FBT 5776 – Tópicos Especiais em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica II

Tema: Desenvolvimento de Microrreatores

Harrson S. Santana

harrson@unicamp.br

https://www.blogs.unicamp.br/microfluidicaeengenhariaquimica/

@meqblog

Modelagem de microrreatores

- Na modelagem de microrreatores consideraremos que eles operem das seguintes formas:
  - ✓ Escoamento empistonado
  - ✓ Escoamento laminar (modelo de segregação)

Reator de escoamento empistonado

- Forma diferencial do balanço molar em estado estacionário para um PFR:

$$\boxed{\frac{dF_j}{dV} = r_j}$$

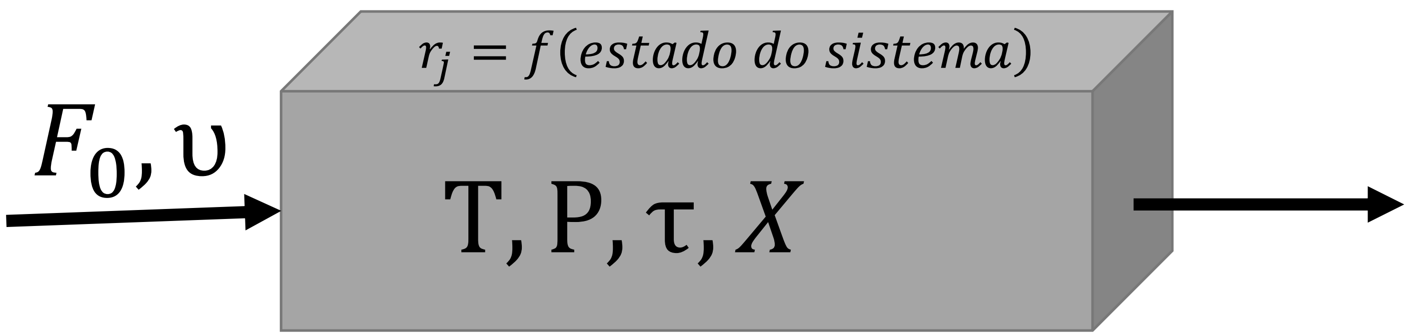
Reator de escoamento empistonado

- Equação de projeto para um reator com escoamento empistonado (PFR):

$$\boxed{F_{A0}\frac{dX}{dV} = -r_A}$$

Reator de escoamento empistonado

- **O tamanho do reator dependerá da vazão, da cinética de reação, das condições do reator e da conversão desejada.**



Modelagem de microrreatores

IDEAL vs. REAL

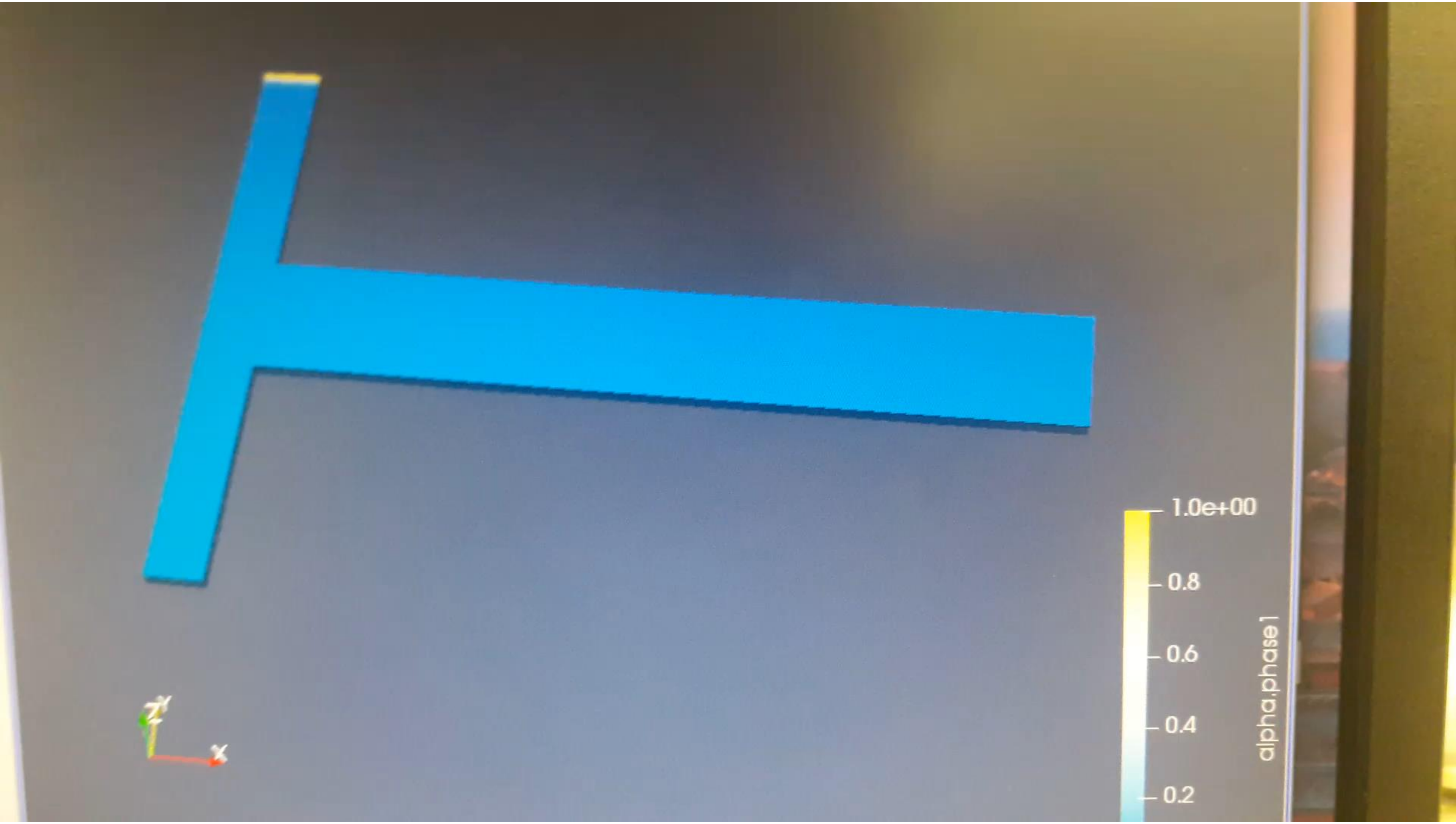
Modelagem de microrreatores

- Na modelagem de microrreatores consideraremos que eles operem das seguintes formas:

