



**M** 2017

**U. PORTO**  
**FEUP** FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

# **Análise de perfis de escoamento e de mistura num meso-reator de fluxo oscilatório para aplicação na indústria farmacêutica**

**FILIPE JOSÉ PIRES ALMEIDA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Análise de perfis de escoamento e de mistura  
num meso-reator de fluxo oscilatório para  
aplicação na indústria farmacêutica***

**Dissertação de Mestrado**

de

**Filipe José Pires Almeida**

**Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação**

realizado em

**LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia**

**Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto**



**Orientador: Doutor António Manuel Azevedo Ferreira**

**Co-orientador: Prof. Fernando Alberto Nogueira da Rocha**



**Departamento de Engenharia Química**

**Julho de 2017**







## Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores Doutor António Manuel Azevedo Ferreira e Professor Fernando Alberto Nogueira da Rocha, que confiaram em mim e me deram a oportunidade e o privilégio de desenvolver este trabalho.

Agradeço ao Doutor António Manuel Azevedo Ferreira os conhecimentos transmitidos e ensinamentos de rigor e exigência, sempre buscando a excelência na realização deste projeto. Agradeço a disponibilidade, apoio, dedicação, compreensão e incentivo que sempre mostrou ao longo do trabalho.

Gostaria de agradecer também à Joana, à Cristina e à Patrícia pela partilha de conhecimentos, disponibilidade e apoio informático, indicação do programa Edraw Max.

Aos meus pais e à minha irmã pelo apoio incondicional que sempre demonstraram e que contribuiu para o meu sucesso académico.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito dos projetos:

- (i) POCI-01-0145-FEDER-016816 (PTDC/QEQ-PRS/3787/2014) financiado no âmbito do Projeto 9471 - Reforçar a Investigação, o Desenvolvimento Tecnológico e a Inovação (Projeto 9471 - RIDTI), e participado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER);
- (ii) Projeto exploratório [IF/01087/2014] financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P. (FCT).
- (iii) POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/EQU/00511/2013) financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da FCT.
- (iv) NORTE-01-0145-FEDER-000005 - LEPABE-2-ECO-INNOVATION, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).





## Resumo

Na indústria farmacêutica é crucial obter uma mistura eficiente, dado que esta influencia o rendimento da reação, a transferência de massa e calor, assim como, a qualidade do produto final (possibilidade de formação de subprodutos). Apesar dos inúmeros desenvolvimentos alcançados nesta área, algumas das dificuldades intrínsecas à mistura ainda não foram ultrapassadas. Assim, visando a otimização da mistura e dispersão dos sólidos, têm-se efetuado estudos no desenvolvimento de novos reatores, em especial, os reatores de fluxo oscilatório (RFO).

Neste trabalho averigua-se o efeito de diferentes geometrias que caracterizam os RFO, providos de constrições suaves de parede (CSP) na distribuição dos tempos de residência (DTR), na dispersão axial, na eficiência da mistura, e na existência de zonas mortas ou curto-circuito, envolvendo um sistema líquido-líquido, em regime contínuo. Para este estudo, um meso reator de fluxo oscilatório provido de constrições suaves de parede (RFO-CSP) composto por três geometrias de secção retangular, foi montado em série e confinado numa placa. Estudaram-se e compararam-se dois casos, sem e com oscilação do fluido, usando como *tracer* o índigo de carmim.

Constatou-se que com ou sem oscilação, as três geometrias não evidenciaram a presença de zonas mortas e curto-circuito. Contudo, com a oscilação do fluido a intensificação da mistura era atingida para caudais mais baixos. Verificou-se que as condições de oscilação influenciam a dispersão axial, a mistura e o escoamento tipo pistão nas três geometrias.

Concluiu-se que, globalmente, as condições ótimas que garantem um escoamento pistão, uma mistura eficiente e uma dispersão axial reduzida são as seguintes: 1) geometria 1 -  $Re_n = 19$ ,  $x_0 = 2$  mm e  $f = 5$  Hz; 2) geometria 2 -  $Re_n = 58$  ou  $72$ ,  $x_0 = 6$  mm e  $f = 7$  Hz; 3) geometria 3 -  $Re_n = 71$ ,  $x_0 = 2$  mm e  $f = 7$  Hz.

Os resultados mostraram a grande capacidade do meso RFO-CSP no funcionamento em regime contínuo, evidenciando um escoamento tipo pistão com baixa dispersão axial, proporcionando, deste modo, uma mistura eficiente.

**Palavras Chave:** meso RFO-CSP; mistura; dispersão axial; zona morta; curto-circuito; DTR.

---



## Abstract

In the pharmaceutical industry, it is crucial to obtain an efficient mixing, as this influences the reaction yield, mass and heat transfer, as well as the quality of the final product (possibility of by-product formation). Despite of the numerous developments in this area, some of the intrinsic difficulties of the mixing process have not yet been overcome. In order to optimize the mixing and dispersion of solids, studies have been carried out on the development of new reactors, especially oscillatory flow reactors (OFRs).

This work is studied the effect of different geometries that characterize the OFRs, with smooth periodic constrictions (SPC) in the distribution of residence times (RTD), in axial dispersion, in the efficiency of the mixing process, and in the existence of dead zones or short circuit, involving a continuous liquid-liquid system. For this study, a meso oscillatory flow reactor with smooth periodic constrictions (OFR-SPC) constituted by three geometries of rectangular section, was assembled in series and introduced in a single plate. Two cases, without and with fluid oscillation, were studied and compared, using as a tracer the Indigo carmine.

