 7200 s (Casos 06-10), foi possível obter menores valores de índice de iodo e maiores valores de índice oxirânico, comparativamente aos Casos 01-05.

Para todos os casos, como esperado, o aumento da temperatura intensifica as reações, diminuindo o índice de iodo, ou seja, aumentando a conversão de insaturações. Este aumento da temperatura também ocasionou um aumento no índice oxirânico. Isto sugere que as reações desejadas de formação do ácido perfórmico e de epoxidação foram mais beneficiadas por este aumento de temperatura do que as reações indesejadas. Algo que pode ter contribuído para isto foram os diâmetros obtidos para as gotas, próximos a  $10^{-3}$  m. No tópico anterior, com simulações do reator tubular com uso de misturadores do tipo SMX, foram estimadas gotas da fase dispersa consideravelmente menores, que levavam a uma maior área interfacial e intensificavam as reações de quebra do anel e reduziam o índice oxirânico.

Além disto ao contrário do que foi observado nas simulações do tópico anterior (reator tubular), o emprego de altas temperaturas para o fluido de troca térmica para um milirreator não tendem a gerar um alto *overshoot* de temperatura, devido à maior área de troca térmica do milirreator. Como se pode observar pelos resultados dos Casos 05 e 10, a temperatura máxima ultrapassa a temperatura do fluido de troca térmica em, respectivamente, 4,08 e 4,34 K. Estes valores sugerem

segurança na aplicação de milirreatores, do ponto de vista térmico, já que, em nenhum dos casos, estas temperaturas não ultrapassam o limite de 85 °C estipulado para a decomposição do peróxido de hidrogênio se tornar mais relevante.

Como o *overshoot* de temperatura não foi um fator tão relevante nestas simulações, nota-se que a operação do milirreator em uma maior temperatura é mais vantajosa. Dentre os cenários associados a um tempo de residência de 7200 s (Casos 06-10), o Caso 10 se mostrou o mais promissor. Neste caso, foi obtido o maior valor de índice oxirânico (6,62%, equivalente a um rendimento de 88,0%) e o menor valor de índice de iodo (9,16 g I<sub>2</sub>/100 g, equivalente a uma conversão de insaturações de 92,9%), associados a um perfil de temperatura que se encontra abaixo do limite de 85 °C. Apesar destes resultados não serem associados a um tempo de residência tão reduzido quanto os estudos propostos na literatura, o tempo de residência de 7200 s (2 h) é notavelmente inferior aos tempos de batelada de 8 a 12 h usualmente empregados para esta reação industrialmente.

### 3.4 CONCLUSÃO

No Capítulo 3 desta tese, foi realizada a aplicação do modelo cinético desenvolvido para a epoxidação do óleo de soja, descrito no Capítulo 2, com o intuito de se analisar a *performance* do sistema em reatores contínuos que levam a um tempo reacional inferior ao convencional em reatores batelada ou semi-batelada.

Primeiramente, o modelo foi aplicado para simular o comportamento do meio reacional em um reator tubular convencional (com diâmetro de 1" ou 2"), variando-se a temperatura e considerando-se a ausência ou presença de misturadores estáticos (anéis de Raschig ou misturadores do tipo SMX<sup>TM</sup>), com tempo reacional de 2 h. A ausência de misturadores não foi promissora, visto que a coalescência de gotas da fase dispersa tende a ocorrer de forma significativa, o que diminui a área interfacial e limita os efeitos de transferência de massa no sistema, fazendo com que a reação praticamente não ocorresse. Ao se adicionar anéis de Raschig ao longo de todo o comprimento do reator para se manter as gotas da fase dispersa, houve uma melhora significativa nos resultados de índice de iodo e índice oxirânico (24,59 g I<sub>2</sub>/100 g e 6,49%, respectivamente, foram os resultados mais promissores), porém, a elevada perda de carga, da ordem de 10<sup>10</sup> Pa, tornou este cenário impraticável. Já ao se considerar misturadores do tipo SMX, para o caso de 50 misturadores, os

resultados estimados foram promissores e considerados os mais viáveis para se testar industrialmente: índice de iodo de 21,43 g I<sub>2</sub>/100 g, índice oxirânico de 5,95% e perda de carga total de 2,65×10<sup>6</sup> Pa.

Para as simulações do meio reacional em um milirreator, em um primeiro momento, foi analisada a fluidodinâmica para formação de gotas da fase dispersa, em diferentes condições. Tendo posse do tamanho das gotas e negligenciando-se efeitos de coalescência das mesmas, foi possível simular o comportamento do sistema reacional em milirreator, para diferentes vazões (ou tempos de residência médios) e temperaturas. Para um tempo reacional de 2 h e temperatura de 353,15 K, pôde-se estimar um produto epoxidado com índice de iodo igual a 9,16 g I<sub>2</sub>/100 g e um índice oxirânico igual a 6,62%.

## REFERÊNCIAS

ANSYS INC. **Ansys® Meshing, version 2019 R3, Help System, Theory Guide**, 2019.

CORTESE, B.; DE CROON, M. H. J. M.; HESSEL, V. High-temperature epoxidation of soybean oil in flow-speeding up elemental reactions wanted and unwanted. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 4, p. 1680–1689, 2012.

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

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2016.

GRAVES, R. S. et al. The thermal conductivity of AISI 304L stainless steel. **International Journal of Thermophysics**, v. 12, n. 2, p. 409–415, Mar. 1991.

GUNN, D. J. Axial and radial dispersion in fixed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 2, p. 363–373, Jan. 1987.

HAN, B.; PENG, D.-Y. A group-contribution correlation for predicting the acentric factors of organic compounds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 71, n. 2, p. 332–334, Abr. 1993.

HE, W. et al. Epoxidation of soybean oil by continuous micro-flow system with continuous separation. **Organic Process Research and Development**, v. 17, n. 9, p. 1137–1141, 2013.

HILL, C. G.; ROOT, T. W. **Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design, Second Edition**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014.

LEGRAND, J.; MORANÇAIS, P.; CARNELLE, G. Liquid-liquid dispersion in an SMX-Sulzer static mixer. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 79, n. 8, p.

949–956, Nov. 2001.

MARRERO-MOREJÓN, J.; PARDILLO-FONTDEVILA, E. Estimation of pure compound properties using group-interaction contributions. **AIChE Journal**, v. 45, n. 3, p. 615–621, Mar. 1999.

MASHHADI, F.; HABIBI, A.; VARMIRA, K. Enzymatic production of green epoxides from fatty acids present in soapstock in a microchannel bioreactor. **Industrial Crops and Products**, v. 113, p. 324–334, Mar. 2018.

MUOBOM, S. S. et al. A Review on Plasticizers and Eco-Friendly Bioplasticizers: Biomass Sources and Market. **International Journal of Engineering Research & Technology**, v. 9, p. 1138–1144, 2020.

NIKITIN, E. D. et al. Critical properties of hydrogen peroxide determined from direct measurements. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 27, n. 9, p. 945–952, Set. 1995.

OLIVIERI, G. V.; DE QUADROS JR., J. V.; GIUDICI, R. Evaluation of Potential Designs for a Continuous Epoxidation Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 39, p. 14099–14112, Set. 2021.

OLIVIERI, G. V.; DE QUADROS JR., J. V.; GIUDICI, R. Epoxidation Reaction of Soybean Oil: Experimental Study and Comprehensive Kinetic Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 42, p. 18808–18823, Out. 2020.

PHIMSEN, S. et al. Epoxidation of methyl oleate in a TiO<sub>2</sub> coated-wall capillary microreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 594–599, 2017.

PRICE, D. M.; JARRATT, M. Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites. **Thermochimica Acta**, v. 392–393, p. 231–236, Set. 2002.

RAYNER, M. Scales and forces in emulsification. In: **Engineering Aspects of Food Emulsification and Homogenization**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. p. 3–59.

REAY, D.; RAMSHAW, C.; HARVEY, A. **Process Intensification - Engineering for Efficiency, Sustainability and Flexibility**. 2 ed. Waltham: Butterworth-Heinemann, 2013.

RIAZI, M. R.; WHITSON, C. H. Estimating diffusion coefficients of dense fluids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 12, p. 3081–3088, 2002.

SANTACESARIA, E. et al. Biphasic model describing soybean oil epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in continuous reactors. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 26, p. 8760–8767, 2012.

SIGMA-ALDRICH. **Raschig rings**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/raschigrings1234598765>>. Acesso em: 23 jan. 2023.

SLAWECKI, T. K.; MOLSTAD, M. C. Thermal Conductivity of Water, Glycols, and Glycol Ethers. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 48, n. 6, p. 1100–1103, Jun. 1956.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 7 ed. Boston: McGraw-Hill, 2005.

STANKIEWICZ, A. I.; MOULIJN, J. A. **Re-engineering the chemical processing plant : process intensification**. New York: Marcel Dekker, 2003.

THERON, F.; LE SAUZE, N.; RICARD, A. Turbulent liquid-liquid dispersion in sulzer SMX mixer. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 2, p. 623–632, Jan. 2010.

USTRA, M. K. et al. Effect of temperature and composition on density, viscosity and thermal conductivity of fatty acid methyl esters from soybean, castor and *Jatropha curcas* oils. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 460–466, Mar. 2013.

VANOYE, L. et al. Epoxidation of methyl oleate with molecular oxygen: Implementation of Mukaiyama reaction in flow. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, n. 5, p. 1600281, Mai. 2017.

WALSTRA, P. Principles of emulsion formation. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 2, p. 333–349, Jan. 1993.

ZHANG, J.; XU, J.-Y. Rheological behaviour of oil and water emulsions and their flow characterization in horizontal pipes. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 2, p. 324–331, Fev. 2016.

## 4 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO NO SISTEMA ÓLEO DE SOJA-ÁGUA

No Capítulo 2 da presente tese, um ponto incluído no modelo cinético proposto refere-se ao equilíbrio de fases no sistema reacional líquido-líquido, por meio de coeficientes de partição. No caso, foram considerados os coeficientes de partição do ácido fórmico e do ácido perfórmico, substâncias que participam de reações em ambas as fases do sistema. Anteriormente, para quantificar tais coeficientes de partição, haviam sido consideradas correlações presentes na literatura, desenvolvidas a partir de um programa computacional (SANTACESARIA et al., 2011). O intuito do presente Capítulo 4 foi a determinação experimental de coeficientes de partição no sistema, ao menos para o ácido fórmico, e compará-los com os valores decorrentes da correlação utilizada no Capítulo 2.

### 4.1 INTRODUÇÃO

Conforme visto em capítulos anteriores, o sistema reacional de epoxidação de óleos vegetais, partindo-se do óleo em questão, de peróxido de hidrogênio e um ácido carboxílico, comumente consiste em um sistema bifásico com uma fase líquida aquosa e uma fase líquida orgânica. Desta forma, efeitos de equilíbrio de fases são bastante relevantes no sistema, de modo que seu estudo é essencial para predições de melhores condições reacionais.

No sistema reacional mencionado, a reação do ácido carboxílico com o peróxido de hidrogênio gera o perácido orgânico correspondente. Dentre todas as substâncias envolvidas, é particularmente relevante analisar como o ácido carboxílico e o perácido gerado se comportam no equilíbrio de fases, visto que são as substâncias que participam de reações em ambas as fases do sistema ora como produtos ora como reagentes, migrando entre as mesmas através de efeitos de transferência de massa.

A propriedade que quantifica como uma substância se subdivide em um sistema bifásico é denominada coeficiente de partição e consiste em uma constante de equilíbrio, definida matematicamente pela razão entre as concentrações molares da substância em questão em cada fase. Apesar de não tão usuais, existem ainda variações para se definir o coeficiente de partição baseadas em propriedades

diferentes de concentrações molares, tais como frações molares ou concentrações em outras bases.

Estudos anteriores quantificaram o coeficiente de partição do ácido acético no sistema reacional, verificando-se os efeitos da temperatura e da proporção de substâncias. Rangarajan et al. (1995) determinaram o coeficiente de partição do ácido acético em meio a um sistema simplificado, contendo apenas óleo de soja e água. Sinadinović-Fišer e Janković (2007) fizeram estudo semelhante, ajustando modelos termodinâmicos aos dados. Janković et al. (2016) realizaram a medição dos coeficientes de partição do ácido acético em um sistema mais realista, que continha óleo de oliva, óleo de oliva epoxidado, água e peróxido de hidrogênio, também incluindo o ajuste de modelos termodinâmicos. Janković, Govedarica e Sinadinović-Fišer (2020) fizeram um estudo considerando-se o sistema quinário composto por ácido acético, óleo de linhaça, óleo de linhaça epoxidado, água e peróxido de hidrogênio, cujos resultados foram utilizados para modelar o comportamento do sistema reacional. Nos estudos citados, os efeitos de se variar a temperatura e a proporção de substâncias impactaram significativamente nos resultados de coeficientes de partição.

No caso do ácido fórmico, Santacesaria et al. (2011) propuseram uma equação que descreve o efeito da temperatura sobre os coeficientes de partição do mesmo no sistema bifásico. A equação foi determinada com auxílio do programa computacional SPARC, que leva em conta interações entre os componentes do sistema, e foi utilizada no capítulo de modelagem cinética da presente tese. O estudo ainda inclui equações para os coeficientes de partição do ácido perfórmico e do peróxido de hidrogênio, determinados de maneira semelhante. É interessante notar que as três substâncias (ácido fórmico, ácido perfórmico e peróxido de hidrogênio) resultaram em coeficientes de partição tais que estas substâncias tendem mais à fase aquosa do que à fase orgânica. Porém, o ácido perfórmico tende a permanecer na fase orgânica em maior quantidade que o ácido fórmico, que, por sua vez, tende a permanecer na fase orgânica em maior quantidade que o peróxido de hidrogênio. Portanto, as equações obtidas pelo programa SPARC para os coeficientes de partição estão de acordo com o sentido físico associado ao sistema reacional.

O presente capítulo teve por objetivo determinar experimentalmente o coeficiente de partição do ácido fórmico no sistema bifásico contendo óleo de soja e



água em diferentes temperaturas e proporções. Os resultados foram submetidos a ajustes de modelos termodinâmicos.

## 4.2 METODOLOGIA

A presente seção descreve a metodologia adotada para os experimentos e modelagem dos resultados referentes aos coeficientes de partição.

### 4.2.1 Experimentos de coeficiente de partição

Óleo de soja (Conad,  $\eta = 124 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ ), ácido fórmico (Honeywell/Fluka, fração mássica  $\geq 0,98$ ) e água destilada foram utilizados sem purificações adicionais.

Um reator encamisado, com capacidade de 0,5 L foi empregado para realização dos experimentos para estimativa do coeficiente de partição do ácido fórmico em um sistema bifásico contendo água destilada e óleo de soja. Massas de óleo de soja ( $m_{SO}$ ), de água ( $m_W$ ) e de ácido fórmico ( $m_{FA}$ ) foram pesadas e adicionadas ao reator, obedecendo-se às proporções especificadas na Tabela 4.1 e visando-se obter uma massa total de cerca de 400 g. A fase superior (orgânica) foi agitada mecanicamente a 50 rpm, enquanto a fase inferior (aquosa) foi agitada magneticamente. Pela camisa do reator, escoava água, proveniente de um banho termostático com temperatura ( $T_b$ ) especificada na Tabela 4.1. O sistema pode ser visualizado por meio de um dos experimentos realizados, conforme Figura 4.1. Cada experimento possuía uma duração mínima de 1 h.

Figura 4.1 – Sistema para experimentos de estimativa de coeficientes de partição.



Fonte: Autor.

Tabela 4.1 – Planejamento experimental para estimativa de coeficientes de partição do ácido fórmico.

Experimento	$T_b / ^\circ\text{C}$	$m_{\text{SO}}/m_{\text{W}}$	$m_{\text{FA}}/(m_{\text{SO}} + m_{\text{W}})$
P01	30	1	0,03
P02	50	1	0,03
P03	70	1	0,03
P04	30	1	0,05
P05	50	1	0,05
P06	70	1	0,05
P07	30	2	0,03
P08	50	2	0,03
P09	70	2	0,03
P10	30	2	0,05
P11	50	2	0,05
P12	70	2	0,05
P13	30	3	0,03
P14	50	3	0,03
P15	70	3	0,03
P16	30	3	0,05
P17	50	3	0,05
P18	70	3	0,05

Fonte: Autor.