  - ✓ Escoamento empistonado → IDEAL
  - ✓ Escoamento laminar (modelo de segregação) → REAL

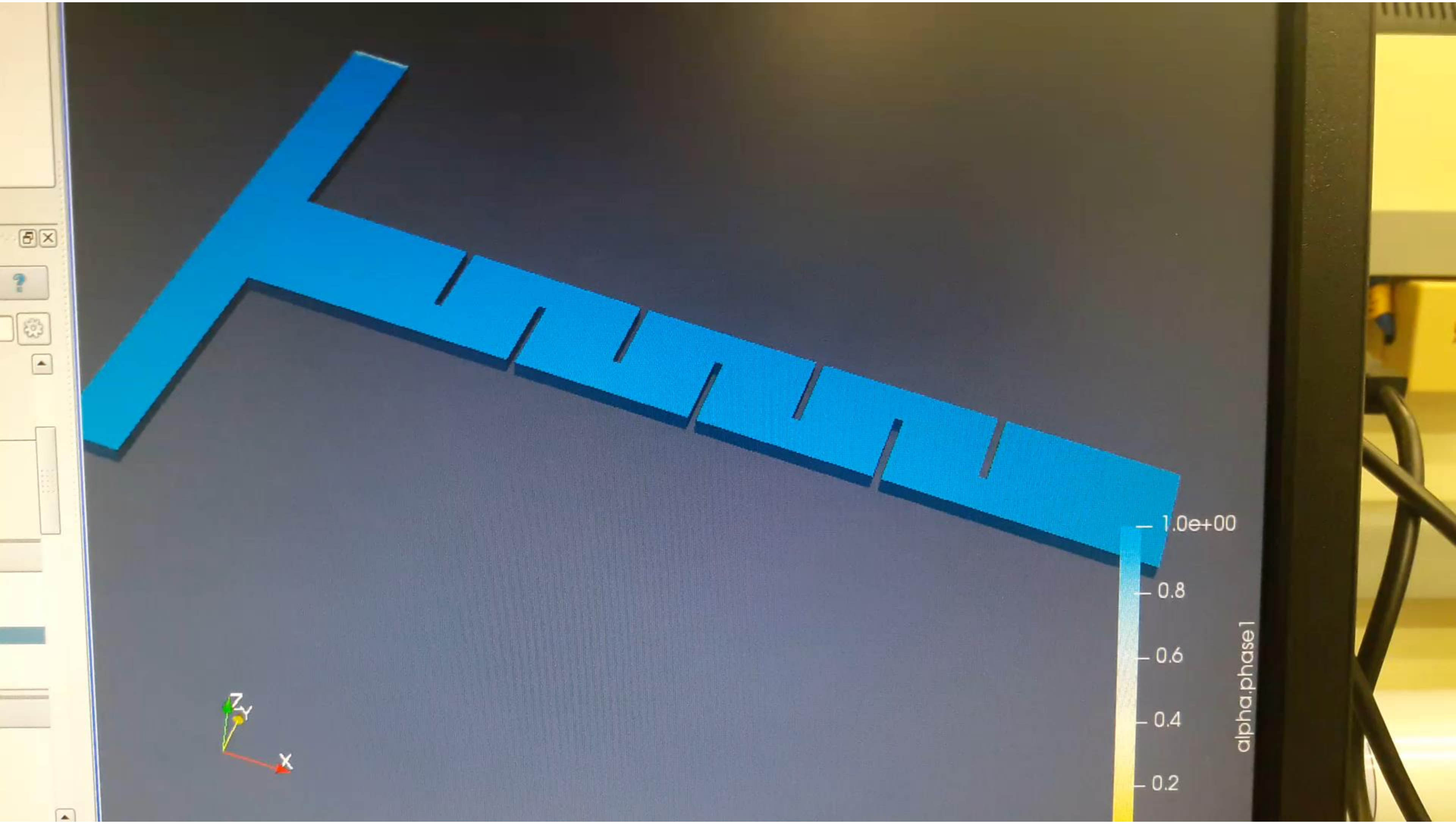
Modelagem de microrreatores

- Considere a seguinte simulação numérica do escoamento de óleo vegetal e etanol.



Modelagem de microrreatores

- Considere a seguinte simulação numérica do escoamento de óleo vegetal e etanol.



Reatores reais

- Nos **reatores ideais** de escoamento empistonado, os átomos que deixam o reator permanecem em seu interior o mesmo tempo.

- Nos **reatores não-ideais**, os átomos na alimentação permanecem tempos diferentes no interior do reator.

    - Existe uma distribuição de tempo de residência do material

Distribuição de tempos de residência

- A distribuição de tempos de residência (DTR) de um reator é uma característica da mistura que ocorre no reator químico.