It was verified that with or without oscillation, the three geometries did not show the presence of dead zones and short circuit. However, with the oscillation of the fluid the intensification of the mixture was reached at lower flow rates. It is also concluded that the oscillation conditions influence the axial dispersion, mixing and ideal piston flow in the three geometries.

The optimum conditions found in present studied that ensure an ideal piston flow, an efficient mixture and a reduced axial dispersion are the following: 1) geometry 1 -  $Re_n = 19$ ,  $x_0 = 2$  mm and  $f = 5$  Hz; 2) geometry 2 -  $Re_n = 58$  or  $72$ ,  $x_0 = 6$  mm and  $f = 7$  Hz; 3) geometry 3 -  $Re_n = 71$ ,  $x_0 = 2$  mm and  $f = 7$  Hz.

The results showed a high capacity of the meso OFR-SPC in continuous operation, demonstrated a piston flow with low axial dispersion, providing an efficient mixing.

**Keywords:** meso OFR-SPC; mixing; axial dispersion; dead zone and short circuit; RTD.


---



## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

3 de Julho de 2017

A rectangular box containing a handwritten signature in blue ink that reads "Filipe Almeida".

(Filipe Almeida)

---



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2	Organização da Tese .....	2
<b>2</b>	<b>Reatores Químicos.....</b>	<b>3</b>
2.1	Reator Fechado.....	3
2.2	Reator Contínuo Perfeitamente Agitado.....	3
2.3	Reator Tubular com Escoamento Pistão .....	4
2.4	Reator de Fluxo Oscilatório .....	4
2.4.1	Parâmetros geométricos que gerem a MFO .....	7
<b>3</b>	<b>Fundamentos da DTR.....</b>	<b>9</b>
3.1	Medição da DTR .....	9
3.1.1	Caraterísticas de um <i>tracer</i> .....	9
3.1.2	Métodos de injeção do <i>tracer</i> .....	9
3.2	Caraterização da DTR .....	11
3.2.1	Tempo de residência médio.....	11
3.2.2	A variância .....	12
3.3	DTR normalizada .....	12
3.4	Modelos para reatores não ideais .....	13
3.4.1	Modelo dos tanques em série .....	13
3.4.2	Modelo de dispersão .....	15
<b>4</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>17</b>
4.1	Materiais .....	17
4.1.1	Caracterização do Índigo de Carmim .....	17
4.2	Instalação Experimental .....	17
4.2.1	Motor linear .....	20
4.2.2	Procedimento experimental .....	21
4.3	Espectrofotometria de absorção molecular .....	22

4.3.1	Curva de calibração .....	23
4.4	Calibração dos caudais .....	25
5	Resultados e discussão .....	27
5.1	Sem oscilação do fluido .....	28
5.2	Com oscilação do fluido.....	30
5.2.1	Geometria 1 .....	30
5.2.2	Geometria 2.....	34
5.2.3	Geometria 3.....	38
5.3	Comparação dos resultados sem e com oscilação do fluido.....	41
6	Conclusões .....	45
7	Avaliação do trabalho realizado.....	47
7.1	Objetivos Realizados .....	47
7.2	Limitações e Trabalho Futuro .....	47
7.3	Apreciação Final .....	48
8	Referências .....	49
Anexo 1	Cálculo de Incertezas .....	51
Anexo 2	Preparação dos Padrões .....	53

## Notação e Glossário

$A$	Absorvância	
$A_m$	Amplitude do motor	mm
$A_r$	Amplitude do reator	mm
$b$	Percurso ótico	cm
$C$	Concentração do índigo de carmim	$\text{g.l}^{-1}$
$C_E$	Concentração entrada	$\text{g.l}^{-1}$
$C_n(t)$	Concentração do <i>tracer</i> ao longo do tempo	$\text{g.l}^{-1}$
$C_S$	Concentração saída	$\text{g.l}^{-1}$
$D$	Diâmetro da seringa acoplada ao motor	mm
$D_c$	Coefficiente de dispersão axial	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{0\omega}$	Comprimento interno da constrição	mm
$D_\omega$	Comprimento interno do tubo do reator	mm
$D$	Diâmetro do tubo circular do reator	mm
$d_0$	Diâmetro do orifício em tubo circular do reator	mm
$E(t)$	Função de distribuição de tempos de residência	$\text{s}^{-1}$
$f$	Frequência de oscilação	Hz
$l$	Comprimento do espaço entre constrições	mm
$L_1$	Comprimento da constrição	mm
$L_2$	Comprimento do espaço entre constrições	mm
$m$	Massa de água	g
$N$	Número de reatores agitados	
$N_0$	Quantidade de <i>tracer</i> injetada no reator	g
$Pe$	Número de Peclet	
$Q$	Caudal volumétrico	$\text{ml.min}^{-1}$
$Re_n$	Número de Reynolds de escoamento	
$Re_0$	Número de Reynolds oscilatório	
$St$	Número de Strouhal	
$t$	Instante de tempo	s
$t_m$	Tempo de residência	s
$u$	Velocidade média superficial	$\text{m.s}^{-1}$
$V$	Volume da constrição	$\mu\text{l}$
$x_0$	Amplitude de oscilação	mm
$z$	Comprimento adimensional	