Após o término de cada experimento, cerca de 0,2 g da fase aquosa foram coletados, pesados e diluídos em 10 mL de água destilada. Após a adição de 2 gotas de solução de fenolftaleína, as amostras foram tituladas com uma solução aquosa de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (fatorada). A concentração de ácido fórmico na fase aquosa ( $c_{\text{FA}}^{\text{aq}}$ ), em  $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , foi determinada com base na concentração da solução de hidróxido de sódio ( $c_{\text{NaOH}}^{\text{aq}}$ ), no fator de correção da solução de hidróxido de sódio ( $f_{\text{NaOH}}^{\text{aq}}$ ), no volume de titulante gasto ( $V_{\text{NaOH}}^{\text{aq}}$ ) e na massa da amostra de fase aquosa ( $m_{\text{amostra}}^{\text{aq}}$ ), conforme equação (4.1).

$$c_{FA}^{aq} = \frac{c_{NaOH}^{aq} f_{NaOH}^{aq} V_{NaOH}^{aq}}{m_{amostra}^{aq}} \quad (4.1)$$

Cerca de 25 g da fase orgânica foram coletados, pesados e diluídos em 100 mL de uma mistura de etanol e dietil éter (em mesma proporção volumétrica). Após a adição de 2 gotas de solução de fenolftaleína, as amostras foram tituladas com uma solução etanólica de hidróxido de sódio 0,1 mol·L<sup>-1</sup> (fatorada). A concentração de ácido fórmico na fase orgânica ( $c_{FA}^{org}$ ), em mol·g<sup>-1</sup>, foi determinada com base na concentração da solução de hidróxido de sódio ( $c_{NaOH}^{org}$ ), no fator de correção da solução de hidróxido de sódio ( $f_{NaOH}^{org}$ ), no volume de titulante gasto ( $V_{NaOH}^{org}$ ) e na massa da amostra de fase aquosa ( $m_{amostra}^{org}$ ), conforme equação (4.2).

$$c_{FA}^{org} = \frac{c_{NaOH}^{org} f_{NaOH}^{org} V_{NaOH}^{org}}{m_{amostra}^{org}} \quad (4.2)$$

Os coeficientes de partição do ácido fórmico entre a fase aquosa e a fase orgânica, com base em concentrações, foram estimados conforme equação (4.3):

$$H_{FA,c} = \frac{c_{FA}^{aq}}{c_{FA}^{org}} \quad (4.3)$$

O planejamento experimental especificado na Tabela 4.1 visava verificar o efeito da temperatura, da proporção entre as fases e da proporção de ácido fórmico no sistema sobre os coeficientes de partição estimados.

#### 4.2.2 Modelagem termodinâmica

Assumindo-se que a temperatura do conteúdo dentro do reator ( $T$ ) era igual à temperatura do banho termostático, os coeficientes de partição foram ajustados linearmente em função da temperatura, conforme equação (4.4), em que  $b_1$  é o coeficiente linear e  $b_2$  é o coeficiente angular:

$$H_{FA,c} = b_1 + b_2 T \quad (4.4)$$

Os modelos termodinâmicos UNIQUAC (*Universal Quasichemical*) e NRTL (*Non-Random Two Liquid*) também foram empregados para ajustar os resultados de coeficientes de partição (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999). Para tanto, através de dados coletados experimentalmente, estimou-se os coeficientes de partição com base em frações molares ( $H_{FA,x}$ ) – equação (4.5), sendo  $x_{FA}^{aq}$  e  $x_{FA}^{org}$  as frações molares do ácido fórmico nas fases aquosa e orgânica, respectivamente.

$$H_{FA,x} = \frac{x_{FA}^{aq}}{x_{FA}^{org}} \quad (4.5)$$

Introduz-se a equação (4.6), relacionada ao equilíbrio de fases, em que  $\gamma$  representa o coeficiente de atividade (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999):

$$\gamma_{FA}^{aq} x_{FA}^{aq} = \gamma_{FA}^{org} x_{FA}^{org} \quad (4.6)$$

Ao substituir a equação (4.6) em (4.5), tem-se a equação (4.7):

$$H_{FA,x} = \frac{\gamma_{FA}^{org}}{\gamma_{FA}^{aq}} \quad (4.7)$$

O Anexo B detalha o equacionamento dos modelos empregados. Para o modelo UNIQUAC, foram estimados quatro parâmetros ajustáveis (energias características  $\Delta u$ ). Já para o modelo NRTL, foram estimados seis parâmetros ajustáveis (energias características  $\Delta g$  e parâmetros  $\alpha$  associados à não-aleatoriedade das misturas). As estimativas dos parâmetros levaram em conta a função objetivo (4.8):

$$OF = \min_{\text{parâmetros}} \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} (H_{FA,x,i,\text{exp}} - H_{FA,x,i,\text{mod}})^2 \quad (4.8)$$

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os coeficientes de partição do ácido fórmico entre a água e o óleo de soja foram determinados conforme procedimento descrito e encontram-se resumidos na Tabela 4.2. Tais valores foram expressos em função de concentrações ( $H_{FA,c}$ ) e em função de seus equivalentes em frações molares ( $H_{FA,x}$ ).

Tabela 4.2 – Coeficientes de partição do ácido fórmico entre água e óleo de soja.

Experimento	$T_b / ^\circ\text{C}$	$m_{SO}/m_W$	$m_{FA}/(m_{SO} + m_W)$	$H_{FA,c}$	$H_{FA,x}$
P01	30	1	0,03	223,2	3,77
P02	50	1	0,03	192,4	4,20
P03	70	1	0,03	153,1	3,34
P04	30	1	0,05	215,2	4,82
P05	50	1	0,05	195,6	4,36
P06	70	1	0,05	182,4	4,08
P07	30	2	0,03	384,8	8,49
P08	50	2	0,03	353,1	7,80
P09	70	2	0,03	348,9	7,72
P10	30	2	0,05	389,7	8,93
P11	50	2	0,05	366,2	8,37
P12	70	2	0,05	348,1	8,00
P13	30	3	0,03	516,2	11,57
P14	50	3	0,03	468,8	10,52
P15	70	3	0,03	421,5	9,44
P16	30	3	0,05	570,8	13,29
P17	50	3	0,05	484,3	11,29
P18	70	3	0,05	449,5	10,44

Fonte: Autor.

Nota-se que todos os valores dos coeficientes de partição são consideravelmente maiores que 1, indicando a maior tendência do ácido fórmico de se dissolver na água do que no óleo de soja. Tal observação pode ser discutida em termos de interações intermoleculares. Os átomos de oxigênio do ácido fórmico podem interagir via ligação de hidrogênio com os átomos de hidrogênio da água,

bem como o átomo de oxigênio da água pode interagir via ligação de hidrogênio com um dos átomos de hidrogênio do ácido fórmico. Tais interações são muito intensas, em comparação com a possibilidade do ácido fórmico (molécula polar) interagir com as cadeias muito apolares do óleo de soja. Efeitos estéreos também podem contribuir para os resultados observados, isto é, pode haver uma dificuldade associada ao posicionamento das moléculas de ácido fórmico em meio às grandes cadeias de triglicerídeos do óleo de soja.

Dentre os três efeitos analisados, a temperatura e a proporção entre as quantidades de óleo de soja e de água ( $m_{SO}/m_W$ ) aparentam ser os mais significativos, variando consideravelmente os resultados dos coeficientes de partição  $H_{FA,c}$ . Por outro lado, a proporção de ácido fórmico ( $m_{FA}/(m_{SO} + m_W)$ ) teve um efeito menos significativo sobre os resultados.

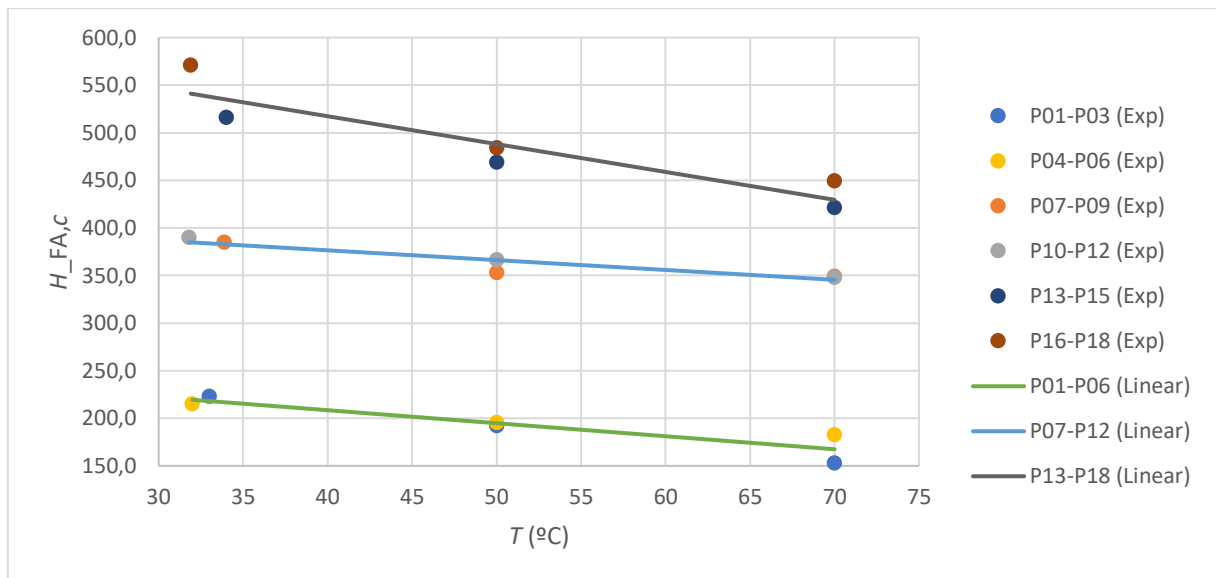
O aumento da temperatura tendeu a reduzir os coeficientes de partição, indicando um aumento na migração das moléculas de ácido fórmico para o óleo de soja. Este efeito pode ser explicado pelo aumento da temperatura tender a afastar as moléculas do óleo de soja, possibilitando uma melhor alocação das moléculas de ácido fórmico entre elas. Outra explicação que corrobora isso é a redução na viscosidade do óleo de soja em altas temperaturas, facilitando a entrada de moléculas de ácido fórmico.

Já o aumento na proporção entre óleo de soja e água teve um efeito contrário, levando a um aumento no coeficiente de partição. Uma possível explicação para isso deriva da tendência do ácido fórmico se dissolver mais em água do que no óleo de soja. Ao se aumentar a quantidade de óleo de soja e diminuir a quantidade de água, é esperada uma concentração maior de moléculas de ácido fórmico na água e uma diluição maior (concentração menor) de moléculas de ácido fórmico no óleo de soja, levando a maiores valores de coeficiente de partição.

Ademais, é interessante salientar que a ordem de grandeza dos coeficientes de partição em função de concentrações ( $H_{FA,c}$ ) concorda com a ordem de grandeza dos coeficientes de partição utilizados no capítulo de modelagem cinética, estes estimados por Santacesaria et al. (2011).

Os resultados foram subdivididos em 3 grupos para se expressar os coeficientes de partição através de um polinômio em função da temperatura. Os resultados do ajuste podem ser conferidos na Figura 4.2 e na Tabela 4.3.

Figura 4.2 – Coeficientes de partição do ácido fórmico entre água e óleo de soja em função da temperatura, com ajustes polinomiais (lineares).



Fonte: Autor.

Tabela 4.3 – Parâmetros e desvio-padrão dos ajustes polinomiais (lineares) dos coeficientes de partição do ácido fórmico entre água e óleo de soja.

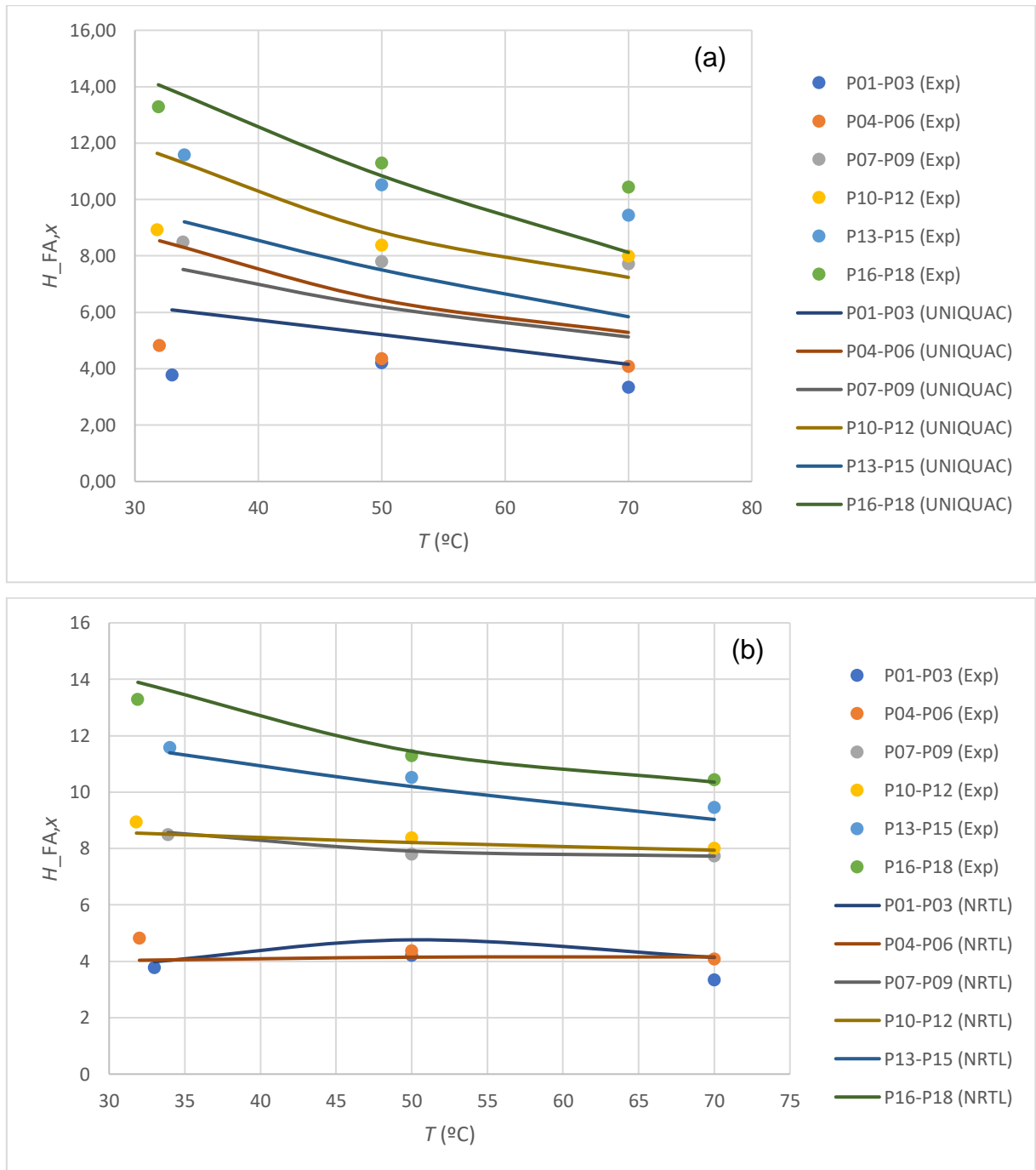
Experimentos	Coeficiente linear $a$	Coeficiente angular $b$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	Desvio-padrão
P01-P06	263,2	-1,367	10,9
P07-P12	417,8	-1,033	7,4
P13-P18	634,4	-2,927	22,8

Fonte: Autor.

Por sua vez, os coeficientes de partição em função de frações molares ( $H_{FA,x}$ ) foram ajustados com base nos modelos UNIQUAC e NRTL, cujo equacionamento se encontra no Anexo B. Os resultados dos ajustes podem ser conferidos na Figura 4.3 e na Tabela 4.4.



Figura 4.3 – Coeficientes de partição do ácido fórmico entre água e óleo de soja em função da temperatura, com ajustes: (a) modelo UNIQUAC; (b) modelo NRTL.



Fonte: Autor.

Tabela 4.4 – Parâmetros binários e desvio-padrão dos ajustes dos coeficientes de partição do ácido fórmico entre água e óleo de soja para modelos de coeficiente de atividade.

Modelo UNIQUAC		Modelo NRTL	
Desvio-padrão	2,37	Desvio-padrão	0,46
$\Delta u_{FA-W}^{aq} / J \cdot mol^{-1}$	1274	$\Delta g_{FA-W}^{aq} / J \cdot mol^{-1}$	3887
$\Delta u_{W-FA}^{aq} / J \cdot mol^{-1}$	4907	$\Delta g_{W-FA}^{aq} / J \cdot mol^{-1}$	9953
$\Delta u_{FA-SO}^{org} / J \cdot mol^{-1}$	49016	$\alpha_{FA-W}^{aq} = \alpha_{W-FA}^{aq}$	0,39
$\Delta u_{SO-FA}^{org} / J \cdot mol^{-1}$	10549	$\Delta g_{FA-SO}^{org} / J \cdot mol^{-1}$	17021
		$\Delta g_{SO-FA}^{org} / J \cdot mol^{-1}$	16901
		$\alpha_{FA-SO}^{org} = \alpha_{SO-FA}^{org}$	0,47

Fonte: Autor.

Notavelmente, o modelo NRTL forneceu um melhor ajuste aos dados experimentais, em comparação ao modelo UNIQUAC, evidenciado pelo menor valor de desvio-padrão e pela comparação visual entre os gráficos da Figura 4.3. Para ambos os modelos, foram obtidos valores positivos para as energias características.

O ajuste dos coeficientes de partição por meio de modelos de coeficiente de atividade se mostra interessante em virtude da possibilidade de uso dos resultados para se prever outras propriedades termodinâmicas acerca do sistema estudado, além da possibilidade de implementação em *softwares* de simulação de processos tipicamente utilizados na área de Engenharia Química. Particularmente, os resultados aqui expressos, quando combinados a novos experimentos de coeficientes de partição, também abrem portas para uma modelagem cinética ainda mais consistente para a epoxidação de óleos vegetais.