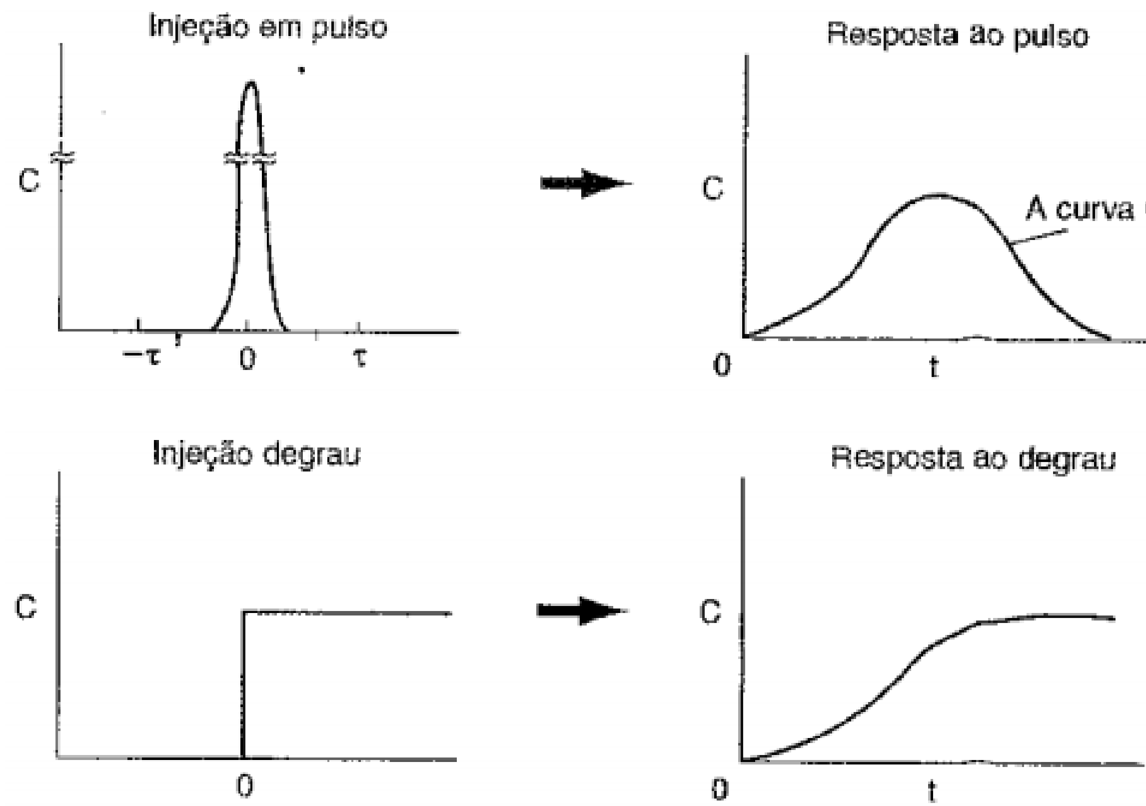
- A DTR é determinada experimentalmente injetando uma substância inerte (traçador), em algum tempo $t = 0$, medindo a concentração do traçador, C, na corrente efluente, em função do tempo.

Distribuição de tempos de residência

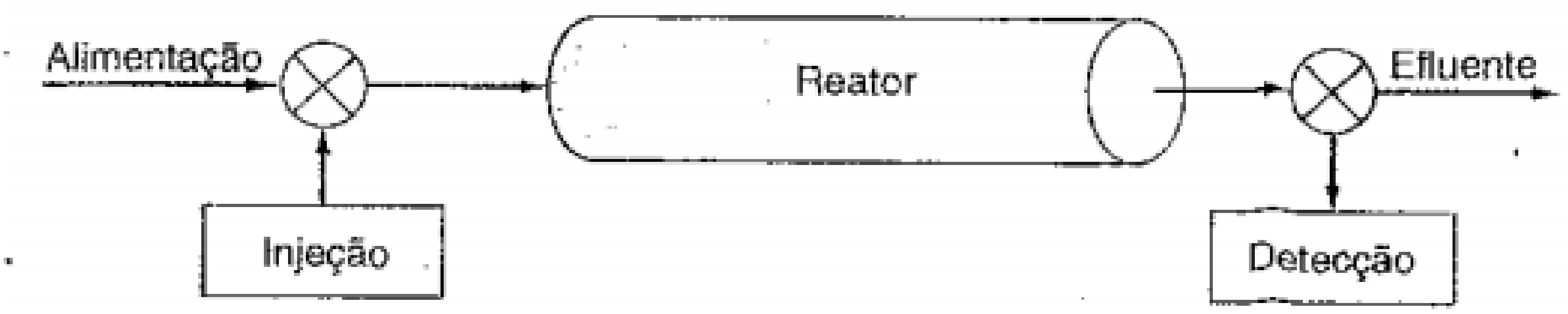
- Os dois métodos mais usados de injeção perturbação em pulso e em degrau.