### Letras gregas

$\alpha$	Secção da área aberta	
$\epsilon$	Absortividade molar do <i>tracer</i>	L.g <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
$\beta$	fração da zona morta no reator	
$\gamma$	Fração de curto circuito no reator	
$\lambda$	Comprimento de onda	nm
$\sigma^2$	Variância	s <sup>2</sup>
$\rho$	Massa volúmica do fluido	g.cm <sup>-3</sup>
$\tau$	Tempo de passagem	s
$\tau_i$	Tempo de passagem em cada reator	s
$\nu$	Viscosidade cinemática do fluido	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$\omega$	Profundidade da constricção	mm
$Y$	Relação entre o Reynolds oscilatório e o Reynolds escoamento	
$\theta$	Tempo adimensional	

### Índices

$i$	Cada reator
$m$	Médio
$n$	Último reator
$n$	Escoamento
$o$	Oscilatório
$w$	Distância

### Lista de Siglas

CSP	Constricções Suaves de Parede
DTR	Distribuição dos Tempos de Residência
FCT	Fundação para a Ciência e a Tecnologia
PIV	<i>Particle Image Velocimetry</i>
RFO	Reator de Fluxo Oscilatório
RFO-CSP	Reator de Fluxo Oscilatório com Constricções Suavas de Parede
RP	Reator Pistão
RPA	Reator perfeitamente agitado
rpm	Rotações por minuto
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A mistura é uma das operações mais relevantes na engenharia química que afeta crucialmente a transferência de massa e calor, o desempenho da reação e a qualidade do produto final. Diversos problemas associados à mistura ainda não estão resolvidos conduzindo a custos elevados no processo. Em 1993, nos Estados Unidos, estimou-se que cerca de 600 milhões de dólares eram gastos devido à fraca mistura existente nos processos realizados pela indústria farmacêutica. [1]

Sabe-se que a distribuição dos tempos de residência (DTR) é um dos parâmetros mais relevantes que determinam a homogeneização que é obtida no reator. A DTR dum reator é uma característica da mistura que ocorre no interior do próprio reator químico. Assim, a DTR exibida por um dado reator indicia o tipo de mistura que ocorre no seu interior, sendo uma das mais importantes caracterizações do mesmo. E a eficiência da mistura é, indubitavelmente, o fator determinante para o sucesso de vários processos químicos. [2]

Tradicionalmente, a indústria tem recorrido ao uso do reator de tanque agitado, no entanto, este reator apresenta problemas associados à mistura, qualidade do produto, reprodutibilidade dos processos e aumento de escala. Para superar estes problemas, têm-se vindo a adotar misturadores estáticos em regime contínuo, sendo estes caracterizados pelo seu tamanho pequeno e por propiciarem a intensificação da mistura e a melhoria na transferência de massa e de calor. Todavia, como a mistura nestas unidades depende da velocidade superficial, para se obter a mistura pretendida é necessário aumentar o fluxo de fluido ou o número de misturadores, o que é desvantajoso em alguns processos.[3]

As alterações económicas observadas na última década, têm impulsionado as indústrias nas áreas da química fina, bioquímica, biológica e farmacêutica a alterar os seus processos produtivos, adotando novas tecnologias, que minimizem os problemas descritos anteriormente e que tornem os processos mais eficientes, possibilitando, deste modo, menor consumo de reagentes e de energia, conduzindo a uma redução de resíduos e custos.[4]

A fim de obter a otimização da mistura e para responder aos novos desafios da indústria, a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em conjunto com a Universidade do Minho, têm vindo a desenvolver novos reatores em especial meso-reator de fluxo oscilatório com constricções suaves de parede, o meso RFO-CSP. Este novo reator, à escala milimétrica, já foi utilizado em diversos processos, mostrando grande potencial na intensificação da mistura,

flexibilidade de operação, facilidade no aumento de escala, operabilidade a baixos volumes e caudais, permitindo reduzir os reagentes, o desperdício e os custos industriais.[3]

No presente trabalho estuda-se o desempenho do meso RFO-CSP, com diferentes geometrias, em termos de dispersão axial, zona morta e curto-circuito, para potencial aplicação na indústria farmacêutica. Neste estudo averigua-se as melhores condições operacionais: amplitude, frequência e caudal, que garantam uma dispersão axial mínima, uma eficiência da mistura adequada e escoamento pistão, em sistema líquido-líquido. Caracteriza-se o escoamento do meso-reator utilizando os tempos de residência para averiguar a existência de zonas mortas e curto-circuito. O estudo é realizado para três geometrias com secção retangular usando como *tracer* o índigo de carmim.

Este estudo enquadra-se na conjuntura económica atual e vai ao encontro das novas exigências da política industrial sustentável definida pela União Europeia e integrada na estratégia de crescimento Europa 2020. Segundo o documento “Principais desafios da indústria em Portugal-2013: Uma abordagem coerente para a dinamização do setor” [5] o setor industrial em Portugal deve alinhar-se com essa estratégia, apostando na sustentabilidade, na eficiência dos recursos e no desenvolvimento de processos eficientes, possibilitando, deste modo, reduzir o consumo de matérias-primas e energia, o desperdício, o impacto ambiental e os custos.

## 1.2 Organização da Tese

Esta dissertação está organizada em 7 capítulos, nos quais são abordadas as seguintes matérias:

Capítulo 1-Introdução - enquadramento do tema, organização da tese e definição dos objetivos.

Capítulo 2 - Reatores químicos - ilustração dos reatores químicos ideais e caracterização dos RFO e do mecanismo da MFO. Enumeração dos parâmetros geométricos e grupos adimensionais.