#### 4.4 CONCLUSÃO

O presente Capítulo 4 visou à determinação experimental de coeficientes de partição do ácido fórmico em um sistema bifásico contendo água e óleo de soja, em diferentes temperaturas, proporções de ácido fórmico e proporções de óleo de soja:água. Conforme ordem de grandeza dos valores obtidos de coeficiente de partição, notou-se a tendência do ácido fórmico permanecer em maior quantidade na

fase aquosa do que na fase orgânica, valores que se intensificaram em menores temperaturas e maiores proporções de óleo de soja:água, mas que não sofreram significativamente com variações na proporção de ácido fórmico. Os resultados foram ajustados através de polinômios lineares e dos modelos termodinâmicos para coeficientes de atividade UNIQUAC e NRTL. Dentre estes, o modelo NRTL proporcionou o melhor ajuste aos dados experimentais. Ambos os modelos termodinâmicos resultaram em energias características positivas – tais parâmetros podem ser alimentados em *softwares* de simulação de processos e, quando combinados com experimentos semelhantes para demais substâncias do sistema bifásico de epoxidação do óleo de soja, possibilitarão uma nova modelagem do sistema.

## REFERÊNCIAS

- JANKOVIĆ, M. R. et al. Liquid-liquid equilibrium constant for acetic acid in an olive oil-epoxidized olive oil-acetic acid-hydrogen peroxide-water system. **Hemijska industrija**, v. 70, n. 2, p. 165–175, 2016.
- JANKOVIĆ, M. R.; GOVEDARICA, O. M.; SINADINOVIĆ-FIŠER, S. V. The epoxidation of linseed oil with in situ formed peracetic acid: A model with included influence of the oil fatty acid composition. **Industrial Crops and Products**, v. 143, p. 111881, Jan. 2020.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3rd. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.
- RANGARAJAN, B. et al. Kinetic parameters of a two-phase model for in situ epoxidation of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 10, p. 1161–1169, 1995.
- SANTACESARIA, E. et al. A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a fed-batch reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 198–209, 2011.
- SINADINOVIĆ-FIŠER, S.; JANKOVIĆ, M. Prediction of the partition coefficient for acetic acid in a two-phase system soybean oil-water. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 7, p. 669–674, Jul. 2007.

## 5 ESTUDO EXPERIMENTAL DA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EM MILIRREATOR E EM MICRORREATOR

O Capítulo 5 desta tese focou no estudo experimental da epoxidação do óleo de soja, considerando-se dois equipamentos, um milirreator e um microrreator, sendo subdividida em seções de introdução, metodologia, resultados e conclusão.

### 5.1 INTRODUÇÃO

Em se tratando de reações envolvendo óleos vegetais, muitos estudos foram encontrados sobre performar a produção de biodiesel através do uso de microrreatores. Um exemplo pode ser encontrado no trabalho de Rahimi et al. (2014), em que foi verificada a influência de condições reacionais, de modo a se encontrar um ponto ótimo de operação. Diversos cenários para esta reação foram estudados nos trabalhos do grupo de pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas: através de simulações e testes experimentais, o grupo analisou a influência da geometria dos microrreatores, bem como da geometria de micromisturadores estáticos (SANTANA et al., 2017, 2018; SANTANA; DE AMARAL; TARANTO, 2015; SANTANA; JÚNIOR; TARANTO, 2015; SANTANA; SILVA; TARANTO, 2015, 2019).

Ao que concerne a reação de geração de perácidos orgânicos, foi encontrada uma quantidade considerável de estudos em microrreatores, implementando diferentes métodos: com catalisadores heterogêneos (EBRAHIMI; KOLEHMAINEN; TURUNEN, 2012), com catalisadores heterogêneos em conjunto com sonoquímica (JOLHE et al., 2015, 2017), com ou sem catalisadores homogêneos (MARALLA; SONAWANE, 2018, 2019). Independentemente da metodologia empregada, o principal ponto em comum entre estes trabalhos é a considerável redução no tempo de reação em comparação a reatores batelada em condições semelhantes. Ebrahimi, Kolehmainen e Turunen (2012), por exemplo, verificaram tempos espaciais de cerca de 6 min para esta reação em microrreatores, comparados a 2 h de batelada em condições semelhantes.

Em contraponto a trabalhos para produção de biodiesel, são mais escassos os estudos envolvendo a epoxidação de óleos vegetais (e seus derivados) em microrreatores. O estudo de Santacesaria et al. (2012), já mencionado no tópico de

modelagem cinética, proporcionou um ponto de partida, ao submeter esta reação em reatores tubulares com 1 cm de diâmetro e com micromisturadores estáticos. Apesar de os autores não terem conseguido atingir a especificação de 6,5% para o índice oxirânico do ESO em condições experimentais, uma simulação mostrou que é possível atingir tal patamar ao se associar os reatores em série, para um tempo espacial de cerca de 45 min.

He et al. (2013) analisaram a epoxidação para o óleo de soja em um microrreator de 37 mL, dotado de um micromisturador. A reação foi conduzida com o uso de ácido sulfúrico como catalisador e sal dissódico de ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA-2Na) como estabilizante entre as fases, levando a um ponto ótimo de 7,3% para o índice oxirânico do ESO. Para tanto, as condições eram as seguintes: temperatura de 75 °C, tempo espacial de 6,7 min, adição de 3% de catalisador e 3% de estabilizante, razão molar 1:1 de ácido fórmico para peróxido de hidrogênio e razão molar 8:1 de peróxido de hidrogênio para insaturações do óleo. Os autores implementaram, ainda, um método de separação contínua das fases na saída do reator, bem como o reciclo do ácido fórmico remanescente na fase aquosa. Após 5 ciclos de recuperação do ácido fórmico, o índice oxirânico obtido foi 6,89%.

Torrente-Murciano (2016) adotaram um microrreator com diâmetro de 0,76 mm e volume de 6,36 mL para realizar a epoxidação do óleo de girassol, com uso de tungstato dihidrato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) como catalisador, com um sistema de reciclo após a separação de fases da corrente de saída do reator. Após 5 passagens de reciclo pelo reator, em que o tempo espacial de cada passagem era de 10,6 min, foi obtida uma conversão próxima a 25% para o óleo, sem especificações adicionais, como rendimento ou seletividade.

Conforme mencionado anteriormente, Vanoye et al. (2017) estudaram a epoxidação do oleato de metila, através da reação de Mukaiyama. Esta reação foi estudada em um microrreator (diâmetro de 0,750 mm e volume total de cerca de 3,5 mL), de modo que conversões consideradas totais para o oleato de metila eram atingidas em um tempo espacial de 4 min. Os autores reportaram que foi atingida uma alta seletividade para os grupos oxirânicos (> 99%).

Phimsen et al. (2017) também realizaram experimentos de epoxidação do oleato de metila em um microrreator (diâmetro de 0,530 mm e volume próximo a 0,13 mL), com EDTA como estabilizante e dióxido de titânio como catalisador nas paredes do reator. Experimentalmente, o ponto ótimo encontrado foi à temperatura

de 60 °C e ao tempo espacial de 2,7 min, levando a uma seletividade superior a 90%, mas com rendimento de 43,1%.

Mashhadi et al. (2018) analisaram a epoxidação de ácidos graxos em um microrreator (diâmetro de 0,8 mm e volume de cerca de 0,5 mL), via catálise enzimática. O intuito era determinar condições para maximizar o rendimento de ESO e a taxa de reação, cujos valores ótimos (85% e 1437,56  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente) foram obtidos à temperatura de 36 °C e tempo espacial de cerca de 0,72 min. O alto rendimento obtido, associado ao baixo tempo espacial e o emprego de temperaturas brandas tornam os resultados promissores.

Em um estudo computacional, Cortese, de Croon e Hessel (2012) simulam o comportamento das reações associadas à epoxidação do óleo de soja em microrreatores construídos em material metálico. Nas simulações analisadas, os autores adotaram um modelo pseudo-homogêneo para descrever as variações nas concentrações das substâncias. O foco do estudo foi verificar a viabilidade de operar o reator em temperaturas superiores às usuais para este sistema reacional (no caso, acima de aproximadamente 100 °C), visando obter baixos tempos de residência para o meio reacional que escoar pelo reator. Estas temperaturas elevadas, contudo, implicam na relevância da reação de degradação do peróxido de hidrogênio, fato que foi analisado pelos autores e que, na prática, pode ainda ser intensificado pelo material metálico que compõe o reator. Para tanto, foi determinado um excesso de 30% de peróxido de hidrogênio que compense estes efeitos e, ao mesmo tempo, não intensifique de forma significativa as reações de degradação do ESO. Os autores ainda propõem um perfil de temperaturas otimizado, no qual o reator opera a temperaturas menores (cerca de 100 °C) próximo à seção de alimentação, que crescem gradualmente a temperaturas de cerca de 150 °C em sua saída. Tal perfil foi necessário para se evitar a formação de *hot spots* (“pontos quentes”) na seção de alimentação do reator, o que poderia levar a *overshoots* (elevações) muito intensos de temperatura, cujos valores poderiam ultrapassar 450 °C. Ao longo do reator, contudo, as reações ficam menos intensas devido ao consumo dos reagentes, o que possibilita o aumento gradual de temperatura para se obter menores tempos de residência. Para um tempo de residência de 5 min, foram obtidos valores de índice oxirânico entre 6 e 6,5%.

O objetivo do presente capítulo consistiu no estudo experimental da reação de epoxidação do óleo de soja em um milirreator e em um microrreator, na ausência de catalisadores.

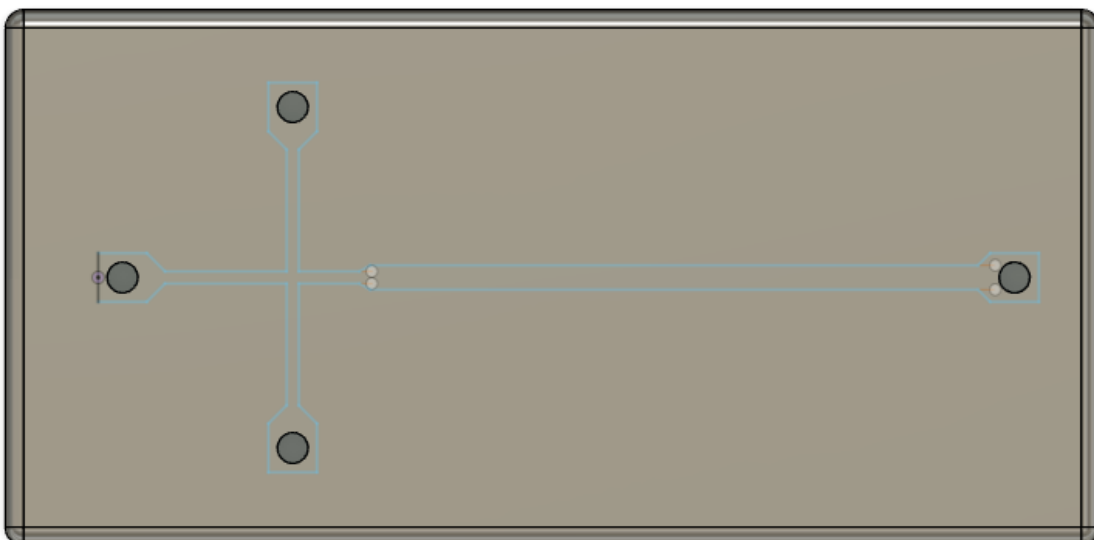
## 5.2 METODOLOGIA

Esta seção compreende as etapas de metodologia adotadas nos experimentos.

### 5.2.1 Metodologia para experimentos de formação de gotas

Como primeiro objeto de estudo da parte experimental, objetivou-se analisar como seria o comportamento de formação de gotas da fase aquosa em um meio contínuo orgânico. Para tanto, tomou-se como base a geometria 2D especificada no tópico “Metodologia para simulações em milirreator”. sendo extrapolada para se gerar um modelo tridimensional (3D) mais detalhado, apresentado na Figura 5.1. O modelo 3D foi gerado com auxílio do *software* Autodesk Fusion 360 e apresenta como características: seções de alimentação com área transversal quadrada com 1 mm de lado; após a mistura das alimentações, uma expansão para área transversal quadrada com 2 mm de lado; revestimento maciço no entorno da área de escoamento; orifícios circulares de 1” para entrada e saída dos líquidos.

Figura 5.1 – Vista superior do modelo 3D para experimentos de formação de gotas.



Fonte: Autor.

Uma impressora 3D (Elegoo, Modelo Saturn) foi empregada para obtenção da peça equivalente ao modelo apresentado na Figura 5.1, a partir da cura de uma resina epóxi fotossensível transparente (Creality). Uma imagem da peça resultante encontra-se na Figura 5.2. Na obtenção da referida peça, notou-se o entupimento de um trecho, motivo pelo qual a seção de saída precisou ser realocada.

Figura 5.2 – Vista superior da peça obtida por impressão 3D para experimentos de formação de gotas.



Fonte: Autor.

Óleo de soja (Liza,  $\rho = 130 \text{ g l}^{-1}$ ) e água destilada foram utilizados sem purificações adicionais. À peça, foram acoplados tubos de silicone e duas bombas peristálticas (Gilson, Modelo Minipuls 3), devidamente calibradas a partir da correlação entre a vazão do fluido escoante pelos tubos e a rotação programada em cada bomba. A seção central esquerda continha a alimentação de água, enquanto as seções esquerdas superior e inferior compreendiam a alimentação do óleo de soja.

Considerando-se uma fração volumétrica de 0,288 para a fase aquosa, foram testadas diferentes vazões volumétricas totais, compreendidas entre  $1 \times 10^{-7}$  e  $5 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ , com imagens registradas utilizando-se um celular cuja câmera apresentava resolução de 12 MP.



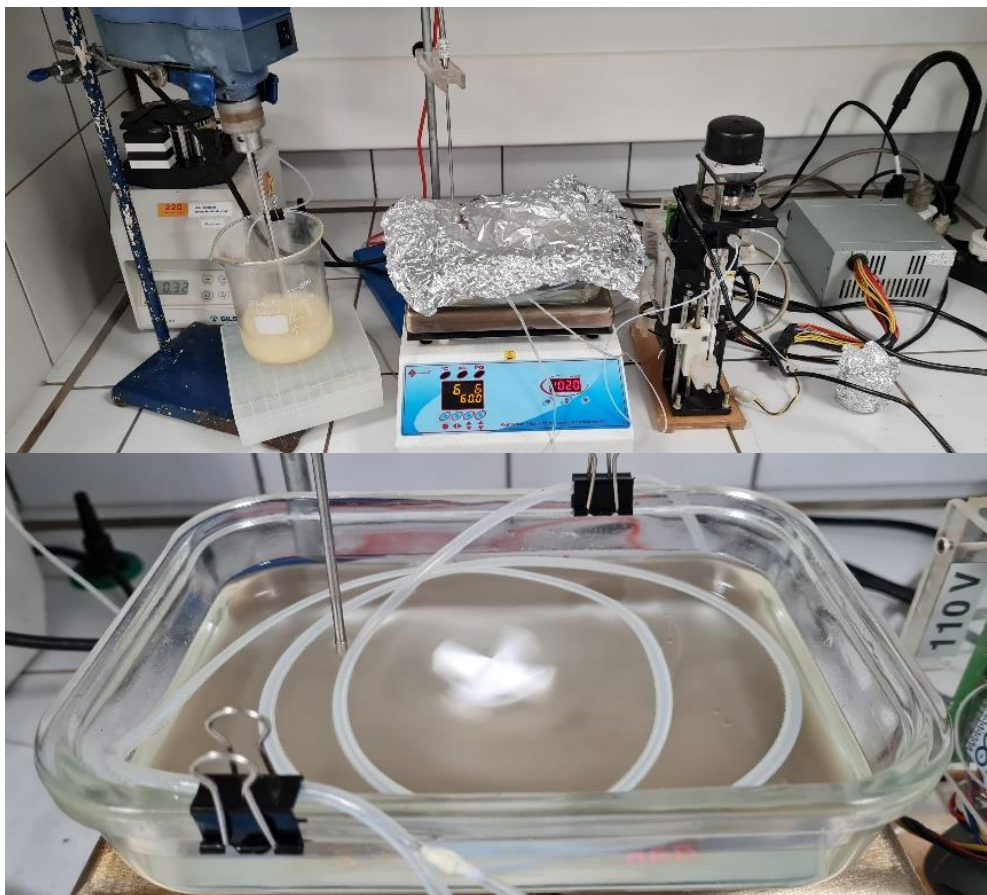
### 5.2.2 Metodologia para experimentos em milirreator e microrreator

Óleo de soja (Liza, // = 130 g I<sub>2</sub>/100 g), ácido fórmico (LabSynth, fração mássica = 0,85) e peróxido de hidrogênio (LabSynth, fração mássica = 0,50) foram utilizados sem purificações adicionais.

A composição do óleo de soja foi determinada através de uma reação de transesterificação seguida de análise via cromatografia gasosa. Detalhes deste procedimento podem ser conferidos no Apêndice A. As principais cadeias que compõem o óleo de soja foram descritas com base nos nomes dos ácidos graxos referentes (número de carbonos:número de insaturações) e foram dadas em porcentagens mássicas: linoleico (18:2) – 52,4%; oleico (18:1) – 31,4%; palmítico (16:0) – 10,7%; esteárico (18:0) – 3,8%; demais cadeias – 1,7%.