Perturbação em pulso

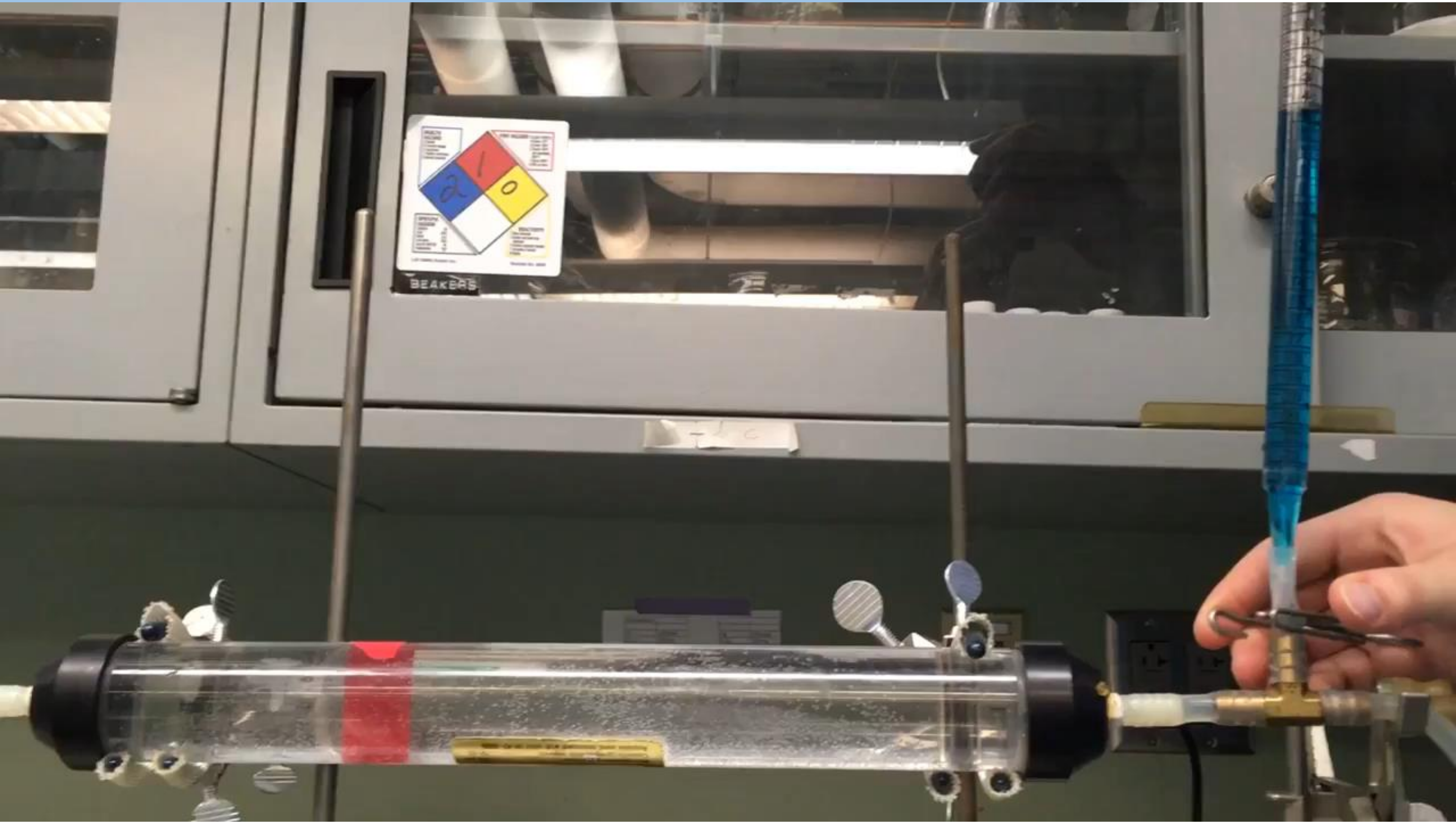
Perturbação em degrau



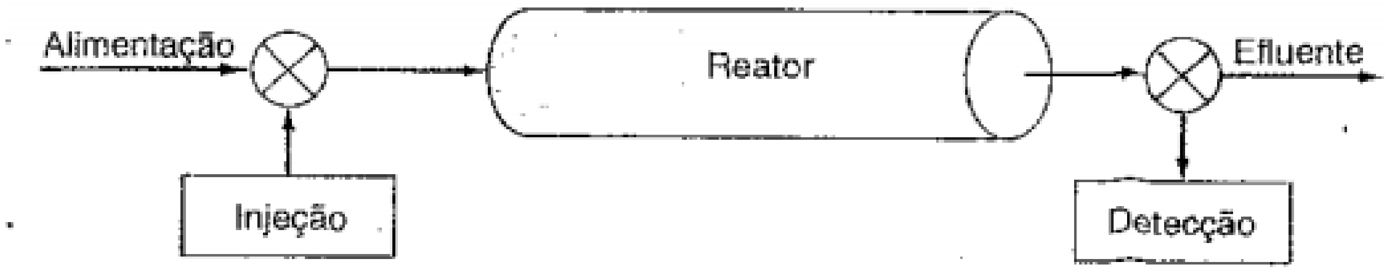
Perturbação em pulso



Perturbação em pulso



Perturbação em pulso



- A quantidade de material do traçador, ΔN, que deixa o reator entre t e $t + \Delta t$ é:

$$\Delta N = C(t)\upsilon\Delta t$$

- Dividindo pela quantidade total de material que foi injetada no reator, N_0, temos:

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{\upsilon C(t)}{N_0}\Delta t$$

Perturbação em pulso

- Para uma injeção em pulso, define-se:

$$E(t) = \frac{\upsilon C(t)}{N_0}$$

- De modo que:

$$\frac{\Delta N}{N_0} = E(t)\Delta t$$

Função de distribuição de tempo de residência

Perturbação em pulso

- A grandeza *E*(*t*) descreve de uma maneira quantitativa, quanto tempo diferentes elementos de fluido permaneceram no reator.
- A grandeza *E*(*t*)*dt* é a fração de fluido saindo do reator que permaneceu no interior do reator entre os tempos *t* e *t* + d*t*

$$E(t) = \frac{\upsilon C(t)}{N_0}$$

Perturbação em pulso

- Podemos definir também $E(t)$ como:

$$\boxed{E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t)\,dt}}$$

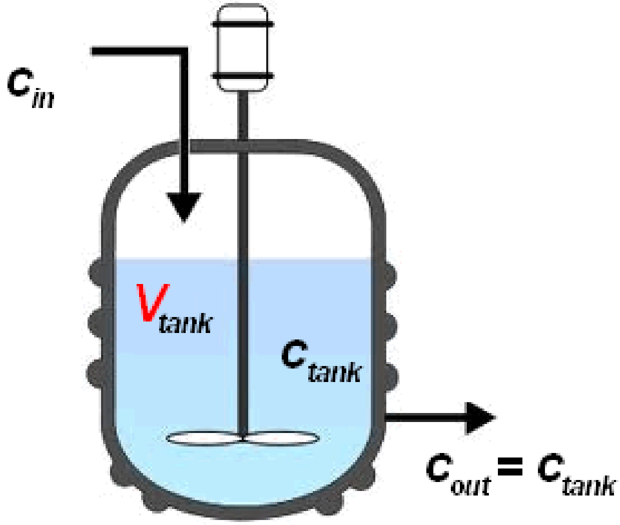
- Forma integral da função tempo de residência:

$$\left[\begin{array}{c} Fração\ de\ material\ saindo\ do\ reator\ que \\ permaneceu\ no\ reator\ entre \\ os\ tempos\ t_1\ e\ t_2 \end{array}\right] = \int_{t_1}^{t_2} E(t)dt$$