Capítulo 3 -Fundamentos da DTR - enquadramento e caracterização da DTR, descrição do método de medição da DTR e da DTR para modelos de reatores não ideais.

Capítulo 4 - Materiais e Métodos - descrição do procedimento e dos métodos experimentais.

Capítulo 5- Resultados e Discussão - apresentação dos resultados obtidos e a respetiva análise.

Capítulo 6- Conclusões - apresentação das principais conclusões dos ensaios experimentais.

Capítulo 7- Avaliação do trabalho realizado - apresentação dos objetivos realizados, das limitações e sugestões de trabalhos futuros e a apreciação do trabalho desenvolvido.

## 2 Reatores Químicos

Um reator químico é um equipamento ou estrutura na qual ocorrem processos químicos, biológicos, físicos, reações químicas, em condições controladas, com o principal objetivo de converter reagentes, matérias-primas em produtos. Genericamente, podem ser ideais e não ideais. Os reatores ideais representam um conceito teórico que é analisado e não uma simulação do sistema do real. Isto contrasta com os reatores químicos reais, que são reatores não-ideais que devem ser modelados, mas onde os processos de transporte são conhecidos apenas aproximadamente.

Os 3 tipos de reatores químicos ideais básicos estão representados na Figura 1 e são caracterizados a seguir.

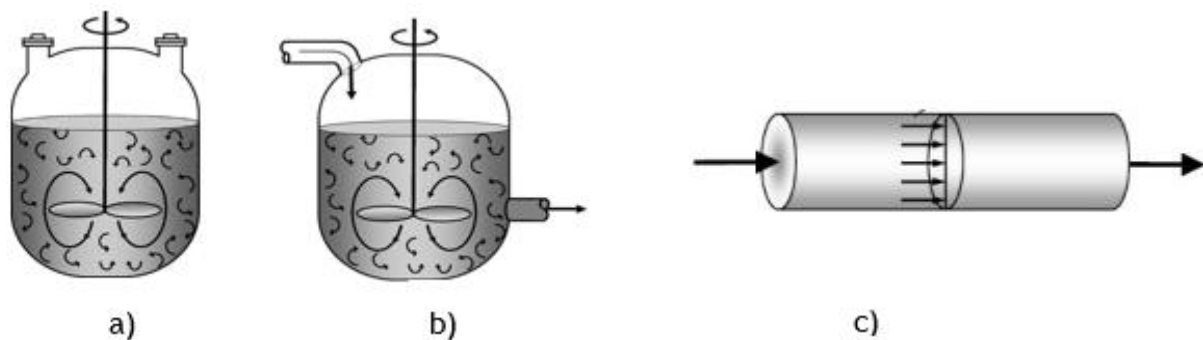


Figura 1-Representação esquemática de reatores ideais: a) Reator químico fechado; b) Reator contínuo perfeitamente agitado; c) Reator químico tubular com escoamento pistão [6]

### 2.1 Reator Fechado

Um reator é designado de fechado por não ter entradas nem saídas de reagentes e produtos, enquanto a reação está a ocorrer. O reator é carregado no início através de orifícios no topo. Este reator permite atingir altos valores de conversões através da permanência do reagente no reator, por períodos de tempo longos. No entanto, apresenta altos custos de operação e dificuldade na produção em larga escala. Por isso, é usado para operações de curta escala, para testar novos processos que não tenham sido desenvolvidos. [6]

### 2.2 Reator Contínuo Perfeitamente Agitado

O reator perfeitamente agitado, é um reator químico utilizado na indústria, muitas vezes para ser operado em modo contínuo e em estado estacionário. Este reator como o próprio nome indica é um reator perfeitamente misturado, e por isso a temperatura, a concentração e a velocidade da reação no RPA não dependem do tempo ou posição.

Assim, cada zona do reator e na saída do reator têm a mesma concentração, temperatura e velocidade da reação devido ao mecanismo de mistura. Em sistemas em que a mistura é não ideal este modelo é inadequado, sendo necessário recorrer a outras técnicas, como a distribuição de tempos de residência. [6]

### 2.3 Reator Tubular com Escoamento Pistão

O reator pistão, RP é muito utilizado na indústria, frequentemente para reações em fase gasosa. Tem o formato de um tubo cilíndrico ao longo do qual o fluido esco. Geralmente, o escoamento é em modo contínuo, no entanto, também pode operar em estado estacionário. Neste reator o perfil de escoamento é pistão laminar ou pistão turbulento. Quando os reagentes escoam na direção axial ao longo do tubo, eles vão sendo consumidos. Naturalmente, levará a que a concentração através do reator varie também continuamente na direção axial, assim como, a velocidade da reação. Todavia, não há variação radial na velocidade de reação e o reator é indicado como um reator de escoamento em pistão. Na prática o perfil de velocidade do fluido é raramente em pistão, os gradientes de concentração e temperatura existem especialmente em reatores de grande diâmetro. Assim, o modelo de reator de escoamento em pistão não descreve exatamente as condições em reatores industriais. [6]

### 2.4 Reator de Fluxo Oscilatório

Os reatores RFOs são colunas cilíndricas, com constrições designados de defletores colocados perpendicularmente ao escoamento e igualmente espaçados, que operam com o movimento oscilatório do fluido. Os RFO podem operar na forma descontínua ou contínuo, na vertical, horizontal ou outro ângulo. [7] Um exemplo de um meso-RFO, à escala milimétrica, com constrições suaves de parede encontra-se representado na Figura 2.