Os experimentos em milirreator foram realizados em um tubo de silicone de 2 mm de diâmetro interno e 1 m de comprimento (volume reacional de cerca de 3,1 mL) imerso em uma vasilha de vidro contendo óleo de silicone, posicionada sobre uma chapa de aquecimento com agitador magnético. Para escoamento dos reagentes, utilizou-se uma bomba peristáltica (Gilson, modelo Minipuls 3) e uma bomba de seringa (fabricada no departamento). Pela bomba peristáltica, escoava uma mistura de óleo de soja e ácido fórmico, continuamente agitada mecanicamente; já pela bomba de seringa, escoava o peróxido de hidrogênio. As correntes eram conectadas no tubo de silicone por meio de uma agulha, ponto no qual era observada a geração de gotas de fase aquosa em uma corrente contínua orgânica. O sistema reacional para experimentos em milirreator está apresentado na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Sistema reacional para experimentos em milirreator.



Fonte: Autor.

Nos experimentos em milirreator, planejou-se verificar os efeitos do tempo de residência médio ( $t$ ) e da temperatura do banho ( $T_b$ ), conforme especificado na Tabela 5.1. Para todos os experimentos, considerou-se que a alimentação era composta uma fração volumétrica de 0,712 para o óleo de soja no sistema bifásico e uma fração mássica de 0,130 para a solução de ácido fórmico na fase aquosa.

Tabela 5.1 – Planejamento experimental para os experimentos em milirreator.

Experimento	$T_b / ^\circ\text{C}$	$t / \text{s}$
ML01	40	720
ML02	60	720
ML03	80	720
ML04	40	2400
ML05	60	2400
ML06	80	2400
ML07	40	7200
ML08	60	7200
ML09	80	7200

Fonte: Autor.

Para os experimentos em microrreator, utilizou-se o equipamento Asia Flow Chemistry System (Syrris). O microrreator propriamente dito consistiu em um *chip* de Teflon com volume reativo de 250  $\mu\text{L}$ , seção transversal “oval” (dimensões variam entre 250 e 400  $\mu\text{m}$ ) e comprimento de 2,509 m. O *chip* foi acoplado a sistemas que ajustavam a temperatura do meio reacional no *set-point* desejado e controlavam a pressão associada ao escoamento. Duas bombas de seringa foram utilizadas para realizar o escoamento dos reagentes para o reator, sendo que uma das correntes continha o óleo de soja e a outra corrente continha os reagentes da fase aquosa. Dentro do próprio chip, ocorria a mistura entre as correntes de alimentação e, portanto, a geração de gotas da fase aquosa. A Figura 5.4 mostra o *chip* utilizado nestes experimentos.

Figura 5.4 – *Chip* utilizado para experimentos em microrreator.



Fonte: Autor.

Tabela 5.2 – Planejamento experimental para os experimentos em microrreator.

Experimento	$T_b / ^\circ\text{C}$	$t / \text{s}$
MC01	40	480
MC02	60	480
MC03	70	480
MC04	80	480
MC05	40	720
MC06	60	720
MC07	70	720
MC08	80	720
MC09	40	960
MC10	60	960
MC11	70	960
MC12	80	960
MC13	40	1200
MC14	60	1200
MC15	70	1200
MC16	80	1200

Fonte: Autor.

Nos experimentos em microrreator, planejou-se verificar os efeitos do tempo de residência médio ( $t$ ) e da temperatura do banho ( $T_b$ ), conforme especificado na Tabela 5.2. Para todos os experimentos, considerou-se que a alimentação era composta uma fração volumétrica de 0,712 para o óleo de soja no sistema bifásico e uma fração mássica de 0,130 para a solução de ácido fórmico na fase aquosa.

Realizou-se, ainda, um experimento extra em milirreator (codificado por ML10) à temperatura de 60 °C e tempo de residência médio de 2400 s, com a adição de um agente estabilizante em quantidade equivalente a 1% em base mássica da quantidade de reagentes da fase aquosa. Sal dissódico de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA-2Na) (LabSynth) foi empregado como agente estabilizante, sem purificações adicionais.

Após a coleta de amostras dos experimentos em mili- e microrreator em frascos âmbar cobertos com papel alumínio, os frascos foram alocados em geladeira para separação de fases. Alíquotas da fase orgânica resultante (60  $\mu$ L) foram diluídas em 600  $\mu$ L de clorofórmio deuterado e caracterizadas por meio da técnica de espectroscopia por ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$ -RMN), utilizando-se o espectrômetro Bruker Avance III, com frequência de 500 MHz. Os espectros resultantes foram processados com auxílio do *software* MestReNova (versão 14.3.0).

Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) associados aos espectros  $^1\text{H}$ -RMN para óleos vegetais e óleos vegetais epoxidados já foram estudados por Goicoechea e Guillen (2010) e seus valores foram replicados na Tabela 5.3 pareados com os grupos das moléculas aos quais se referem. Nesta tabela, não foram incluídos os picos em 7,26 ppm (clorofórmio residual no solvente) e em 0 ppm (tetrametilsilano – substância de referência).

Tabela 5.3 – Deslocamentos químicos dos espectros  $^1\text{H}$ -RMN e respectivos grupos das moléculas.

$\delta$ / ppm	Grupo
5,36-5,65	$-\text{CH}=\text{CH}-$
5,23-5,31	$>\text{CHOCOR}$
4,11-4,33	$-\text{CH}_2\text{OCOR}$
3,36-3,43	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-$
2,85-3,22	$-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}-$
2,75-2,85	$=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-$
2,38-2,47	$-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$
2,24-2,38	$-\text{OCO}-\text{CH}_2-$
1,98-2,20	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$
1,68-1,87	$-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}-$
1,57-1,68	$-\text{OCOCH}_2-\text{CH}_2-$
1,40-1,58	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}-\text{CH}_2-$
1,20-1,42	$-(\text{CH}_2)_n-$
0,82-1,11	$-\text{CH}_3$

Fonte: Goicoechea e Guillen (2010).

A espectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN já foi aplicada anteriormente por Cogliano et al. (2022) para estimar a conversão de insaturações e o rendimento associado à obtenção de grupos oxirânicos em reações de epoxidação de óleos vegetais. No presente estudo, propõe-se uma metodologia para estimar o índice de iodo e o índice oxirânico.

A quantificação de átomos de hidrogênio em cada grupo (isto é, a integração dos sinais no espectro) foi realizada tomando-se como referência um átomo de hidrogênio para o sinal em 5,23-5,31 ppm, assumindo-se que os óleos vegetais e óleos vegetais epoxidados são compostos exclusivamente por triglicerídeos.

Desta forma, foi possível estimar uma massa molar média ( $M$ ) para os óleos, conforme equação (5.1), com base na integração de cada sinal, na massa molar de cada grupo e no número de hidrogênios de cada grupo ( $n_{\text{H}}$ ).

$$M = \sum_{j=1}^{n_{\text{grupos}}} \frac{\text{Integração}_j}{n_{H,j}} M_j \quad (5.1)$$

Portanto, o índice de iodo foi estimado com base na equação (5.2):

$$II = \frac{100M_{I_2}(\text{Integração}_{\text{-CH=CH-}}/2)}{M} \quad (5.2)$$

E o índice oxirânico foi dado pela equação (5.3):

$$OI = \frac{100M_O(\text{Integração}_{\text{-CH(O)-CH-}}/2)}{M} \quad (5.3)$$

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

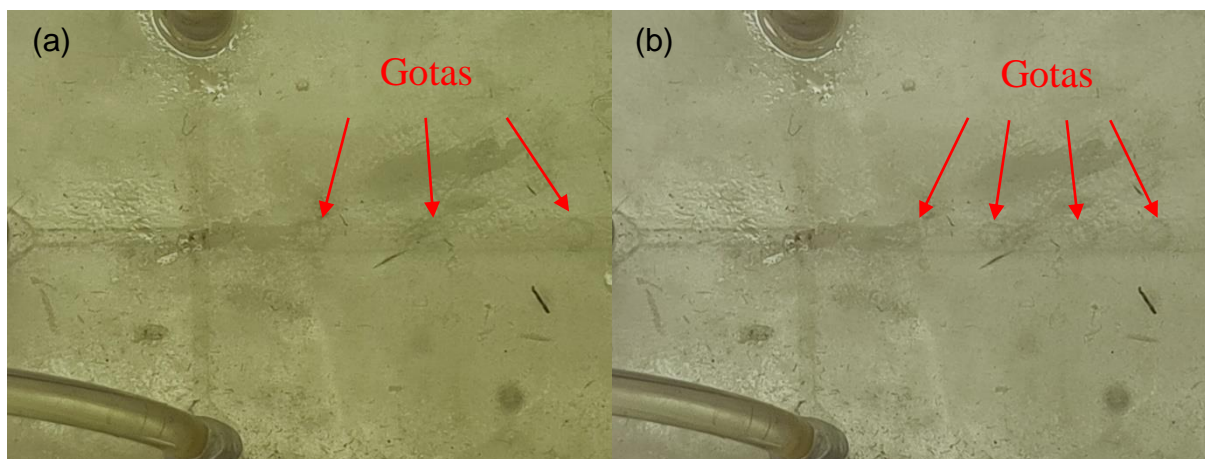
A seção de resultados foi subdividida nos experimentos para verificação de formação de gotas e nos resultados de reações do sistema em mili- e microrreator.

#### 5.3.1 Resultados dos experimentos de formação de gotas

A ideia inicial dos experimentos em milirreator estava associada à obtenção de um dispositivo com comprimento de 21,6 m e volume de 86,4 mL, com uma área de seção transversal quadrada com 2 mm de lado, especificações já mencionadas na seção “Metodologia para simulação em milirreator”. Contudo, a dificuldade de obtenção de um reator com tal comprimento, associado à possível elevada perda de carga que precisaria ser vencida motivou o estudo experimental de formação de gotas apresentado neste tópico.

A peça obtida por impressão 3D foi utilizada nos experimentos para se analisar a formação de gotas em milirreatores. Para todos os casos analisados, confirmou-se a obtenção de gotas de fase dispersa (aquosa) em meio à fase contínua (orgânica), mesmo a vazões muito baixas, diferentemente do que foi obtido como resultado para algumas vazões na seção “Resultados das simulações em milirreator”. Dois dos cenários analisados foram exemplificados na Figura 5.5.

Figura 5.5 – Formação de gotas de água em óleo de soja, com vazão volumétrica total: (a)  $3 \times 10^{-7}$  L/s; (b)  $1 \times 10^{-4}$  L/s.



Fonte: Autor.

O intuito de realização dos experimentos da presente seção foi a verificação de possibilidade de projetar um milirreator que pudesse operar com menores vazões do que aquelas especificadas no tópico “Metodologia para as simulações em milirreator” e que, ainda assim, evidenciasse a formação de gotas. Com uma menor vazão, mantendo-se os tempos de residência médios já especificados no supramencionado tópico, foi possível projetar um milirreator com menor volume. Desta forma, optou-se pela utilização de um tubo de silicone com comprimento de 1 m, diâmetro interno de 2 mm e volume de 3,1 mL para os experimentos de epoxidação do óleo de soja em milirreator.

### 5.3.2 Resultados dos experimentos em microrreator e milirreator

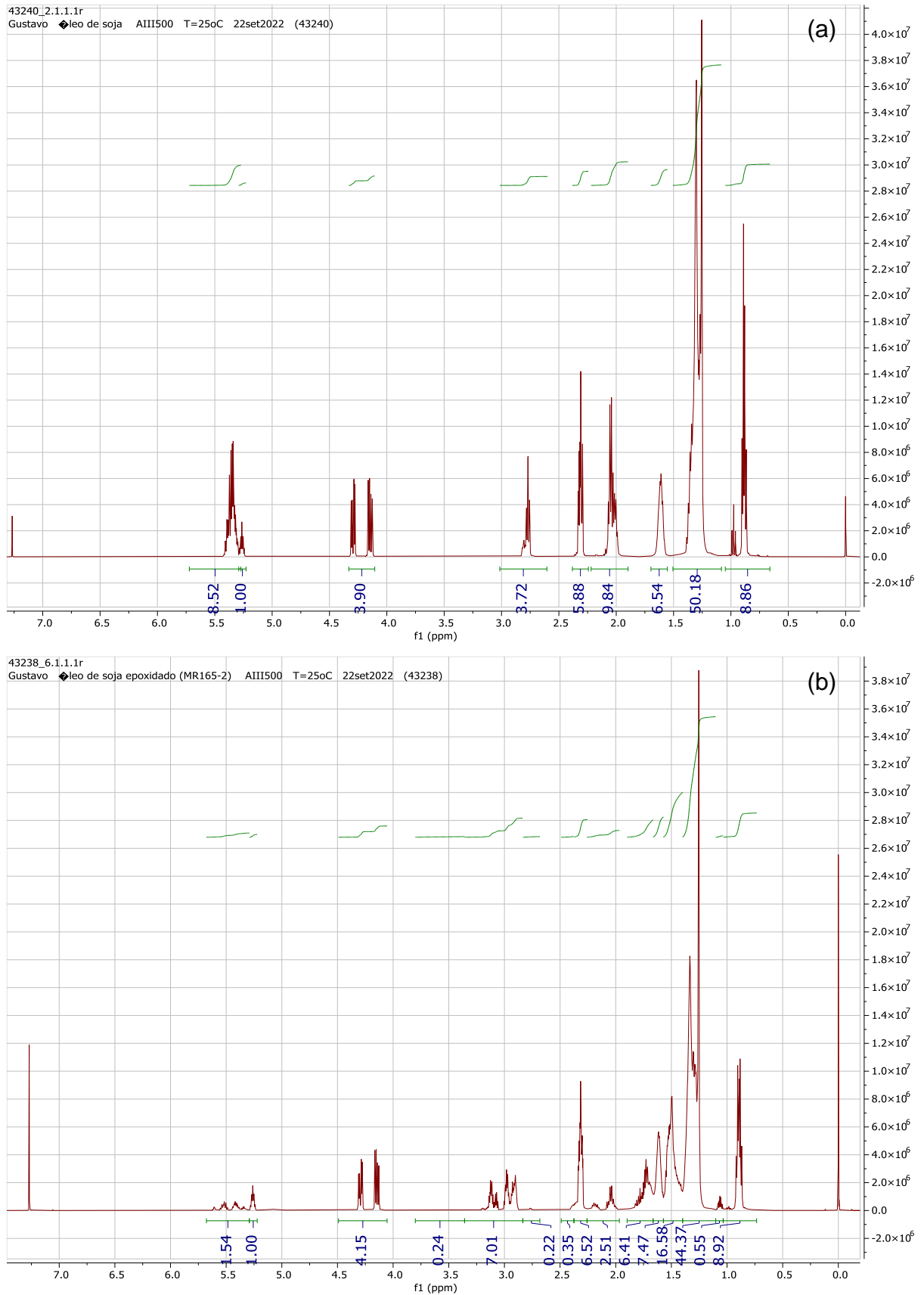
O método de caracterização proposto via  $^1\text{H-RMN}$  foi validado através da comparação de resultados com métodos de titulação tipicamente empregados – métodos American Oil Chemists’ Society Cd 9-57 e Cd 1-25 (DE QUADROS JR., 2015). Para o óleo de soja, o índice de iodo resultou em 130,58 g  $\text{I}_2/100$  g por titulação e 125,43 g  $\text{I}_2/100$  g por  $^1\text{H-RMN}$ , ou seja, um desvio de -4,1%. Para uma amostra de óleo de soja epoxidado adquirido e gentilmente cedido pelo Dr. Jacyr Vianna de Quadros Jr., o índice oxirânico resultou em 6,79% por titulação e 6,90% por  $^1\text{H-RMN}$ , ou seja, um desvio de -1,6%.



A Figura 5.6 apresenta os espectros  $^1\text{H}$ -RMN para o óleo de soja utilizado e para o óleo de soja epoxidado sintetizado em microrreator através das condições do experimento MC07.

Os espectros  $^1\text{H}$ -RMN foram obtidos para o OSE resultante de todos os experimentos especificados na seção de Metodologia. Após realização de integração dos sinais em cada espectro, foram estimados os índices de iodo e oxirânico, que foram resumidos na Tabela 5.4. Neste ponto, explica-se que os experimentos MC05 e MC15 não conseguiram ser quantificados, provavelmente devido a algum problema de contaminação, evidenciado pelo surgimento de um sinal bastante intenso e largo entre 4,5 e 5,5 ppm que encobria picos relevantes.

Figura 5.6 – Espectros <sup>1</sup>H-RMN para: (a) óleo de soja; (b) óleo de soja epoxidado (MC07).



Fonte: Autor.