Perturbação em degrau

- A concentração de saída de um vaso está relacionada à concentração de entrada:

$$C_{saída}(t) = \int_0^t C_{entrada}(t - t')E(t')dt$$



A concentração de entrada pode tomar a forma de uma perturbação em pulso ou perturbação em degrau.

Perturbação em degrau

- Considerando uma taxa constante de adição de traçador para uma alimentação que é iniciada no tempo t = 0, temos simbolicamente:

$$C_0(t) = \begin{Bmatrix} 0 & t < 0 \\ (C_0)\ constante & t \geq 0 \end{Bmatrix}$$

Perturbação em degrau

- Como a concentração na entrada é constante com o tempo, C_0:

$$C_{saída}(t) = \int_0^t C_{entrada}(t - t')E(t')dt$$

⬇

$$C_{saída} = C_0 \int_0^t E(t')dt$$

Perturbação em degrau

- Dividindo por C_0:

$$\left[\frac{C_{saída}}{C_0}\right]_{degrau} = \int_0^t E(t')dt$$

Perturbação em degrau

- Dividindo por C_0:

$$\left[\frac{C_{saída}}{C_0}\right]_{degrau} = \int_0^t E(t')dt$$

Distribuição cumulativa, $F(t)$

$$F(t) = \left[\frac{C_{saída}}{C_0}\right]_{degrau}$$

Perturbação em degrau

- A função DTR cumulativa, *F(t)*

$$\int_0^t E(t)dt = \begin{bmatrix} Fração\ do\ efluente\ que \\ permaneceu\ no\ reator\ por \\ um\ tempo\ menor \\ do\ que\ t \end{bmatrix} = F(t)$$

$$\int_0^t E(t)dt = \begin{bmatrix} Fração\ do\ efluente\ que \\ permaneceu\ no\ reator\ por \\ um\ tempo\ maior \\ do\ que\ t \end{bmatrix} = 1 - F(t)$$

Características da DTR

- $E(t)$ também é chamada de *função distribuição da idade de saída*.

  - ❖ Relações integrais

  - ❖ Tempo de residência médio

  - ❖ Função DTR normalizada, $E(\theta)$

Características da DTR

- Tempo de residência médio

  - Na ausência de dispersão e para uma vazão volumétrica constante ($\upsilon = \upsilon_0$), o tempo espacial, τ, é igual ao tempo de residência médio, t_m.

$$\boxed{t_m = \tau} \quad \therefore \quad \tau = {}^{V}\!/_{\upsilon}$$

Características da DTR

- O tempo de residência médio, t_m, é dado, utilizando o conceito de momento da função DTR, *E(t)*:

$$\boxed{t_m = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)\,dt}{\int_0^{\infty} E(t)\,dt} = \int_0^{\infty} tE(t)\,dt}$$

Características da DTR

- $t_m = \tau$, é verdadeiro somente para um sistema fechado (i.e., nenhuma dispersão através das fronteiras).

- O volume exato do reator é determinado a partir da equação:

$$\boxed{V = \upsilon t_m}$$

Características da DTR

- Função DTR Normalizada *E(θ)*

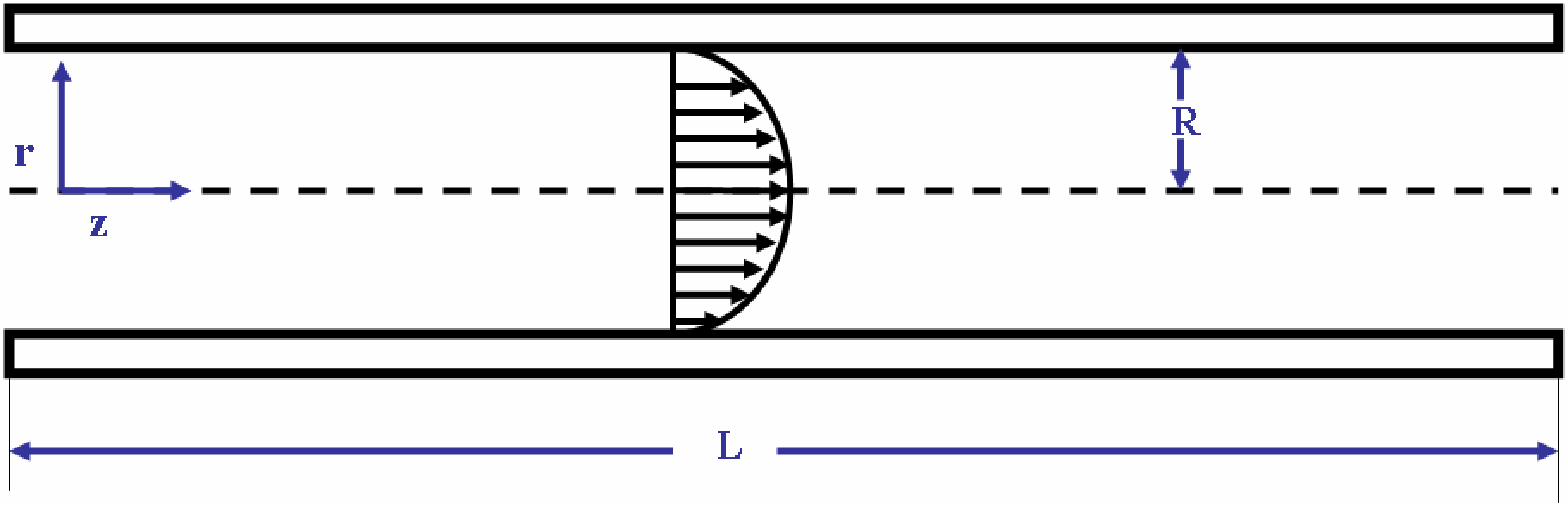
$$\theta \equiv \frac{t}{\tau}$$

- Uma função adimensional *E(θ) pode ser definida como:*

$$E(\theta) \equiv \tau E(t)$$

Reator de Escoamento Laminar

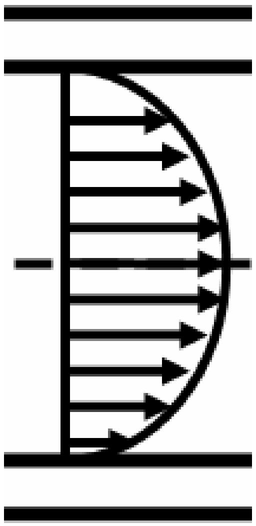
- Para escoamento laminar em um reator tubular, o perfil de velocidade é parabólico.



Reator de Escoamento Laminar

- O fluido no centro do tubo permanece o menor tempo no reator.

- Consequentemente, moléculas próximas ao centro permanecem um tempo mais curto no reator do que aquelas próximas à parede.



Reator de Escoamento Laminar

- A função completa DTR para um reator com escoamento laminar é:

$$E(t) = \begin{cases} 0, & t < \dfrac{\tau}{2} \\ \dfrac{\tau^2}{2t^3}, & t \geq \dfrac{\tau}{2} \end{cases}$$

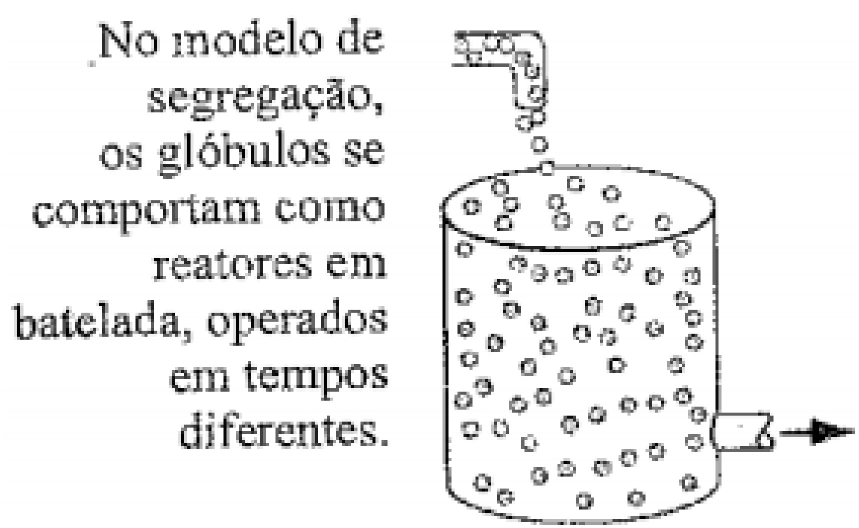
Reator de Escoamento Laminar

- A forma adimensional da função DTR é:

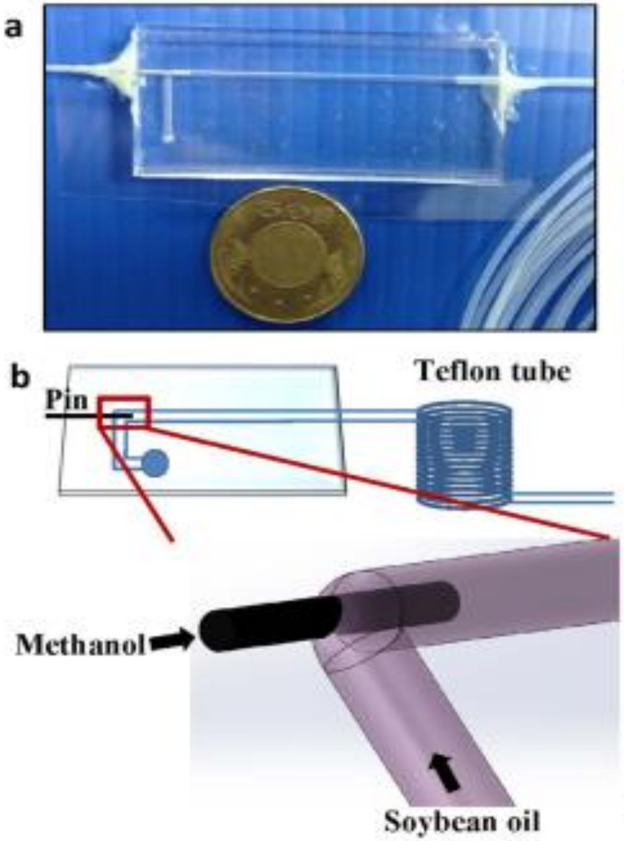
$$E(\theta) = \begin{Bmatrix} 0, & \theta < 0{,}5 \\ \dfrac{1}{2\theta^3}, & \theta \geq 0{,}5 \end{Bmatrix}$$