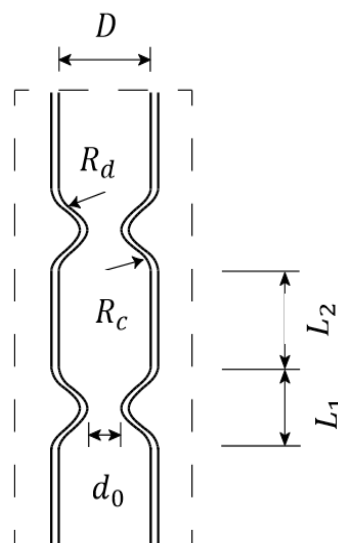


Figura 2-Meso - RFO [8]

Os RFOs com defletores possuem uma característica única de mistura que resulta em uma velocidade radial e axial da mesma magnitude, o que promove uma mistura uniforme e eficiente nas zonas entre constrições consecutivas. Estes reatores oscilatórios permitem a formação de anéis de vórtices a jusante dos defletores, promovendo uma mistura uniforme entre as sucessivas constrições. Estes anéis de vórtice surgem quando ocorre mudança da direção de fluxo. A Figura 3 representa esse mecanismo de mistura. [9]

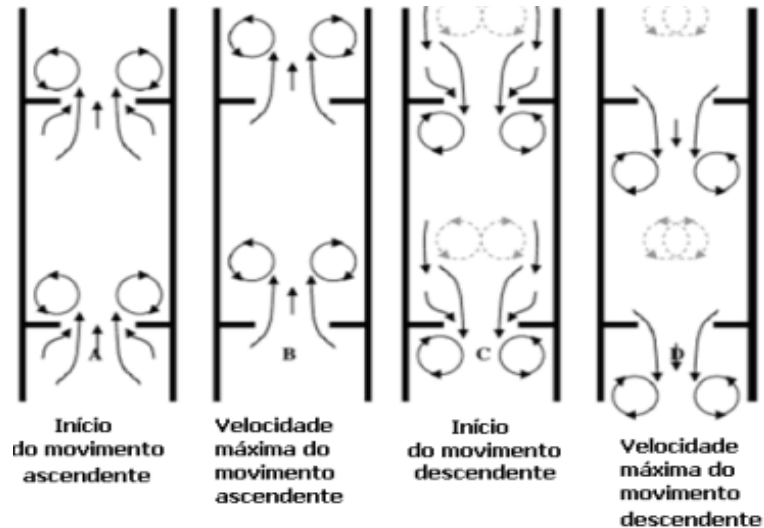


Figura 3-Descrição do mecanismo da MFO [9]

A Figura 3 descreve o movimento periódico do fluido no RFO e indica os vórtices formados durante o referido movimento. Quando o fluido é acelerado ao passar na constrição, formam-se vórtices a jusante do defletor. Na direção oposta quando o fluido é acelerado desloca o vórtice da parede do tubo para a corrente principal. Subsequentemente, quando o fluido acelera na direção oposta destrói o vórtice. [10]

A mistura dentro de um RFO é um mecanismo eficiente, dado que o fluido se move das paredes para o centro do tubo. A intensidade deste movimento é afetada pela frequência de oscilação,  $f$ , e amplitude de oscilação,  $x_0$ . O fluxo torna-se progressivamente mais complexo à medida que as frequências de oscilação e as amplitudes aumentam. Estes resultados são consistentes para um tubo de diâmetro interno de 25 mm [11][12]

O escoamento oscilatório de um RFO é caracterizado por grupos adimensionais como o número de Reynolds de escoamento,  $Re_n$ , número de Reynolds oscilatório,  $Re_o$  e o número de Strouhal,  $St$ . O  $Re_n$  descreve o tipo de escoamento num tubo, desde laminar para valores de  $Re_n$  inferiores a 2100, e superiores a 2100 para turbulento.[13][14]

O valor de  $Re_n$  é definido como:

$$Re_n = \frac{ud}{\nu} \quad (2.1)$$

onde  $u$  é a velocidade média superficial através do tubo,  $d$  é o diâmetro do tubo e  $\nu$  é a viscosidade cinemática.

A Figura 4 exemplifica o tipo de escoamento no RFO.

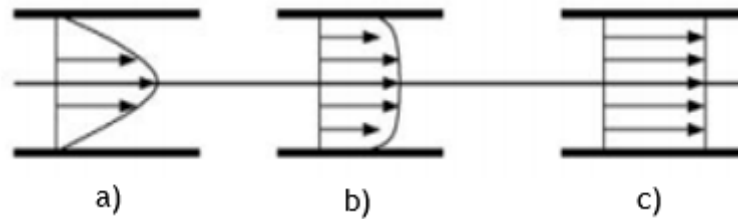


Figura 4- Tipo de escoamento a) fluxo laminar; b) fluxo turbulento; c) fluxo pistão [13]

Quando introduzido o movimento oscilatório o número de Reynolds Oscilatório traduz a intensidade da mistura.[8]

O número de Reynolds oscilatório é definido por,

$$Re_o = \frac{x_0 \omega d}{\nu} \quad (2.2)$$

onde  $x_0$  é a amplitude da onda sinusoidal,  $\omega$  é a frequência de oscilação,  $d$  é o diâmetro do tubo e  $\nu$  é a viscosidade cinemática.