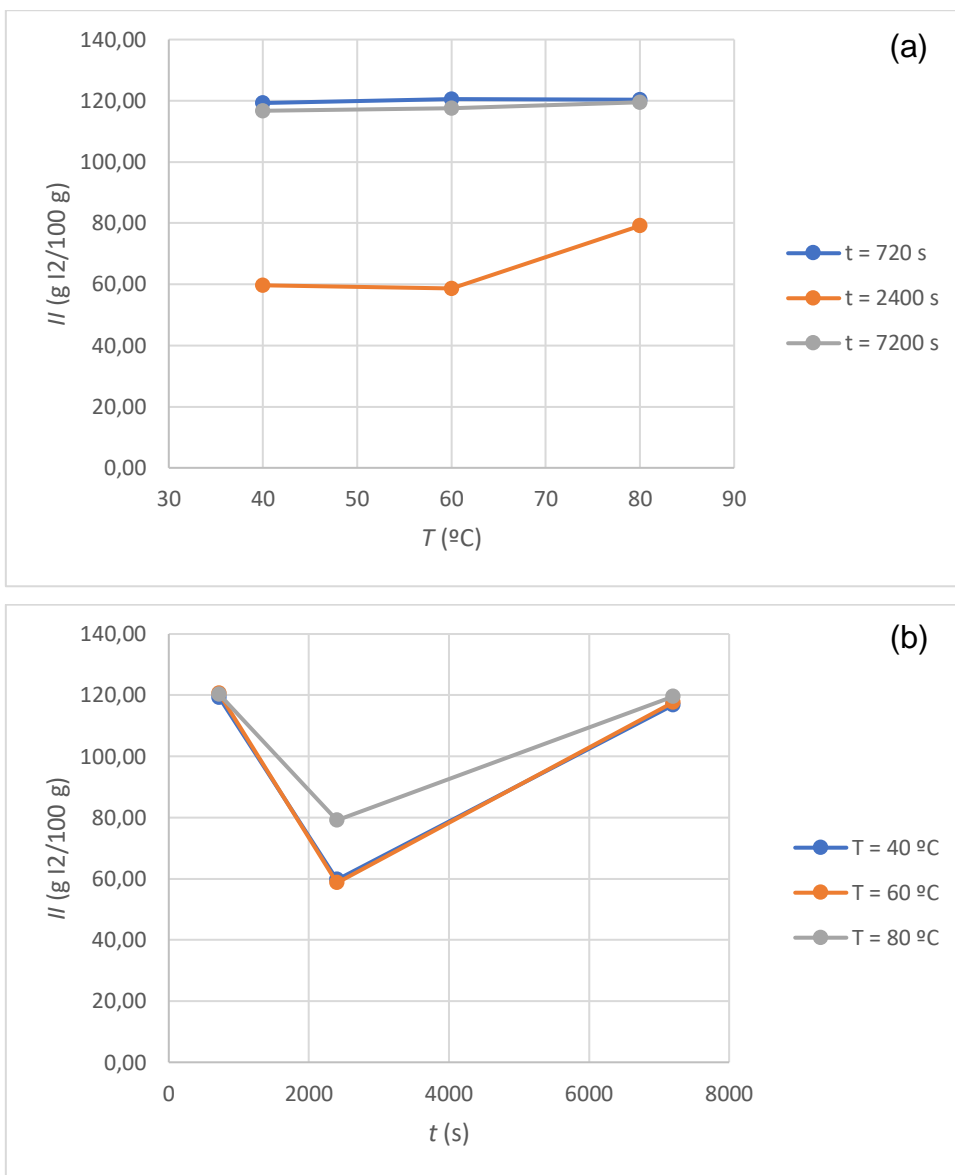
Tabela 5.4 – Resultados de índice de iodo e índice oxirânico dos experimentos em milirreator e em microrreator.

Experimento	$T_b / ^\circ\text{C}$	$t / \text{s}$	$I / (\text{g I}_2/100 \text{ g})$	$O / \%$
ML01	40	720	119,26	0,09
ML02	60	720	120,54	0,10
ML03	80	720	120,29	0,11
ML04	40	2400	59,67	3,66
ML05	60	2400	58,64	3,73
ML06	80	2400	79,11	2,48
ML07	40	7200	116,72	0,28
ML08	60	7200	117,60	0,22
ML09	80	7200	119,49	0,13
ML10	60	2400	94,86	1,63
MC01	40	480	72,86	2,74
MC02	60	480	56,00	3,82
MC03	70	480	47,58	4,28
MC04	80	480	54,86	3,86
MC05	40	720	-	-
MC06	60	720	63,43	3,44
MC07	70	720	19,77	5,67
MC08	80	720	39,20	4,73
MC09	40	960	38,02	4,79
MC10	60	960	33,87	5,01
MC11	70	960	64,24	3,46
MC12	80	960	44,76	4,47
MC13	40	1200	68,97	3,07
MC14	60	1200	59,04	3,70
MC15	70	1200	-	-
MC16	80	1200	65,57	3,29

Fonte: Autor.

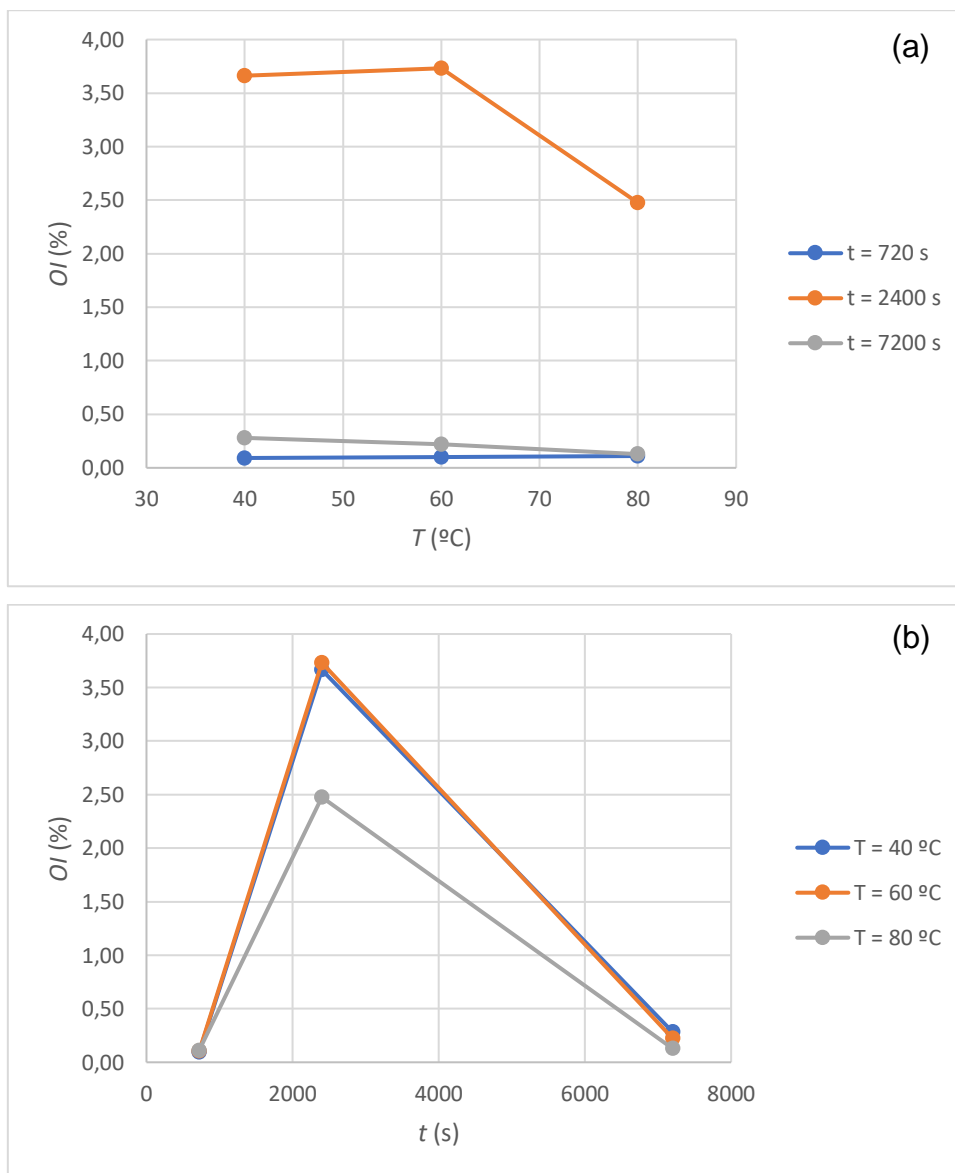
Para os experimentos em milirreator, os resultados dos índices de iodo (Figura 5.7) e oxirânico (Figura 5.8) foram expressos graficamente em função da temperatura e do tempo de residência médio.

Figura 5.7 – Resultados de índice de iodo para experimentos em milirreator: (a) em função da temperatura; (b) em função do tempo de residência médio.



Fonte: Autor.

Figura 5.8 – Resultados de índice oxirânico para experimentos em milirreator: (a) em função da temperatura; (b) em função do tempo de residência médio.



Fonte: Autor.

Dentre as condições analisadas em milirreator, os resultados mais satisfatórios foram obtidos na temperatura de 60 °C e tempo de residência médio de 2400 s (40 min): índice de iodo igual a 58,64 g I<sub>2</sub>/100 g e índice oxirânico igual a 3,73%. Em outras palavras, esta condição resultou no maior consumo de insaturações de óleo de soja e maior obtenção de grupos oxirânicos.

Em uma temperatura menor (40 °C), seria esperado um menor consumo de insaturações, evidenciado por valores de índice oxirânico menores que os obtidos a 60 °C e índices de iodo maiores que os obtidos a 60 °C, visto que o aumento da

temperatura tende a deixar as reações mais rápidas. Contudo, observa-se que os resultados foram bem próximos em ambas as temperaturas. Uma possível razão que explica isso deriva da ausência de agentes estabilizantes, isto é, de substâncias que estabilizam as gotas de fase aquosa geradas. Apesar de geradas, as gotas passavam a coalescer conforme escoavam pelo meio reacional, independente do experimento realizado. Meng, You e Zheng (2020) verificaram que altas viscosidades da fase contínua tendem a dificultar a coalescência das gotas de fase dispersa; portanto, ao se reduzir a viscosidade da fase contínua, a coalescência de gotas é favorecida. No caso do presente estudo, sabe-se que a fase contínua (orgânica) tem sua viscosidade reduzida ao se elevar a temperatura (DE QUADROS JR., 2015; ESTEBAN et al., 2012). Portanto, ao se conduzir a reação em temperaturas maiores, a coalescência das gotas é favorecida, reduzindo-se a área interfacial e não havendo um aumento significativo no consumo de insaturações por limitações de transferência de massa.

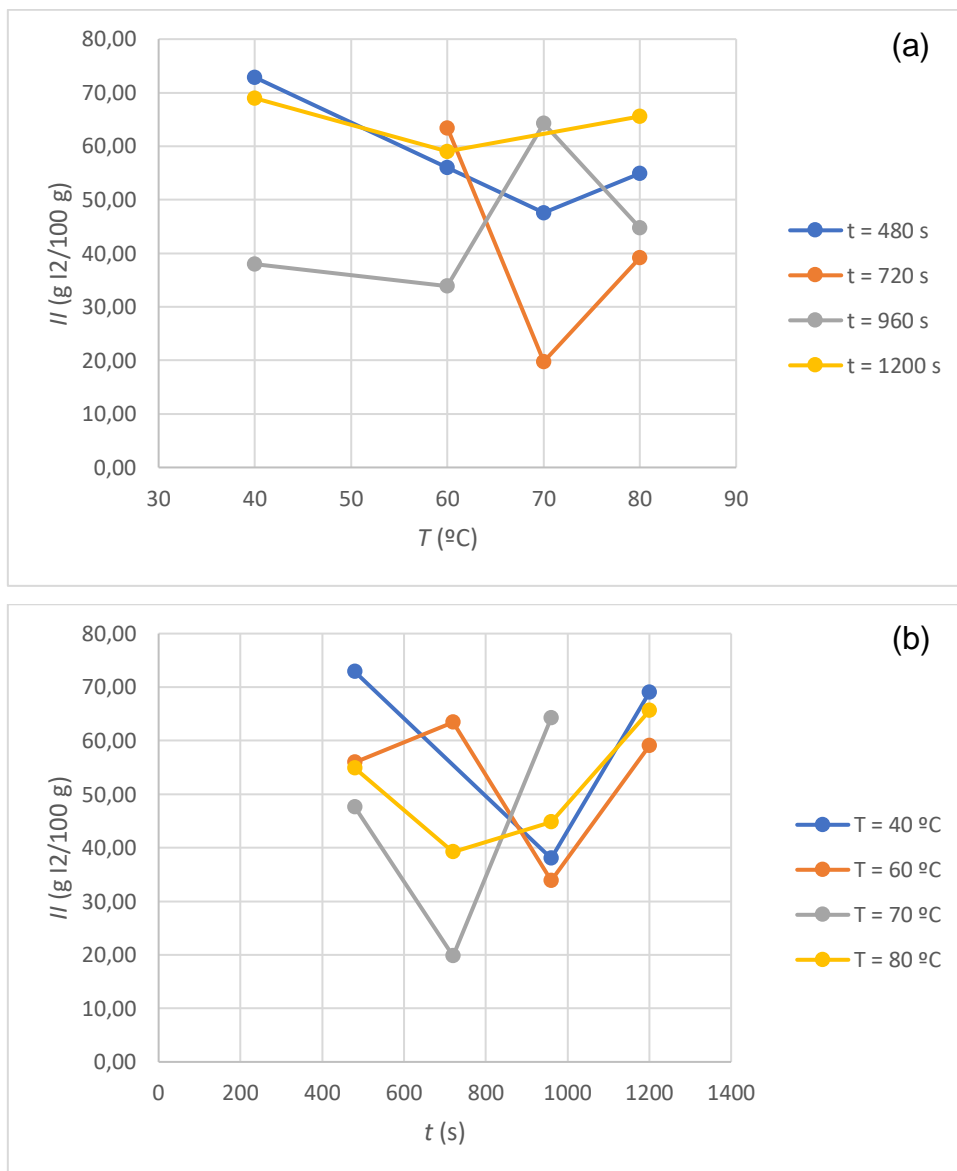
A explicação proposta acima também pode ser aplicada após se observar um maior índice de iodo e menor índice oxirânico para a temperatura de 80 °C, quando comparados com a temperatura de 60 °C, ambos experimentos analisados em um tempo de residência de 2400 s. Porém, outro fator que contribuiu para isso foi a observação de bolhas dentro do milirreator. As bolhas provavelmente foram ocasionadas pela decomposição de peróxido de hidrogênio, que não eram esperadas para estas condições, mas possivelmente também foram favorecidas pela liberação de energia das reações exotérmicas. Como um dos reagentes era possivelmente consumido por uma rota indesejada, a epoxidação propriamente dita não era favorecida, levando a maiores índices de iodo e menores índices oxirânicos.

Os baixos índices oxirânicos e altos índices de iodo associados ao tempo de residência de 720 s podem ser explicados da seguinte maneira: um tempo de residência relativamente baixo pode implicar em baixos consumos de reagentes, isto é, o meio reacional não permanece tempo suficiente dentro do reator para se atingir altas conversões de reagentes. Este ponto já havia sido discutido na seção de simulação computacional do meio reacional em um milirreator, porém, nos experimentos, o baixo consumo dos reagentes é ainda mais evidente por conta da coalescência das gotas.

No caso do tempo de residência de 7200 s, por outro lado, seria esperado um menor índice de iodo, isto é, um maior consumo de insaturações devido ao maior

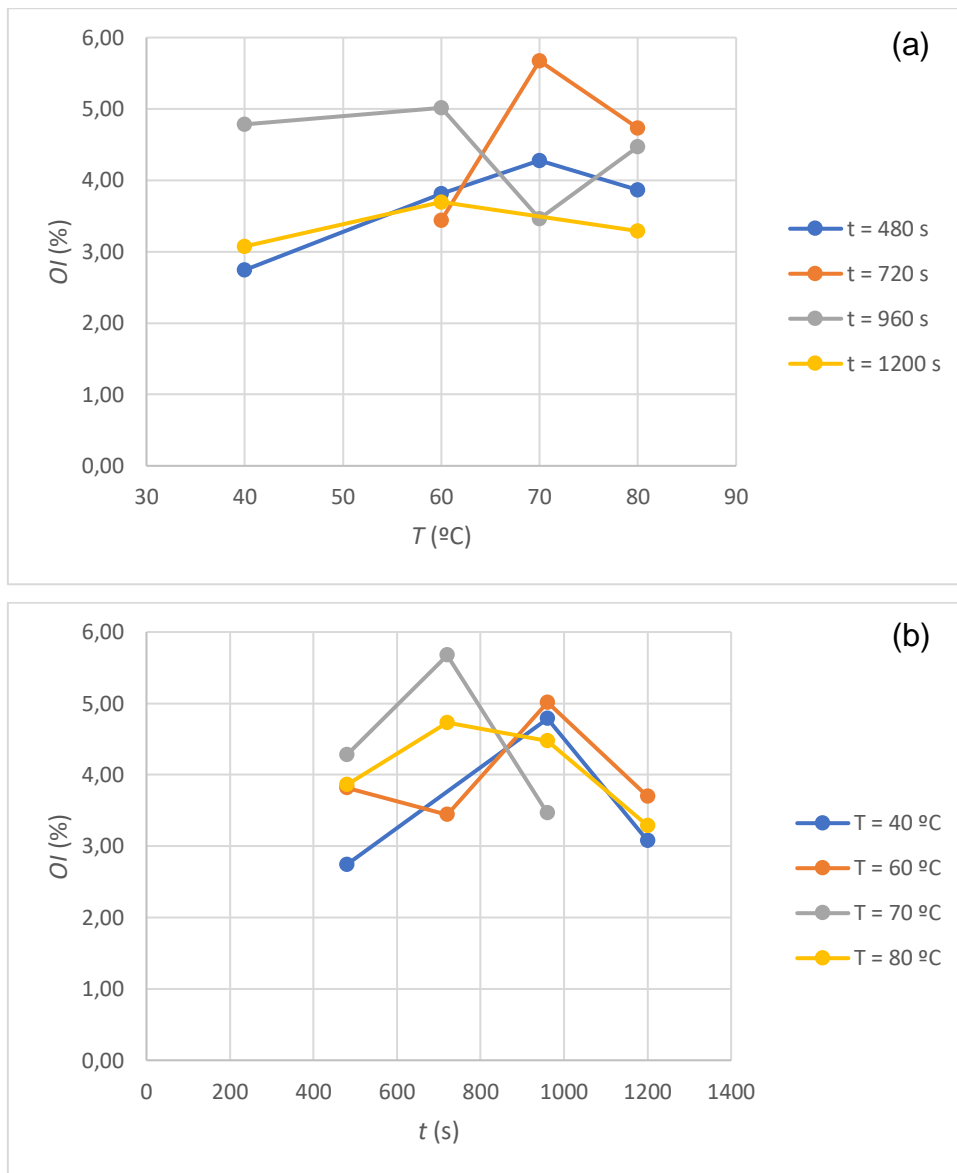
tempo em que o meio reacional permanece dentro do reator, comparativamente ao tempo de residência de 2400 s. Porém, os resultados para o tempo de residência de 7200 s foram muito semelhantes aos obtidos para o tempo de residência de 720 s. Novamente, uma possível explicação deriva da coalescência das gotas. Em um tempo de residência maior, há uma menor velocidade de escoamento, o que pode favorecer a aproximação das gotas e sua consequente coalescência, o que reduz a área interfacial e limita as reações por motivos de transferência de massa.