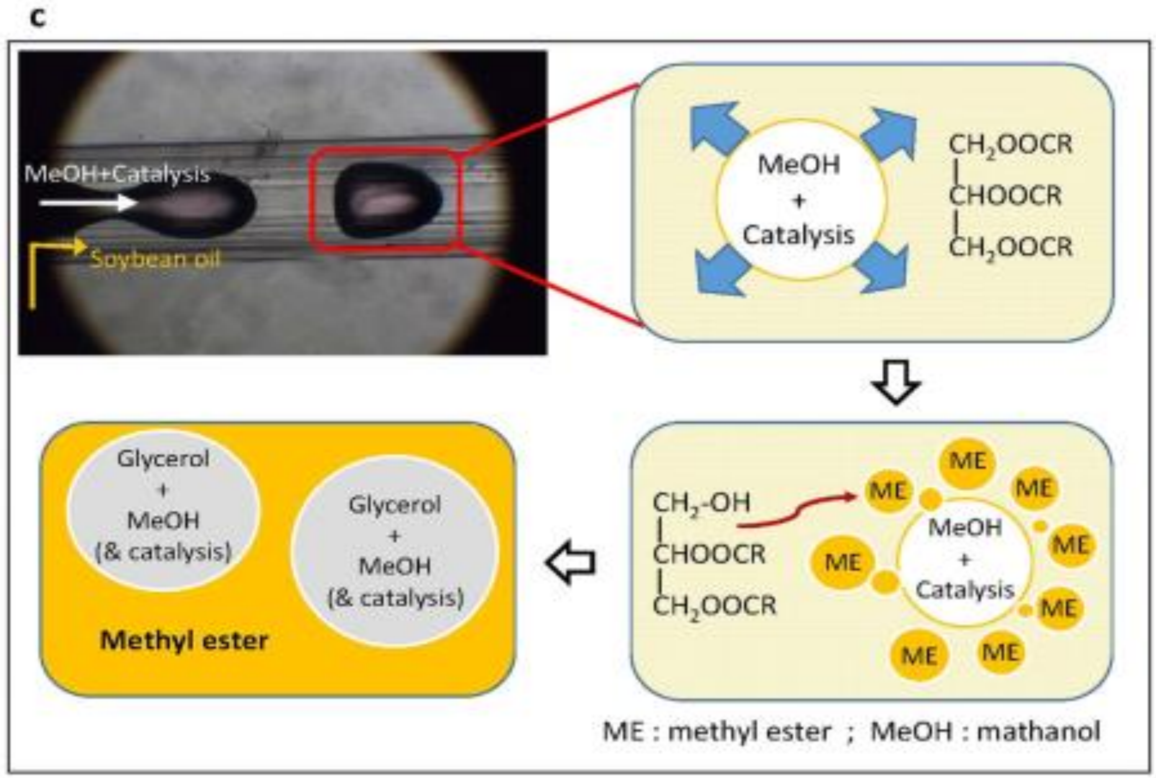
Modelo de Segregação

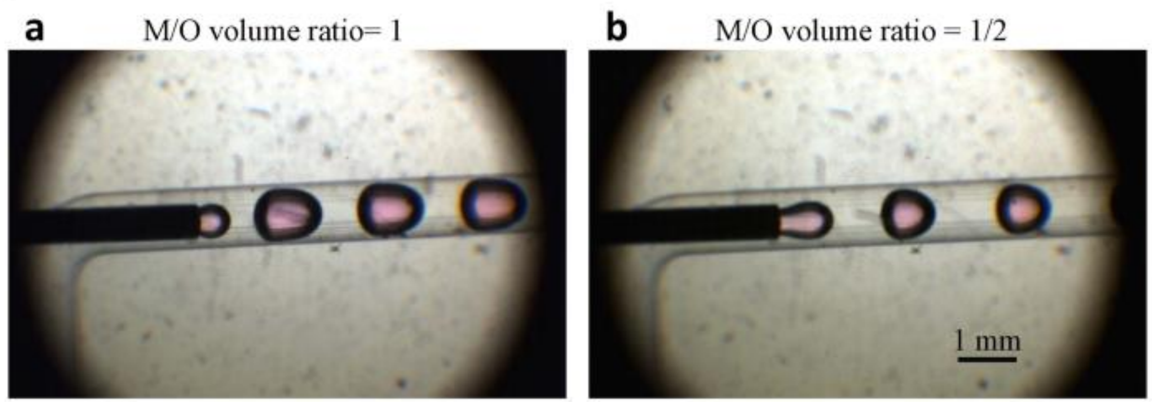
- Todas as moléculas do grupo de mesma idade permanecem juntas à medida que elas viajam através do reator e não são misturadas com qualquer outra idade até que elas saiam do reator (i.e., *segregação completa*).



Modelo de Segregação







Yeh et al. *Scientific Reports*.
DOI: 10.1038/srep29288

Modelo de Segregação

- Para determinar a conversão média na corrente de efluente, temos de encontrar a média entre as conversões de todos os vários glóbulos na corrente de saída.

$$\begin{bmatrix} \textit{Conversão média} \\ \textit{daqueles glóbulos} \\ \textit{que permanecem} \\ \textit{entre } t \textit{ e } t+dt \\ \textit{no reator} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \textit{Conversão atingida} \\ \textit{em um glóbulo depois} \\ \textit{de permanecer um} \\ \textit{tempo } t \textit{ no reator} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \textit{Fração de} \\ \textit{glóbulos que} \\ \textit{permanecem} \\ \textit{entre } t \textit{ e} \\ t+dt \textit{ no reator} \end{bmatrix}$$

Modelo de Segregação

- Então,

$$d\bar{X} = X(t)\cdot E(t)dt \rightarrow \boxed{\frac{d\bar{X}}{dt} = X(t)E(t)}$$

- Somando todos os glóbulos, a conversão média é:

$$\bar{X} = \int_0^\infty X(t)E(t)dt$$

Modelo de Segregação

- Conversão média para reação de primeira ordem!