Estudos recentes de Hayden *et al.* [15], usando a velocidade de laser de Doppler e simulação numérica identificaram dois tipos de regime baseados no  $Re_o$ . Para  $Re_o < 250$ , o escoamento é essencialmente 2D axi-simétrico, e a intensidade da mistura é baixa. No entanto, para  $Re_o$  acima de 250 o escoamento torna-se 3D, não axi-simétrico, e o escoamento torna-se mais turbulento.

O número de Strouhal define o quociente entre o diâmetro do tubo e a amplitude de oscilação. Assim, este grupo adimensional mede a propagação eficaz dos vórtices.[7]

O número de Strouhal é definido por

$$St = \frac{d}{4\pi x_0} \quad (2.3)$$

onde  $x_0$  é a amplitude da onda sinusoidal, e  $d$  é o diâmetro do tubo.

Para comparar as velocidades oscilatórias e superficiais define-se o parâmetro  $\Upsilon$ , como a relação entre Reynolds oscilatório e o Reynolds de escoamento, definido por

$$\Upsilon = \frac{Re_o}{Re_n} = \frac{x_0 \omega}{u} = \frac{2\pi f x_0}{u} \quad (2.4)$$

De acordo com Stonestreet e Van Der Veecken [15] é necessário que o fluxo oscilatório seja dominante para que os ciclos de vórtice se realizem. Ou seja, para que o fluxo seja reversível o  $\Upsilon$  deve ser maior que 1.

#### 2.4.1 Parâmetros geométricos que gerem a MFO

Num RFO a mecânica dos fluidos depende de parâmetros geométricos, espaçamento do defletor  $l$ , e da secção da área aberta  $\alpha$ . A secção da área aberta é definida por

$$\alpha = \frac{d_0^2}{D^2} \quad (2.5)$$

em que,  $d_0$  representa o diâmetro do orifício e  $D$  o diâmetro do tubo (secção circular).

Phan e Harvey [16] estudaram para três tipos de geometria diferentes o defletor central, integral e hélice. Os tubos eram de vidro de 350 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro interno. O espaçamento do defletor é de cerca de 1,5 vezes o diâmetro do tubo do reator e a relação entre a área da secção transversal varia entre 0,2 e 0,4.

A constrição central é de aço inoxidável com formato de discos hexagonais com 4 mm de diâmetro, tendo uma área da secção transversal  $\alpha = 0,36$ . Relativamente, à constrição integral o diâmetro era de 2,5 mm proporcionando uma área da secção transversal  $\alpha = 0,25$ . A constrição em forma de uma hélice com um espaçamento de 7,5 mm tendo uma área da secção transversal de 0,26. [16]

Na Tabela 1 apresentam-se os valores acima reportados.

*Tabela 1 - Dimensionamento dos três tipos de constrições do meso RFO*

Tipos de constrições	Parâmetros		
	Espaço entre constrições ( $l$ ) (mm)	Secção da área aberta ( $\alpha$ )	Diâmetro ( $D$ ) (mm)
Centrais	7,5	0,36	5
Integrais	7,5	0,25	5
Hélice	7,5	0,26	5

Phan e Harvey [16] estudaram a DTR para valores de  $Re_n$  entre 4,3 e 34,0 para diversas condições de oscilação,  $x_0$  entre 0,5-4 mm e  $f$  entre 1 Hz e 6 Hz. Para as geometrias integrais e centrais houve um efeito significativo da amplitude em comparação com a frequência de oscilação. Para a geometria integral com uma frequência de 3 Hz a variância aumenta quando a amplitude de oscilação aumenta. Para a geometria integral e central as condições de amplitude de oscilação ideais situam-se entre 0,5 mm e 1,0 mm. Fora deste intervalo os perfis da DTR eram semelhantes aos de um tanque perfeitamente agitado indicando que a mistura axial era dominante.

Para  $Re_n$  inferiores a 10 e  $Re_o$  entre 10 e 500 a variância aumentou significativamente, mas com valores de  $Re_n$  superior a 25 a variância praticamente manteve-se para as geometrias integrais e centrais.

Concluiu-se que para as geometrias centrais e integrais  $Y$  deve estar compreendido entre 4 e 10, de modo a obter um número de tanques em série acima de 10. No entanto, para valores de  $Re_n$  inferiores a 5 as duas geometrias exibem diferentes comportamentos.

Na geometria central para uma amplitude  $x_0$  entre 0,25 mm e 0,5 mm e de 2 mm a 3 mm o número de tanques em série é de aproximadamente 10 e de 25, para condições de oscilação de  $Re_o$  entre 10 e 120 e de 150 a 500 respetivamente. [17]

Contudo, para  $x_0$  entre 1,0 mm e 1,5 mm observa-se um aumento do valor para  $N=30$  com  $Re_o$  entre 100 e 125. Esta tendência também foi observada para uma amplitude de 4 mm com  $N=30$  para um  $Re_o$  próximo de 50. [17]

Para valores baixos de  $l$  a geração de vórtices é suprimida, o que restringe o crescimento dos vórtices e o movimento radial. Contrariamente, se os defletores estiverem afastados, os vórtices gerados não cobrem toda a área originando zonas estagnadas. Brunold *et al.* [11] obtiveram um valor ótimo como  $l=1,5d$ .