Figura 5.9 – Resultados de índice de iodo para experimentos em microrreator: (a) em função da temperatura; (b) em função do tempo de residência médio.



Fonte: Autor.

Figura 5.10 – Resultados de índice oxirânico para experimentos em microrreator: (a) em função da temperatura; (b) em função do tempo de residência médio.



Fonte: Autor.

No caso dos experimentos em microrreator, os resultados dos índices de iodo (Figura 5.9) e oxirânico (Figura 5.10) também foram expressos graficamente em função da temperatura e do tempo de residência médio.

Por sua vez, os experimentos em microrreator resultaram em valores mais promissores para os índices de caracterização do ESO, comparativamente com o milirreator. Apesar de ter sido observada uma irregularidade e coalescência de gotas, os valores relativamente altos para o índice oxirânico e relativamente baixos de índice de iodo sugerem que dimensões bastante reduzidas para o reator



intensificam significativamente as reações. Isso mostra como o sistema reacional é fortemente dependente de efeitos de transferência de massa, cuja limitação se reduz ao se proporcionar meios de aumentar a área interfacial. Os pontos mencionados podem ser exemplificados ao se comparar os resultados da condução do sistema nas mesmas condições em milirreator (ML02 e ML03) e em microrreator (MC06 e MC08). Nestes casos, os valores atingidos para o índice de iodo e índice oxirânico evidenciam que a reação ocorre de modo mais intenso no microrreator.

O maior valor atingido para o índice oxirânico (5,67%) e o menor valor de índice de iodo (19,77 g I<sub>2</sub>/100 g) foram obtidos à temperatura de 70 °C e tempo de residência médio de 720 s (12 min), um tempo reacional bem inferior aos empregados industrialmente em reatores batelada.

Além disso, observou-se uma tendência de resultados semelhante aos experimentos em milirreator, de modo que, em suma, na ausência de agentes estabilizantes, foi observado um ponto ótimo de operação tanto associado à temperatura quanto associado ao tempo de residência. No caso da temperatura, há um “balanço” entre os seguintes fenômenos conflitantes no quesito de favorecer as reações: a elevação na temperatura aumenta a velocidade das reações, porém, pode ocasionar a decomposição do peróxido de hidrogênio e favorecer a coalescência das gotas. Já no caso do tempo de residência, também pode ser observado um “balanço”: o aumento no tempo de residência tenderia a intensificar o consumo de reagentes, porém, também favorece a coalescência das gotas.

Por conta do problema observado de coalescência das gotas, não pôde ser realizada uma comparação direta dos resultados dos experimentos em milirreator com aqueles simulados computacionalmente, pois as simulações adotavam como hipótese uma área interfacial constante.

Na tentativa de se minimizar o problema de coalescência, realizou-se o experimento ML10, testando-se o uso de EDTA-2Na como agente estabilizante, conforme empregado por He et al. (2013). Como um experimento extra em milirreator, esta substância foi adicionada juntamente com a corrente da solução de peróxido de hidrogênio, nas mesmas condições do experimento ML05 (tempo de residência médio de 2400 s e temperatura de 60 °C). O experimento ML10 resultou em um índice de iodo de 94,86 g I<sub>2</sub>/100 g e um índice oxirânico de 1,63%. Diferentemente dos benefícios reportados pelo estudo citado a respeito do uso de EDTA-2Na, atingiu-se um maior valor de índice de iodo e menor índice oxirânico, em

comparação ao experimento ML05, que conduziu a reação nas mesmas condições, mas na ausência do agente estabilizante. Além da coalescência das gotas ter se mantido, notou-se que, após certo tempo, o recipiente que continha peróxido de hidrogênio e EDTA-2Na indicava a presença de uma reação química ocorrendo, visto pela geração de um gás e pelo aquecimento do recipiente. A reação pode ter sido a decomposição do peróxido de hidrogênio (catalisada pelo EDTA-2Na) ou uma oxidação do EDTA-2Na pelo peróxido de hidrogênio, visto que a Ficha de Segurança do EDTA-2Na indica incompatibilidade do mesmo com oxidantes fortes.

Por fim, apesar de ter sido considerada a possibilidade de adição de um agente estabilizante para minimizar o problema de coalescência das gotas, um ponto a se refletir decorre da possibilidade do agente estabilizante gerar um problema posterior de dificuldade de separação das fases, podendo comprometer a caracterização e a qualidade do óleo epoxidado.

#### 5.4 CONCLUSÃO

Este Capítulo apresentou os experimentos associados à condução da epoxidação do óleo de soja em um milirreator e em um microrreator. Anteriormente, foi realizado um estudo prévio para avaliar a formação de gotas da fase dispersa (aquosa) em diferentes vazões, visando-se auxiliar no projeto do milirreator. Para os experimentos posteriores de análise do sistema reacional, foram variadas a temperatura e a vazão (ou tempo de residência médio), e os produtos epoxidados foram analisados através de espectroscopia  $^1\text{H-RMN}$ . Em ambos os equipamentos (mili- e microrreator), observou-se a coalescência das gotas da fase dispersa após certo trecho de escoamento, o que reduzia a área interfacial. Além disso, também observou-se que as curvas de índice de iodo e índice oxirânico do produto epoxidado levavam, respectivamente, a pontos de mínimo e de máximo, em função dos efeitos analisados (temperatura e tempo de residência médio). Estas observações sugerem a relevância de reações indesejadas, como a decomposição do peróxido de hidrogênio, e de efeitos limitantes de transferência de massa devido à coalescência das gotas. No caso do milirreator, em um tempo de residência médio de 2400 s e temperatura de 60 °C, atingiu-se um óleo de soja epoxidado com índice de iodo igual a 58,64 g  $\text{I}_2/100$  g e índice oxirânico igual a 3,73%. Já para o microrreator, os valores mais promissores foram, respectivamente, 19,77 g  $\text{I}_2/100$  g e

5,67%, na temperatura de 70 °C e tempo de residência médio de 720 s. Os resultados mostram as vantagens de se optar por um microrreator, que, devido a suas dimensões reduzidas em comparação ao milirreator proposto, tende a intensificar mais ainda as reações e, mesmo com a coalescência das gotas, resultou em valores promissores para o óleo epoxidado em um tempo reacional consideravelmente inferior ao praticado na indústria.

## REFERÊNCIAS

COGLIANO, T. et al. <sup>1</sup>H NMR-based analytical method: A valid and rapid tool for the epoxidation processes. **Industrial Crops and Products**, v. 186, p. 115258, Out. 2022.

CORTESE, B.; DE CROON, M. H. J. M.; HESSEL, V. High-temperature epoxidation of soybean oil in flow-speeding up elemental reactions wanted and unwanted. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 4, p. 1680–1689, 2012.

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

EBRAHIMI, F.; KOLEHMAINEN, E.; TURUNEN, I. Heterogeneously catalyzed synthesis of performic acid in a microstructured reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 312–317, Jan. 2012.

ESTEBAN, B. et al. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 42, p. 164–171, Jul. 2012.

GOICOECHEA, E.; GUILLEN, M. D. Analysis of Hydroperoxides, Aldehydes and Epoxides by <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance in Sunflower Oil Oxidized at 70 and 100 °C. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 10, p. 6234–6245, Mai. 2010.

HE, W. et al. Epoxidation of soybean oil by continuous micro-flow system with continuous separation. **Organic Process Research and Development**, v. 17, n. 9, p. 1137–1141, 2013.

JOLHE, P. D. et al. Sonochemical synthesis of peracetic acid in a continuous flow micro-structured reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 91–96, Set. 2015.

JOLHE, P. D. et al. Ultrasound assisted synthesis of performic acid in a continuous flow microstructured reactor. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p. 153–159, Nov. 2017.

MARALLA, Y.; SONAWANE, S. Process intensification using a spiral capillary microreactor for continuous flow synthesis of performic acid and its kinetic study. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 125, p. 67–73, Mar. 2018.

MARALLA, Y.; SONAWANE, S. Comparative study for production of unstable peracetic acid using microstructured reactors and its kinetic study. **Journal of Flow Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 145–154, Jun. 2019.

MASHHADI, F.; HABIBI, A.; VARMIRA, K. Enzymatic production of green epoxides from fatty acids present in soapstock in a microchannel bioreactor. **Industrial Crops and Products**, v. 113, p. 324–334, Mar. 2018.

MENG, J.; YOU, J. B.; ZHANG, X. Viscosity-Mediated Growth and Coalescence of Surface Nanodroplets. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 23, p. 12476–12484, Jun. 2020.

PHIMSEN, S. et al. Epoxidation of methyl oleate in a TiO<sub>2</sub> coated-wall capillary microreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 594–599, 2017.

RAHIMI, M. et al. Optimization of biodiesel production from soybean oil in a microreactor. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 599–605, 2014.

SANTACESARIA, E. et al. Biphasic model describing soybean oil epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in continuous reactors. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 26, p. 8760–8767, 2012.

SANTANA, H. S. et al. Biodiesel synthesis in micromixer with static elements. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 28–39, Jun. 2017.

SANTANA, H. S. et al. Transesterification of sunflower oil in microchannels with circular obstructions. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 4, p. 852–863, Abr. 2018.

SANTANA, H. S.; DE AMARAL, R. L.; TARANTO, O. P. Numerical study of mixing and reaction for biodiesel production in spiral microchannel. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 1663–1668, Mai. 2015.

SANTANA, H. S.; JÚNIOR, J. L. S.; TARANTO, O. P. Numerical simulations of biodiesel synthesis in microchannels with circular obstructions. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 98, p. 137–146, Dez. 2015.

SANTANA, H. S.; SILVA, J. L.; TARANTO, O. P. Numerical simulation of mixing and reaction of *Jatropha curcas* oil and ethanol for synthesis of biodiesel in micromixers. **Chemical Engineering Science**, v. 132, p. 159–168, Ago. 2015.

SANTANA, H. S.; SILVA, J. L.; TARANTO, O. P. Optimization of micromixer with triangular baffles for chemical process in millidevices. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 281, p. 191–203, Fev. 2019.

TORRENTE-MURCIANO, L. et al. Biphasic Epoxidation Reaction in the Absence of Surfactants - Integration of Reaction and Separation Steps in Microtubular Reactors. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 6, p. 3245–3249, Jun. 2016.

VANOYE, L. et al. Epoxidation of methyl oleate with molecular oxygen: Implementation of Mukaiyama reaction in flow. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, n. 5, p. 1600281, Mai. 2017.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Capítulo final desta tese sintetiza: as principais conclusões atingidas pelos objetos de estudo, as publicações decorrentes e sugestões para trabalhos futuros.

### 6.1 CONCLUSÕES DA TESE

O presente projeto visou à análise do sistema reacional bifásico para epoxidação do óleo de soja. Primeiramente, foi proposto um modelo cinético para este sistema, que incluiu as principais reações, os efeitos de transferência de calor e massa e os efeitos da viscosidade aparente do sistema. O modelo contou com 21 parâmetros ajustáveis, que foram estimados a partir do ajuste do modelo a dados experimentais presentes na literatura. Estes dados incluíram valores de temperatura, de viscosidade cinemática aparente, de índice de iodo e índice oxirânico para diversas condições reacionais. De uma forma geral, o modelo forneceu um bom ajuste aos dados experimentais, além de ser capaz de prever a tendência apresentada em outros perfis de temperatura. Além disto, os parâmetros cinéticos obtidos por este ajuste foram comparados com valores da literatura.

O modelo proposto foi utilizado em dois outros objetos de estudo deste projeto, que visaram simular o comportamento do sistema reacional considerando-se tempos de reação consideravelmente menores do que os tempos de batelada industrial usualmente adotados. Nas simulações do meio reacional em reatores tubulares, obteve-se como resultados mais promissores o emprego de um reator de 2" de diâmetro dotado de 50 misturadores estáticos do tipo SMX e envolto por um fluido de resfriamento a 313,15 K, para um tempo de residência médio de 2 h, sendo obtidos: índice oxirânico de 5,95%, índice de iodo de 21,43 g I<sub>2</sub>/(100 g), perda de carga total de 2,65×10<sup>6</sup> Pa e temperatura máxima atingida pelo meio reacional de 350,71 K. Já nas simulações em um milirreator, para um tempo de residência de 2 h e uma temperatura do fluido de troca térmica igual a 353,15 K, os índices de iodo e oxirânico resultaram nos valores de 9,16 g I<sub>2</sub>/(100 g) e 6,62%, respectivamente.

Na parte experimental, primeiramente, determinou-se o coeficiente de partição do ácido fórmico em um sistema bifásico simplificado, contendo óleo de soja e água destilada. Os resultados, obtidos em diferentes condições, foram ajustados

por polinômios lineares e pelos modelos de coeficientes de atividade UNIQUAC e NRTL.

Experimentalmente, também foi estudada a epoxidação do óleo de soja em um milirreator e em um microrreator, na ausência de agentes estabilizantes. Em ambos os dispositivos, observou-se uma tendência de coalescência das gotas de fase dispersa (aquosa) em meio à fase contínua (orgânica), o que propiciou uma limitação do sistema reacional por conta de efeitos de transferência de massa. No caso do microrreator, suas dimensões reduzidas compensaram parcialmente este efeito, levando aos resultados mais promissores: para um tempo de residência médio de 720 s e uma temperatura de 70 °C, obteve-se um índice de iodo de 19,77 g I<sub>2</sub>/100 g e um índice oxirânico de 5,67% para o produto epoxidado. As caracterizações foram feitas utilizando um método proposto com base na espectroscopia <sup>1</sup>H-RMN.

Em suma, os resultados apresentados nesta tese mostram: (1) um modelo cinético bastante detalhado para o sistema reacional de epoxidação do óleo de soja; (2) cenários promissores para conduzir tal sistema reacional de forma contínua e com um tempo reacional reduzido em comparação aos sistemas batelada, embasados em simulações computacionais e experimentos; (3) resultados experimentais para coeficientes de partição de uma das substâncias do sistema; (4) proposta de um método de caracterização alternativo para óleos epoxidados.

## 6.2 PUBLICAÇÕES DECORRENTES DA TESE

Dois estudos decorrentes da presente tese já foram publicados em artigos científicos:

(1) O objeto de estudo de modelagem cinética gerou a publicação do artigo:

*“Epoxidation Reaction of Soybean Oil: Experimental Study and Comprehensive Kinetic Modeling”* – autoria de Olivieri, G. V., De Quadros Jr., J. V. e Giudici, R. – periódico *Industrial & Engineering Chemistry Research* – volume 59, páginas 18808-18823, 2020.

(2) O objeto de estudo de simulação, focado em reator tubular, gerou a publicação do artigo:

“*Evaluation of Potential Designs for a Continuous Epoxidation Reactor*” – autoria de Olivieri, G. V., De Quadros Jr., J. V. e Giudici, R. – periódico *Industrial & Engineering Chemistry Research* – volume 60, páginas 14099-14112, 2021.

Espera-se publicar ao menos três artigos científicos adicionais em periódicos, com base na presente tese:

- (1) O estudo de simulação, focado em milirreator;
- (2) A determinação experimental do coeficiente de partição do ácido fórmico no sistema bifásico;
- (3) O estudo experimental do sistema reacional de epoxidação do óleo de soja em microrreator e em milirreator.

### 6.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos tópicos apresentados e discutidos no presente estudo, estão listadas abaixo algumas sugestões para trabalhos futuros que possam contribuir para o objeto de estudo envolvendo a epoxidação de óleos vegetais:

- Caracterização de produtos utilizando diferentes técnicas, como: espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) etc;
- Estudos experimentais e/ou simulações envolvendo outros óleos vegetais (além do óleo de soja) e seus derivados;
- Estudos experimentais do sistema reacional em reatores tubulares convencionais;
- Estudos experimentais do sistema reacional em micro- ou milirreatores, com adição de diferentes agentes estabilizantes;
- Estudos experimentais para estimativa de coeficientes de partição do ácido perfórmico e do peróxido de hidrogênio;
- Estudos experimentais de efeitos de partição das substâncias sobre as reações de abertura do grupo oxirânico;

- Modelagem cinética do sistema reacional utilizando resultados de experimentos de coeficientes de partição;
- Modelagem cinética do sistema reacional diferenciando cadeias monoinsaturadas, diinsaturadas e triinsaturadas;
- Levantamento de dados e estimativa de parâmetros associados à dinâmica de formação, quebra e coalescência das gotas da fase dispersa do sistema bifásico, analogamente a modelos já consolidados para sistemas gás-líquido;
- Simulação do sistema reacional em reatores contínuos (reator tubular convencional, milirreator etc), adicionando-se a dinâmica de formação, quebra e coalescência das gotas da fase dispersa do sistema bifásico;
- Análise econômica da implementação de um processo contínuo para obtenção do óleo de soja epoxidado, em comparação aos processos em batelada ou semi-batelada convencionais;
- Análise econômica para comparar cenários na ausência ou na presença de catalisadores (homogêneos ou heterogêneos) e agentes estabilizantes.