$$\bar{X} = 1 - \int_0^\infty e^{-kt} E(t) dt$$

$$\tau k = Da$$

$$\bar{X} = \frac{(4 + Da)e^{Da} + Da - 4}{(4 + Da)e^{Da} + Da}$$

Modelo de Segregação

- Conversão média para reação de ordens maiores!

$$\frac{d\bar{X}}{dt} = X(t)E(t)$$

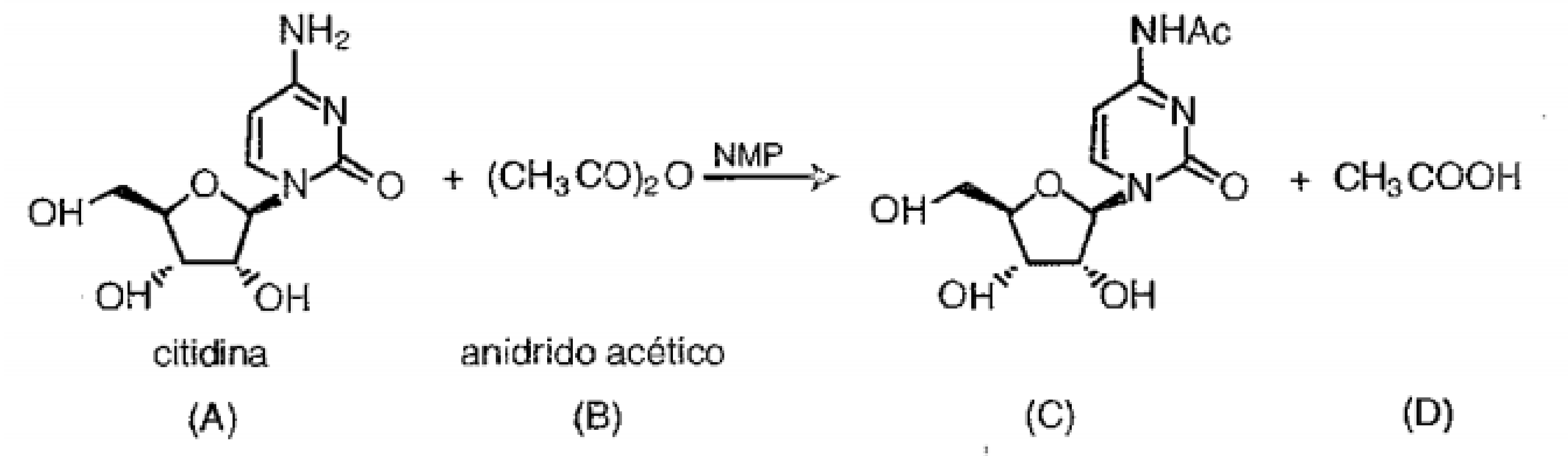
$$\Downarrow$$

$$E(t) = \begin{Bmatrix} 0, & t < \dfrac{\tau}{2} \\ \dfrac{\tau^2}{2t^3}, & t \geq \dfrac{\tau}{2} \end{Bmatrix}$$

Modelo de Segregação

- **Exemplo 2. Conversão média para uma reação de segunda ordem em um reator com escoamento laminar**

A reação em fase líquida entre citidina e anidrido acético ocorre isotermicamente em uma solução inerte de N-metil-2-pirrolidona (NMP).



$$A + B \rightarrow C + D$$

Modelo de Segregação

- **Exemplo 2. Conversão média para uma reação de segunda ordem em um reator com escoamento laminar**

A reação segue uma lei elementar de velocidade, com alimentação equimolar em A e B, com $C_{A0} = 0{,}75\ mol/dm^3$, uma vazão volumétrica de $0{,}1\ dm^3/s$ e um volume de reator de $100\ dm^3$. Calcule a conversão em um reator com escoamento laminar.

Considere $k = 4{,}93\ x\ 10^{-3}\ dm^3/mol \cdot s$ a 50 °C.

Modelo de Segregação

- **Exemplo 2. Conversão média para uma reação de segunda ordem em um reator com escoamento laminar**

Solução:

A forma diferencial para a conversão média é obtida a partir da Equação:

$$\frac{d\bar{X}}{dt} = X(t)E(t)$$

Modelo de Segregação

- **Exemplo 2. Conversão média para uma reação de segunda ordem em um reator com escoamento laminar**

Solução:

Utilizando a expressão para conversão em reator batelada:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{-r_A}{C_{A0}} \rightarrow \frac{dX}{dt} = kC_{A0}(1 - X)^2$$

$$\boxed{X(t) = \frac{kC_{A0}t}{1 + kC_{A0}t}}$$

Modelo de Segregação

- **Exemplo 2. Conversão média para uma reação de segunda ordem em um reator com escoamento laminar**

Solução:

A reação ocorrerá isotermicamente a 50 °C. O tempo espacial é

$$\tau = \frac{V}{\upsilon_0} = \frac{100\ dm^3}{0{,}1\ {dm^3}/{s}} = 1000\ s$$

Modelo de Segregação

- **Exemplo 2. Conversão média para uma reação de segunda ordem em um reator com escoamento laminar**

Solução:

Para reação em escoamento laminar, lembremos que:

$$E(t) = \begin{Bmatrix} 0, & t < \dfrac{\tau}{2} \\ \dfrac{\tau^2}{2t^3}, & t \geq \dfrac{\tau}{2} \end{Bmatrix}$$

Modelo de Segregação

- **Exemplo 2. Conversão média para uma reação de segunda ordem em um reator com escoamento laminar**

Solução:

Seja $t_1 = \tau/2$, de modo que a declaração em um *solver* se torna:

$$If\ t < t_1$$

$$E = E_1$$

$$Else$$

$$E = E_2$$

Modelo de Segregação

- **Exemplo 2. Conversão média para uma reação de segunda ordem em um reator com escoamento laminar**

Solução:

Vemos que a conversão média ($\bar{X}$) para o LFR é de 74,1%