## 3 Fundamentos da DTR

A distribuição de tempos de residência é uma fonte de conhecimento que permite compreender e prever o comportamento de sistemas contínuos reais. O conceito de DTR como forma de avaliar o desempenho dos reatores químicos foi proposto pela primeira vez em 1935 por MacMullin e Weber, no entanto só em 1953 o professor P.V. Danckwerts estudou e propôs uma estrutura organizada sobre a DTR. [2]

A DTR de um reator é uma característica do tipo de mistura que ocorre no interior do reator químico e uma das mais importantes caracterizações do reator. O reator com escoamento pistão não há mistura axial, enquanto que num reator perfeitamente agitado (RPA), a mistura é total, assim a DTR destes dois tipos de reator é diferente. Contudo, a DTR não é uma característica única de um tipo particular de reator, ou seja, diferentes modelos de reatores podem apresentar DTR semelhantes. [2]

### 3.1 Medição da DTR

A DTR é determinada experimentalmente injetando, numa dada posição no reator, uma substância química inerte designado de *tracer*, e medindo a sua concentração na corrente a jusante ao longo do tempo.

#### 3.1.1 Características de um *tracer*

Um *tracer* deve ser uma substância não reagente, facilmente detetável, ter propriedades idênticas às das misturas dos reagentes e ser completamente solúvel. Além disso, não deve adsorver nas paredes do reator. Os materiais mais utilizados são materiais coloridos e radioativos juntamente com gases inertes. [2]

#### 3.1.2 Métodos de injeção do *tracer*

Existem vários tipos de perturbações (perturbação sinusoidal, pulso, degrau, rampa, parabólicas e exponenciais), no entanto, neste trabalho apenas será utilizada a perturbação em pulso, exemplificada na Figura 5.

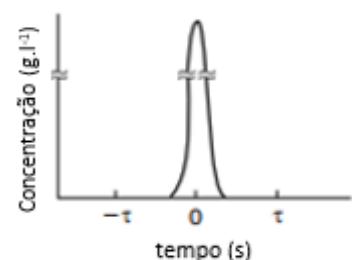


Figura 5-Uma perturbação em pulso [2]

Na perturbação em pulso, é injetada de uma só vez uma pequena quantidade de *tracer*,  $N_0$ , na corrente de alimentação que entra no reator, num tempo muito curto. A curva da concentração obtida ao longo do tempo é referida como a curva *C Danckwerts*. [2]

Então, é fundamental proceder à análise da injeção em pulso do *tracer* para um sistema com uma entrada e saída e nenhuma dispersão. Para tal, considera-se um incremento de tempo  $\delta t$  pequeno de modo que a concentração  $C(t)$  seja idêntica entre  $t$  e  $t + \delta t$ . A quantidade de material de *tracer* que sai do reator,  $\delta N$ , nesses instantes é dada por

$$\delta N = C(t)Q\delta t \quad (3.1)$$

sendo que,  $Q$  é o caudal volumétrico,  $\delta N$  é a quantidade de *tracer* que permaneceu entre os instantes de tempo  $t$  e  $t + \delta t$ . Se dividirmos pela quantidade de *tracer* injetada no reator,  $N_0$ , obtém-se a fração de *tracer* que têm tempo de residência entre  $t$  e  $t + \delta t$  resulta

$$\frac{\delta N}{N_0} = \frac{C(t)Q}{N_0} \delta t \quad (3.2)$$

Para uma injeção em pulso, define-se a função de distribuição de tempos de residência, a  $E(t)$ , que relaciona quantitativamente, quanto tempo diferentes elementos do fluido permaneceram no reator. [2]

$$E(t) = \frac{C(t)Q}{N_0} \quad (3.3)$$

Substituindo a Equação (3.3) na Equação (3.2) resulta

$$\frac{\delta N}{N_0} = E(t)\delta t \quad (3.4)$$

A grandeza  $E(t)\delta t$  representa a fração de fluido à saída do reator que permaneceu no reator entre os instantes entre  $t$  e  $t + \delta t$ . Se a quantidade injetada no pulso não for conhecida, ela pode ser obtida a partir da curva da concentração à saída, somando todas as quantidades  $\delta N_0$  entre 0 e o tempo infinito.

$$N_0 = \int_0^{\infty} QC(t) dt \quad (3.5)$$

O caudal volumétrico é geralmente constante, então define-se a  $E(t)$

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (3.6)$$

O integral do denominador representa a área sob a curva  $C(t)$ . A área abaixo da curva  $E(t)$  é 1, pelo que uma perturbação em pulso apresenta algumas dificuldades desde a obtenção de um pulso razoável, ou seja, a injeção deve ser realizada num tempo muito curto. É necessário haver uma quantidade negligenciável de dispersão entre o ponto de injeção e a entrada para o reator. Assim, se estas condições forem cumpridas obtém-se facilmente a DTR. Existem problemas quando a curva de concentração em função do tempo tem uma cauda longa porque a análise pode estar sujeita a grandes imprecisões, afetando a integração da curva  $C(t)$ , normalmente esta pode ser aproximada por um decaimento exponencial. [2]

### 3.2 Caracterização da DTR

Para caracterizar a DTR são normalmente utilizados 2 momentos:

- o tempo de residência médio
- variância

#### 3.2.1 Tempo de residência médio

O tempo que os átomos têm permanecido no interior do reator é chamado de tempo de residência médio.[2]

O tempo de residência médio é definido por

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} tE(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} = \int_0^{\infty} tE(t) dt \quad (3.7)$$