## ANEXO A – MÉTODOS PADRONIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO E ÍNDICE OXIRÂNICO VIA TITULAÇÃO

O primeiro Anexo desta tese apresenta os métodos de titulação padronizados para caracterização de óleos e óleos epoxidados.

### A.1 MÉTODO AOCS Cd 1-25 – ÍNDICE DE IODO

O método AOCS Cd 1-25 apresenta o procedimento padronizado pela American Oil Chemists' Society (2012) para determinação do índice de iodo em óleos e gorduras.

Neste método, além da amostra de óleo ou gordura, as substâncias necessárias são: solução aquosa de tiosulfato de sódio 0,1 N, solução de Wijs (solução de iodo-cloro em 95% de ácido acético), solução aquosa de iodeto de potássio 15%, solução aquosa de amido 1% e clorofórmio. Observação: a solução de amido deve ser preparada no dia do uso, para se evitar a proliferação de microrganismos, a partir da adição de água destilada fervente para dissolução do amido sólido.

O procedimento é realizado da seguinte maneira:

- Em um erlenmeyer de 250 mL, pesar amostra de acordo com a Tabela A.1, anotando a massa ( $m_{amostra}$ ), em unidade de g;
- Utilizar outro erlenmeyer de 250 mL para titulação de um branco;
- Adicionar 50 mL de clorofórmio em cada erlenmeyer e agitar;
- Adicionar 25 mL da solução de Wijs em cada erlenmeyer e agitar;
- Deixar os erlenmeyers em abrigo da luz por pelo menos 1 h;
- Adicionar a cada erlenmeyer 20 mL da solução de iodeto de potássio e 50 mL de água destilada, e agitar. A solução tende a ter uma coloração marrom-escuro;
- Imediatamente após o passo anterior, titular os conteúdos dos erlenmeyers com a solução de tiosulfato de sódio, até que se formem duas fases, de modo que a coloração da fase superior tenda a um amarelo-claro (a fase inferior tem coloração rósea);
- Adicionar aos erlenmeyers 1,5 mL da solução de amido. A fase superior tende

- a uma coloração marrom novamente;
- Proceder com a titulação dos conteúdos dos erlenmeyers com a solução de tiosulfato de sódio até que a fase superior tenda a ficar transparente e a fase inferior tenda a ficar branca;
  - Anotar os volumes da solução de tiosulfato de sódio utilizado nas titulações da amostra e do branco, respectivamente,  $V_{\text{amostra}}$  e  $V_{\text{branco}}$ , em unidades de mL.
  - Determinar o índice de iodo da amostra, em unidade (g I<sub>2</sub>/100 g), conforme equação (A.1), em que  $F_c$  representa o fator de correção da solução de tiosulfato de sódio.

$$I = \frac{1,269F_c(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}})}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{A.1})$$

Tabela A.1 – Massa de amostra necessária para determinação do índice de iodo.

$I$ esperado (g I <sub>2</sub> /100 g)	Massa de amostra (g)
≤ 1	10,00
3	5,00-6,00
7	3,00-4,00
10	2,50-3,00
20	0,80-1,50
30	0,60-0,80
80	0,30-0,40
100	0,20-0,30
130	0,20-0,25
150	0,17-0,20

Fonte: American Oil Chemists' Society (2012).

## A.2 MÉTODO AOCS Cd 9-57 – ÍNDICE OXIRÂNICO

O método AOCS Cd 9-57 apresenta o procedimento padronizado pela American Oil Chemists' Society (2012) para determinação do índice oxirânico em compostos epoxidados.

Neste método, além da amostra de composto epoxidado, as substâncias

necessárias são: solução de ácido perclórico 0,1 N em ácido acético, violeta cristal, ácido acético glacial, TEAB (brometo de tetraetilamônio ou brometo de amônio tetraetila), clorofórmio e acetato de sódio.

O procedimento é realizado da seguinte maneira:

- Preparar uma solução de violeta cristal 1% em ácido acético, dissolvendo cerca de 0,1 g de violeta cristal em 10 g de ácido acético em um frasco de vidro com tampa;
- Preparar uma solução de acetato de sódio 0,1 N em ácido acético, dissolvendo cerca de 0,82 g de acetato de sódio em balão volumétrico de 100 mL avolumado com ácido acético;
- Preparar uma solução de TEAB em ácido acético, dissolvendo 100 g de TEAB em 420 mL de ácido acético em um béquer agitado. Adicionar 4 gotas da solução de violeta cristal, de modo que a coloração deve tender ao amarelo. Neutralizar o conteúdo do béquer com acetato de sódio, em pH próximo a 1,6, quando a solução tende a ficar transparente/azulada;
- Em um erlenmeyer de 100 mL, pesar 0,15-0,20 g de amostra, anotando a massa ( $m_{\text{amostra}}$ ), em unidade de g;
- Utilizar outro erlenmeyer de 100 mL para titulação de um branco;
- Adicionar 10 mL de clorofórmio em cada erlenmeyer e agitar;
- Adicionar 15 mL de solução de TEAB em cada erlenmeyer e agitar;
- Adicionar 2 gotas de solução de violeta cristal em cada erlenmeyer e agitar. A solução tende a ficar com coloração roxa;
- Titular os conteúdos dos erlenmeyers com a solução de ácido perclórico, até que a coloração se torne verde, permanecendo por 15 s com esta coloração;
- Anotar os volumes da solução de ácido perclórico utilizado nas titulações da amostra e do branco, respectivamente,  $V_{\text{amostra}}$  e  $V_{\text{branco}}$ , em unidades de mL.
- Determinar o índice oxirânico da amostra, em unidade percentual, conforme equação (A.2), em que *Norm* representa a normalidade da solução de ácido perclórico.

$$OI = \frac{1,6Norm(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}})}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{A.2})$$

## REFERÊNCIAS

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 6. ed. Urbana: AOCS Press, 2012.

## ANEXO B – MODELOS TERMODINÂMICOS DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE

O presente Anexo apresenta equações referentes a dois modelos termodinâmicos de coeficientes de atividade: UNIQUAC e NRTL.

### B.1 MODELO UNIQUAC

O modelo UNIQUAC (*Universal Quasichemical*) estima os coeficientes de atividade do ácido fórmico em cada fase conforme equações (A.3) e (A.4) (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975; ANDERSON; PRAUSNITZ, 1978; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{FA}^{aq} = & \ln \left( \frac{\Phi_{FA}^{aq}}{x_{FA}^{aq}} \right) + 5q_{FA} \ln \left( \frac{\theta_{FA}^{aq}}{\Phi_{FA}^{aq}} \right) + (1 - \Phi_{FA}^{aq}) \left( l_{FA} - \frac{r_{FA}}{r_W} l_W \right) - \\ & - q'_{FA} \ln \left\{ (\theta'_{FA})^{aq} + [1 - (\theta'_{FA})^{aq}] r_{W-FA}^{aq} \right\} + \\ & + [1 - (\theta'_{FA})^{aq}] q'_{FA} \left\{ \frac{r_{W-FA}^{aq}}{(\theta'_{FA})^{aq} + [1 - (\theta'_{FA})^{aq}] r_{W-FA}^{aq}} - \frac{r_{FA-W}^{aq}}{[1 - (\theta'_{FA})^{aq}] + (\theta'_{FA})^{aq} r_{FA-W}^{aq}} \right\} \end{aligned} \quad (A.3)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{FA}^{org} = & \ln \left( \frac{\Phi_{FA}^{org}}{x_{FA}^{org}} \right) + 5q_{FA} \ln \left( \frac{\theta_{FA}^{org}}{\Phi_{FA}^{org}} \right) + (1 - \Phi_{FA}^{org}) \left( l_{FA} - \frac{r_{FA}}{r_{SO}} l_{SO} \right) - \\ & - q'_{FA} \ln \left\{ (\theta'_{FA})^{org} + [1 - (\theta'_{FA})^{org}] r_{SO-FA}^{org} \right\} + \\ & + [1 - (\theta'_{FA})^{org}] q'_{FA} \left\{ \frac{r_{SO-FA}^{org}}{(\theta'_{FA})^{org} + [1 - (\theta'_{FA})^{org}] r_{SO-FA}^{org}} - \frac{r_{FA-SO}^{org}}{[1 - (\theta'_{FA})^{org}] + (\theta'_{FA})^{org} r_{FA-SO}^{org}} \right\} \end{aligned} \quad (A.4)$$

As frações de segmento ( $\Phi$ ) foram determinadas pelas equações (A.5) e (A.6):

$$\Phi_{FA}^{aq} = \frac{x_{FA}^{aq} r_{FA}}{x_{FA}^{aq} r_{FA} + (1 - x_{FA}^{aq}) r_W} \quad (A.5)$$

$$\Phi_{FA}^{org} = \frac{x_{FA}^{org} r_{FA}}{x_{FA}^{org} r_{FA} + (1 - x_{FA}^{org}) r_{SO}} \quad (A.6)$$

Já as frações de área ( $\theta$  e  $\theta'$ ) foram determinadas pelas equações (A.7) a (A.10):

$$\theta_{FA}^{aq} = \frac{x_{FA}^{aq} q_{FA}}{x_{FA}^{aq} q_{FA} + (1 - x_{FA}^{aq}) q_W} \quad (A.7)$$

$$\theta_{FA}^{org} = \frac{x_{FA}^{org} q_{FA}}{x_{FA}^{org} q_{FA} + (1 - x_{FA}^{org}) q_{SO}} \quad (A.8)$$

$$(\theta')_{FA}^{aq} = \frac{x_{FA}^{aq} q'_{FA}}{x_{FA}^{aq} q'_{FA} + (1 - x_{FA}^{aq}) q'_W} \quad (A.9)$$

$$(\theta')_{FA}^{org} = \frac{x_{FA}^{org} q'_{FA}}{x_{FA}^{org} q'_{FA} + (1 - x_{FA}^{org}) q'_{SO}} \quad (A.10)$$

Os parâmetros binários ( $\tau$ ) foram descritos em função da temperatura ( $T$ ), por intermédio da constante universal dos gases ( $R$ ), conforme equações (A.11) a (A.14):

$$\tau_{FA-W}^{aq} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{FA-W}^{aq}}{RT}\right) \quad (A.11)$$

$$\tau_{W-FA}^{aq} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{W-FA}^{aq}}{RT}\right) \quad (A.12)$$

$$\tau_{FA-SO}^{org} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{FA-SO}^{org}}{RT}\right) \quad (A.13)$$

$$\tau_{SO-FA}^{org} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{SO-FA}^{org}}{RT}\right) \quad (A.14)$$

Já os parâmetros dos componentes puros  $l$  foram calculados por meio da equação (A.15):

$$l_i = 4r_i - 5q_i + 1 \quad (\text{A.15})$$

Os valores  $q$ ,  $q'$  e  $r$  são parâmetros associados ao tamanho e áreas superficiais das moléculas dos componentes puros. Tais valores foram coletados da literatura e especificados na Tabela A.2.

Tabela A.2 – Parâmetros dos componentes puros utilizados no modelo UNIQUAC.

Composto	$q$	$q'$	$r$
Ácido fórmico	1,48 [1]	1,48 [1]	1,54 [1]
Água	1,40 [1]	1,00 [1]	0,92 [1]
Óleo de soja	31,18 [2]	31,18 [2]	38,49 [2]

Fonte: [1] Prausnitz, Lichtenthaler e de Azevedo (1999); [2] Casas et al. (2014).

Já  $\Delta u_{\text{FA-W}}^{\text{aq}}$ ,  $\Delta u_{\text{W-FA}}^{\text{aq}}$ ,  $\Delta u_{\text{FA-SO}}^{\text{org}}$  e  $\Delta u_{\text{SO-FA}}^{\text{org}}$  representam as energias características, tratadas como parâmetros binários ajustáveis no presente estudo.

## B.2 MODELO NRTL

O modelo NRTL (*Non-Random Two Liquid*) estima os coeficientes de atividade do ácido fórmico em cada fase conforme equações (A.16) e (A.17) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999; RENON; PRAUSNITZ, 1968):

$$\ln \gamma_{\text{FA}}^{\text{aq}} = (1 - x_{\text{FA}}^{\text{aq}})^2 \left\{ \tau_{\text{W-FA}}^{\text{aq}} \left[ \frac{G_{\text{W-FA}}^{\text{aq}}}{x_{\text{FA}}^{\text{aq}} + (1 - x_{\text{FA}}^{\text{aq}}) G_{\text{W-FA}}^{\text{aq}}} \right]^2 + \frac{\tau_{\text{FA-W}}^{\text{aq}} G_{\text{FA-W}}^{\text{aq}}}{[(1 - x_{\text{FA}}^{\text{aq}}) + x_{\text{FA}}^{\text{aq}} G_{\text{FA-W}}^{\text{aq}}]^2} \right\} \quad (\text{A.16})$$

$$\ln \gamma_{\text{FA}}^{\text{org}} = (1 - x_{\text{FA}}^{\text{org}})^2 \left\{ \tau_{\text{SO-FA}}^{\text{org}} \left[ \frac{G_{\text{SO-FA}}^{\text{org}}}{x_{\text{FA}}^{\text{org}} + (1 - x_{\text{FA}}^{\text{org}}) G_{\text{SO-FA}}^{\text{org}}} \right]^2 + \frac{\tau_{\text{FA-SO}}^{\text{org}} G_{\text{FA-SO}}^{\text{org}}}{[(1 - x_{\text{FA}}^{\text{org}}) + x_{\text{FA}}^{\text{org}} G_{\text{FA-SO}}^{\text{org}}]^2} \right\} \quad (\text{A.17})$$

Os parâmetros binários  $G$  foram determinados pelas equações (A.18) a (A.21):

$$G_{FA-W}^{aq} = \exp(-\alpha_{FA-W}^{aq} \tau_{FA-W}^{aq}) \quad (A.18)$$

$$G_{W-FA}^{aq} = \exp(-\alpha_{W-FA}^{aq} \tau_{W-FA}^{aq}) \quad (A.19)$$

$$G_{FA-SO}^{org} = \exp(-\alpha_{FA-SO}^{org} \tau_{FA-SO}^{org}) \quad (A.20)$$

$$G_{SO-FA}^{org} = \exp(-\alpha_{SO-FA}^{org} \tau_{SO-FA}^{org}) \quad (A.21)$$

Já os parâmetros binários ( $\tau$ ) foram descritos em função da temperatura ( $T$ ), por intermédio da constante universal dos gases ( $R$ ), conforme equações (A.22) a (A.25):

$$\tau_{FA-W}^{aq} = \frac{\Delta g_{FA-W}^{aq}}{RT} \quad (A.22)$$

$$\tau_{W-FA}^{aq} = \frac{\Delta g_{W-FA}^{aq}}{RT} \quad (A.23)$$

$$\tau_{FA-SO}^{org} = \frac{\Delta g_{FA-SO}^{org}}{RT} \quad (A.24)$$

$$\tau_{SO-FA}^{org} = \frac{\Delta g_{SO-FA}^{org}}{RT} \quad (A.25)$$

Já  $\Delta g_{FA-W}^{aq}$ ,  $\Delta g_{W-FA}^{aq}$ ,  $\Delta g_{FA-SO}^{org}$  e  $\Delta g_{SO-FA}^{org}$  representam as energias características, tratadas como parâmetros binários ajustáveis no presente estudo. Os parâmetros binários  $\alpha_{FA-W}^{aq} = \alpha_{W-FA}^{aq}$  e  $\alpha_{FA-SO}^{org} = \alpha_{SO-FA}^{org}$  também foram tratados como ajustáveis, limitados à faixa de 0,20 a 0,47 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999).



## REFERÊNCIAS

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116–128, Jan. 1975.
- ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J. M. Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 17, n. 4, p. 552–561, 1978.
- CASAS, A. et al. Liquid-liquid phase equilibria for soybean oil methanolysis: Experimental, modeling, and data prediction. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 9, p. 3731–3736, Mar. 2014.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3rd. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, Jan. 1968.

## APÊNDICE A – DEDUÇÃO DO BALANÇO DE ENERGIA MACROSCÓPICO PARA A MODELAGEM CINÉTICA

Fogler (2016) inicia a dedução do balanço de energia para um sistema macroscópico com reação química de maneira genérica, conforme equação (A.26).

$$\begin{aligned} \left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{Entrada} \\ \text{de Calor} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{Realização} \\ \text{de Trabalho} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de Entrada} \\ \text{de Energia pelo} \\ \text{Escoamento} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de Saída} \\ \text{de Energia pelo} \\ \text{Escoamento} \end{array} \right] = \\ = \left[ \begin{array}{l} \text{Acúmulo} \\ \text{de Energia} \\ \text{no Sistema} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Os seguintes símbolos podem ser associados, levando à equação (A.27):  $E$  é a energia do sistema,  $t$  é o tempo,  $\dot{Q}$  é a taxa de calor adicionada ao sistema,  $\dot{W}$  é a taxa de trabalho realizada pelo sistema,  $\dot{E}_0$  é a taxa de entrada de energia pelo escoamento e  $\dot{E}$  é a taxa de saída de energia pelo escoamento

$$\dot{Q} - \dot{W} + \dot{E}_0 - \dot{E} = \frac{dE}{dt} \quad (\text{A.27})$$

A taxa de trabalho é dada pela soma de três termos relevantes: trabalho devido ao escoamento ( $\dot{W}_{\text{esc}}$ ), trabalho de eixo ( $\dot{W}_s$ ) e trabalho devido à expansão do meio reacional ( $\dot{W}_{\text{exp}}$ ), levando à equação (A.28).

$$\dot{Q} - \dot{W}_{\text{esc}} - \dot{W}_s - \dot{W}_{\text{exp}} + \dot{E}_0 - \dot{E} = \frac{dE}{dt} \quad (\text{A.28})$$

O trabalho devido ao escoamento se refere à variação de energia decorrente da variação do produto da pressão total pela vazão volumétrica entre a saída ( $vP$ ) e a alimentação do reator ( $v_0P_0$ ) (equação (A.29)).

$$\dot{W}_{\text{esc}} = vP - v_0P_0 \quad (\text{A.29})$$

As vazões volumétricas, por sua vez, podem ser descritas pelo produto de vazões molares ( $F$ ) por volumes molares ( $\tilde{V}$ ), somados para os componentes  $i$  do

meio reacional (no total, são  $n$  componentes) (equação (A.30)).

$$v = \sum_{i=1}^n F_i \tilde{V}_i \quad (\text{A.30})$$

Substituindo a equação (A.30) em (A.29), tem-se a equação (A.31).

$$\dot{W}_{\text{esc}} = \sum_{i=1}^n F_i \tilde{V}_i P - \sum_{i=1}^n F_{i0} \tilde{V}_{i0} P_0 \quad (\text{A.31})$$

Já o trabalho devido à expansão do meio reacional está associado a variações transientes do volume do mesmo ( $V$ ), conforme equação (A.32).

$$\dot{W}_{\text{exp}} = P \frac{dV}{dt} \quad (\text{A.32})$$

Os termos de energia do sistema e taxas de energia, de forma simplificada, envolvem três contribuições: energia interna, energia cinética e energia potencial. Em geral, variações na energia interna ( $E_{\text{int}}$ ) são muito mais relevantes do que variações nas energias cinética e potencial, o que leva às simplificações das equações (A.33) e (A.34).

$$dE \cong dE_{\text{int}} \quad (\text{A.33})$$

$$\dot{E}_0 - \dot{E} \cong \dot{E}_{\text{int},0} - \dot{E}_{\text{int}} \quad (\text{A.34})$$

As taxas de energia interna associadas ao escoamento podem ser descritas pelo produto de vazões molares por energias internas molares ( $\tilde{E}_{\text{int}}$ ), somados para os componentes  $i$  do meio reacional (no total, são  $n$  componentes) (equação (A.35)).

$$\dot{E}_{\text{int}} = \sum_{i=1}^n F_i \tilde{E}_{\text{int},i} \quad (\text{A.35})$$

Portanto, a equação (A.28) pode ser reescrita como a equação (A.36):

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0}(\tilde{E}_{\text{int},i0} + P_0 \tilde{V}_{i0}) - \sum_{i=1}^n F_i(\tilde{E}_{\text{int},i} + P \tilde{V}_i) = \frac{dE_{\text{int}}}{dt} + P \frac{dV}{dt} \quad (\text{A.36})$$

Introduzindo-se a definição de entalpia ( $H = E_{\text{int}} + PV$ ), tem-se as equações (A.37) e (A.38).

$$\tilde{H}_i = \tilde{E}_{\text{int},i} + P \tilde{V}_i \quad (\text{A.37})$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d(E_{\text{int}} + PV)}{dt} = \frac{dE_{\text{int}}}{dt} + P \frac{dV}{dt} + V \frac{dP}{dt} \rightarrow \frac{dE_{\text{int}}}{dt} + P \frac{dV}{dt} = \frac{dH}{dt} - V \frac{dP}{dt} \quad (\text{A.38})$$

Substituindo (A.37) e (A.38) em (A.36), tem-se a equação (A.39):

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} \tilde{H}_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i \tilde{H}_i = \frac{dH}{dt} - V \frac{dP}{dt} \quad (\text{A.39})$$

A entalpia é uma propriedade descrita em função da temperatura ( $T$ ), da pressão ( $P$ ) e do número de mols dos componentes  $i$  ( $n_i$ ). Considerando que o efeito da pressão possa ser negligenciado, ao ser comparado com o efeito da temperatura e do número de mols, pode-se escrever  $H = H(T, n_i)$ . Desta forma, a diferencial total da entalpia pode ser desmembrada através de derivadas parciais, conforme equação (A.40).

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_k (k \neq i)} dn_i \quad (\text{A.40})$$

A derivada parcial da entalpia em relação à temperatura é dada pela expressão (A.41), em que  $\tilde{c}_p$  é o calor específico molar.

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \sum_{i=1}^n n_i \tilde{c}_{p,i} \quad (\text{A.41})$$

Considerando-se uma mistura ideal, a derivada parcial da entalpia em relação ao número de mols de um componente é dada pela entalpia molar do respectivo componente, conforme equação (A.42).

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k (k \neq i)} = \tilde{H}_i \quad (\text{A.42})$$

Portanto, substituindo (A.41) e (A.42) em (A.40) e dividindo-se os termos por  $dt$ , tem-se a equação (A.43).

$$\frac{dH}{dt} = \left(\sum_{i=1}^n n_i \tilde{c}_{p,i}\right) \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^n \tilde{H}_i \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{A.43})$$

A equação de balanço molar para um componente  $i$  é dada pela equação (A.44), para um sistema contendo  $m$  reações, sendo  $CE$  o coeficiente estequiométrico deste componente na reação  $q$  e  $r_{\text{global}}$  a taxa de reação global de uma determinada reação.

$$\frac{dn_i}{dt} = F_{i0} - F_i + \sum_{q=1}^m CE_{i,q} \left( \int_V r_{q,\text{global}} dV \right) \quad (\text{A.44})$$

É possível, portanto, acoplar a equação de balanço molar ao último termo da equação (A.43), levando à equação (A.45).

$$\sum_{i=1}^n \tilde{H}_i \frac{dn_i}{dt} = \sum_{i=1}^n F_{i0} \tilde{H}_i - \sum_{i=1}^n F_i \tilde{H}_i + \sum_{q=1}^m \left( \int_V r_{q,\text{global}} dV \right) \left[ \sum_{i=1}^n (CE_{i,q} \tilde{H}_i) \right] \quad (\text{A.45})$$

Introduz-se a definição de entalpia de reação ( $\Delta H$ ), conforme equação (A.46).

$$\Delta H_q = \sum_{i=1}^n (CE_{i,q} \tilde{H}_i) \quad (\text{A.46})$$

Substituindo (A.43), (A.45) e (A.46) em (A.39), tem-se o balanço de energia descrito em (A.47).

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} (\tilde{H}_{i0} - \tilde{H}_i) - \sum_{q=1}^m \left( \int_V r_{q,\text{global}} dV \right) \Delta H_q = \left( \sum_{i=1}^n n_i \tilde{c}_{p,i} \right) \frac{dT}{dt} - V \frac{dP}{dt} \quad (\text{A.47})$$

A entalpia molar pode ser descrita pela expressão (A.48), com base em uma temperatura de referência  $T_r$ .

$$\tilde{H}_i = \int_{T_r}^{T_i} \tilde{c}_{p,i} dT \quad (\text{A.48})$$

Portanto, o balanço de energia se torna a equação (A.49).

$$\begin{aligned} \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} \left( \int_{T_r}^{T_{i0}} \tilde{c}_{p,i} dT - \int_{T_r}^{T_i} \tilde{c}_{p,i} dT \right) - \sum_{q=1}^m \left( \int_V r_{q,\text{global}} dV \right) \Delta H_q = \\ = \left( \sum_{i=1}^n n_i \tilde{c}_{p,i} \right) \frac{dT}{dt} - V \frac{dP}{dt} \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

Ou, simplificando, tem-se a equação (A.50).

$$\begin{aligned} \dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^n F_{i0} \left( \int_{T_{i0}}^{T_i} \tilde{c}_{p,i} dT \right) - \sum_{q=1}^m \left( \int_V r_{q,\text{global}} dV \right) \Delta H_q \\ = \left( \sum_{i=1}^n n_i \tilde{c}_{p,i} \right) \frac{dT}{dt} - V \frac{dP}{dt} \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

Em um reator tipo tanque, pode-se abrir a expressão da taxa de calor pela equação (A.51), em que  $U$  é o coeficiente global de transferência de calor,  $A$  é a área de troca térmica e  $T_b$  é a temperatura do fluido de troca térmica (água), que foi considerada constante.

$$\dot{Q} = UA(T_b - T) \quad (\text{A.51})$$

Em geral, todas as substâncias se encontram à mesma temperatura dentro do reator, podendo-se considerar  $T_j = T$ . No presente trabalho, também foi desconsiderada a taxa de trabalho de eixo e, em se tratando de reações em fase líquida, a taxa de variação da pressão pode ser negligenciada. Além disso, sendo um reator tipo tanque, considerou-se mistura perfeita, levando à homogeneidade do meio reacional. Ao se assumir as simplificações mencionadas e, considerando-se a

equação (A.51), o balanço de energia se resume à equação (A.52).

$$UA(T_b - T) - \sum_{i=1}^n F_{i0} \left( \int_{T_{i0}}^T \tilde{c}_{p,i} dT \right) + \sum_{q=1}^m (-\Delta H_q) r_{q,\text{global}} V = \left( \sum_{i=1}^n n_i \tilde{c}_{p,i} \right) \frac{dT}{dt} \quad (\text{A.52})$$

No presente trabalho, o meio reacional era composto por duas fases  $j$ , de modo que é necessário extrapolar o balanço de energia para se levar isto em conta. Também foram utilizados calores específicos em base mássica, denotados por  $c_{p,i}$ .

No caso do termo de alimentação do reator, utilizou-se a correlação  $\tilde{c}_{p,i} = c_{p,i} M_i$ , em que  $M$  é a massa molar. Ademais, para efeitos de simplificação, o calor específico em base mássica foi adotado como um valor médio.

Já no caso do termo de acúmulo, fez-se a seguinte transformação no somatório:  $\sum_{i=1}^n n_i \tilde{c}_{p,i} = \sum_{j=1}^2 \rho^j V^j c_p^j$ , agora levando-se em conta o volume, o calor específico em base mássica e a densidade ( $\rho$ ) de cada fase  $j$ .

Com as considerações mencionadas, o balanço de energia se torna a equação (A.53).

$$UA(T_b - T) - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^2 [F_{i0}^j c_{p,i} M_i (T - T_{i0})] + \sum_{q=1}^m \sum_{j=1}^2 [(-\Delta H_q^j) r_{q,\text{global}}^j V^j] = \sum_{j=1}^2 (\rho^j V^j c_p^j) \frac{dT}{dt} \quad (\text{A.53})$$

A alimentação do sistema reacional é composta somente por uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio (subscrito “HPS”), isto é, peróxido de hidrogênio (subscrito “HP”) e água (subscrito “W”) na fase aquosa (sobrescrito “aq”) e apenas nos instantes iniciais, de modo que é necessário incluir o fator binário  $f$  já descrito nos balanços molares da seção de modelagem cinética. Portanto, o balanço de energia foi utilizado no formato da equação (A.54).

$$\sum_{j=1}^2 (\rho^j V^j c_p^j) \frac{dT}{dt} = UA(T_b - T) - f(F_{HP}^{aq} M_{HP} + F_W^{aq} M_W) c_{p,HPS} (T - T_{HPS}) + \sum_{j=1}^2 \left\{ \left[ \sum_{q=1}^m (-\Delta H_q^j) r_q^j \right] V^j \right\} \quad (\text{A.54})$$

## REFERÊNCIAS

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2016.



## APÊNDICE B – TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E CROMATOGRAFIA GASOSA

Óleo de soja ( $\rho = 130 \text{ g l}^{-1}/100 \text{ g}$ ), metanol (Merck, fração mássica  $\geq 0.999$ ), ácido sulfúrico (Merck, fração mássica = 0,95 a 0,97), metóxido de sódio (Neon, fração mássica  $\geq 0,94$ ), *n*-hexano (LabSynth, fração mássica  $\geq 0,950$ ), cloreto de sódio (LabSynth) e fenolftaleína (Neon, fração mássica = 0,9972) foram utilizados sem purificações adicionais.

A reação de transesterificação do óleo de soja foi realizada da seguinte maneira:

- Preparou-se uma solução metanólica 1 N de ácido sulfúrico, pela dissolução de 3 mL de ácido sulfúrico (95-97%) em 100 mL de metanol;
- Preparou-se uma solução metanólica 0,2 N de metóxido de sódio, pela dissolução de cerca de 1,1 g de metóxido de sódio em 100 mL de metanol;
- Preparou-se uma solução metanólica 0,2% (em massa) de fenolftaleína, pela dissolução de cerca de 0,032 g de fenolftaleína em 20 mL de metanol;
- Preparou-se uma solução aquosa saturada de cloreto de sódio;
- Pesou-se cerca de 0,25 g de óleo de soja em um balão de fundo redondo, juntamente com 10 mL da solução metanólica 0,2 N de metóxido de sódio e pérolas de ebulição;
- Acoplou-se um condensador de refluxo ao balão, posicionou-se sobre uma manta de aquecimento e manteve-se o conteúdo sob refluxo por 15 min;
- Após resfriamento do balão em temperatura ambiente, adicionou-se 2 gotas da solução de fenolftaleína, uma quantidade de solução 1 N de ácido sulfúrico necessária para neutralizar o conteúdo do balão e um excesso de 1 mL de solução 1 N de ácido sulfúrico;
- Acoplou-se novamente o condensador de refluxo ao balão, posicionou-se sobre a manta de aquecimento e manteve-se o conteúdo sob refluxo por 20 min;
- Após resfriamento do balão em temperatura ambiente, transferiu-se o conteúdo a um balão volumétrico de 50 mL, adicionou-se 20 mL de solução de cloreto de sódio e 5 mL de *n*-hexano;
- Agitou-se vigorosamente o conteúdo do balão e aguardou-se a separação de

fases;

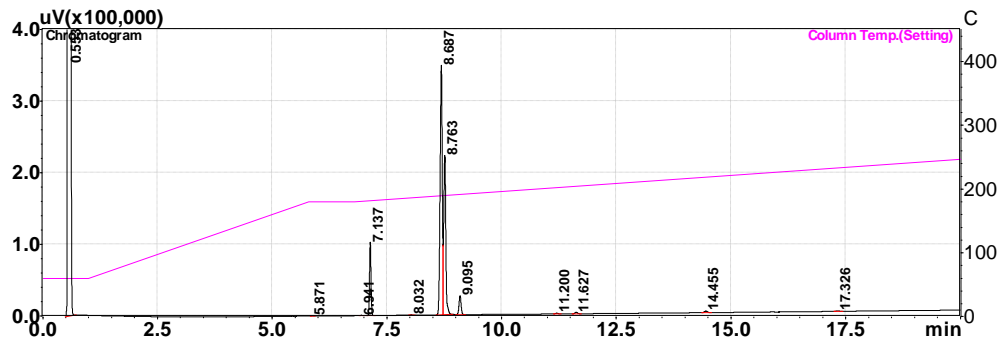
- Adicionou-se uma quantidade de solução de cloreto de sódio até que a fase superior fosse visualizada por completo na região “tubular” do balão volumétrico;
- Coletou-se a fase superior do balão, que continha o óleo de soja transesterificado dissolvido em *n*-hexano;
- Dissolveu-se uma alíquota de 100 µL da solução coletada em 2,5 mL de *n*-hexano e procedeu-se à cromatografia gasosa.

Para a realização da cromatografia gasosa, foi utilizado um cromatógrafo gasoso GC-2010 Plus, manufaturado pela Shimadzu, e uma coluna GC Capillary Column HT5 (SGE Analytical Science – 25 m × 0,32 mm × 0,1 µm). As condições de operação foram:

- Concentração da amostra: cerca de 2 mg/mL;
- Volume de amostra injetada: 1 mL;
- Temperatura de injeção: 280 °C;
- Temperatura do detector (FID): 360 °C;
- Vazão do gás de arraste (hélio): 7,59 mL/min;
- Vazão do gás de *make-up* (hélio): 30 mL/min;
- Vazão da purga: 3 mL/min;
- *Split ratio*: 1:10;
- Rampa de temperatura do forno:
  - ✓ Temperatura inicial de 60 °C (*hold* 1 min);
  - ✓ Taxa de temperatura de 25 °C/min até 180 °C (*hold* 1 min);
  - ✓ Taxa de temperatura de 5 °C/min até 250 °C (*hold* 2 min);
  - ✓ Taxa de temperatura de 20 °C/min até 300 °C (*hold* 2 min);
  - ✓ Taxa de temperatura de 30 °C/min até 360 °C (*hold* 7 min).

O cromatograma resultante está apresentado na Figura A.1.

Figura A.1 – Cromatograma do óleo de soja transesterificado.



Fonte: Autor.