De facto, nos sistemas reais podem acontecer desvios no escoamento. Uma das anomalias tem a ver com a ocorrência de zonas de escoamento preferencial, o que leva a que alguns elementos de fluido atravessem o sistema muito mais rapidamente que os outros, registando-se curto-circuito, por outro lado, também pode acontecer a formação de zonas mortas ou de estagnação e ainda áreas onde não ocorre nenhuma reação e por isso não há troca de material, como a Figura 6 evidencia. [18]

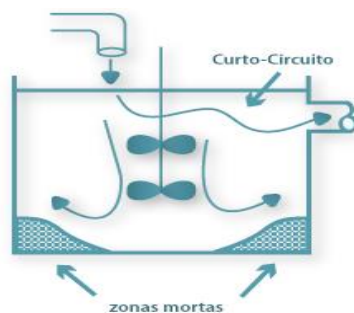


Figura 6- Escoamento não ideal com curto circuito e zona morta [18]

Para avaliar se os reatores poderão ter curto-circuitos ou zonas mortas comparam-se os tempos de residência com o tempo de passagem no reator como a Tabela 2 abaixo indica

*Tabela 2-Tempos de residência para curto-circuito ou zonas mortas [19]*

Volume morto	Curto-circuito
$t_m < \tau$	$t_m > \tau$

A zona morta ocupada no reator é definida por

$$\beta = \left(1 - \frac{t_m}{\tau}\right) \quad (3.8)$$

A fração de curto de circuito é definida por

$$\gamma = \left(1 - \frac{\tau}{t_m}\right) \quad (3.9)$$

sendo que  $\tau$  representa o tempo de passagem no reator,  $t_m$  tempo de residência,  $\gamma$  é a fração de curto circuito no reator e  $\beta$  é a fração da zona morta no reator.

### 3.2.2 A variância

A variância,  $\sigma^2$ , permite aferir sobre a “dispersão” da distribuição, ou seja, quanto maior o valor da variância maior o grau de dispersão da distribuição. A variância é definida por

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t) dt \quad (3.10)$$

### 3.3 DTR normalizada

Por vezes uma DTR normalizada  $E(\theta)$ , é utilizada em vez da  $E(t)$ , uma vez que o escoamento dentro dos reatores de diferentes tamanhos pode ser comparado diretamente. O parâmetro  $\theta$  é representado por

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (3.11)$$

A DTR normalizada,  $E(\theta)$  relaciona-se com a  $E(t)$  através de

$$E(\theta) = \tau E(t) \quad (3.12)$$

### 3.4 Modelos para reatores não ideais

Na indústria nem todos os reatores têm comportamento ideal de um reator tubular com escoamento pistão ou de um reator perfeitamente agitado. Assim, os modelos são úteis para representar reatores não ideais. [20]

Existem essencialmente dois modelos para reatores não ideais:

- Modelo dos tanques em série
- Modelo de dispersão

#### 3.4.1 Modelo dos tanques em série

No modelo dos tanques em série ou modelo dos tanques em cascata, consideram-se  $N$  reatores agitados, dispostos em série como a Figura 7 indica. Este modelo de tanques em série é um modelo de um parâmetro,  $N$ , que representa o número de tanques. [20]

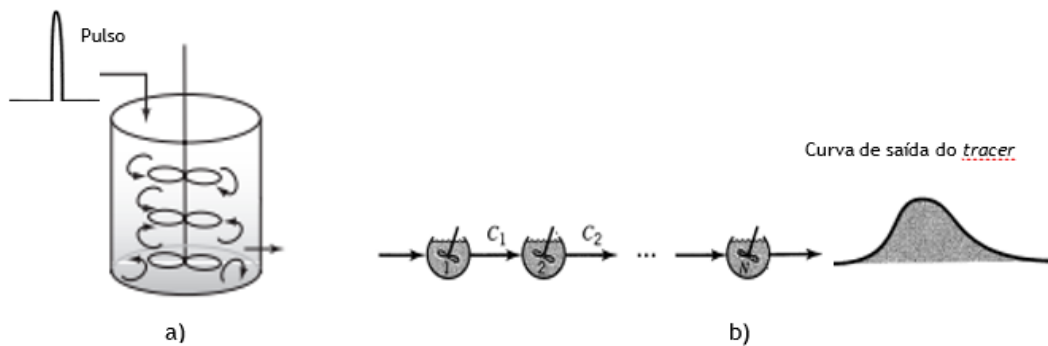


Figura 7- Tanques em série a) o modelo real; b) modelo criado [20]

A DTR é analisada a partir de uma injeção de um pulso de *tracer* no primeiro reator. A fração de material que sai dos reatores entre  $t$  e  $t + \delta t$  é definida por

$$E(t) = \frac{C_n(t)}{\int_0^{\infty} C_n(t) dt} \quad (3.13)$$

sendo que  $C_n(t)$  é a concentração do *tracer* no último reator.

Realizando um balanço de material aos vários reatores dispostos em série a  $E(t)$  é definida por

$$E(t) = \frac{t^{n-1}}{(n-1)! \tau_i^n} e^{-t/\tau_i} \quad (3.14)$$

onde  $\tau_i$  é o tempo de passagem em cada reator.

E na forma adimensional é definida por

$$E(\theta) = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \quad (3.15)$$

Na Figura 8 é apresentada a forma como a  $E(\theta)$  varia com o número de reatores agitados,  $N$ , e observa-se que à medida que o número de reatores aumenta o escoamento se torna próximo de pistão. Quando o número de reatores é 1 a curva é a de uma exponencial decrescente sendo a do reator perfeitamente agitado ideal.[21]

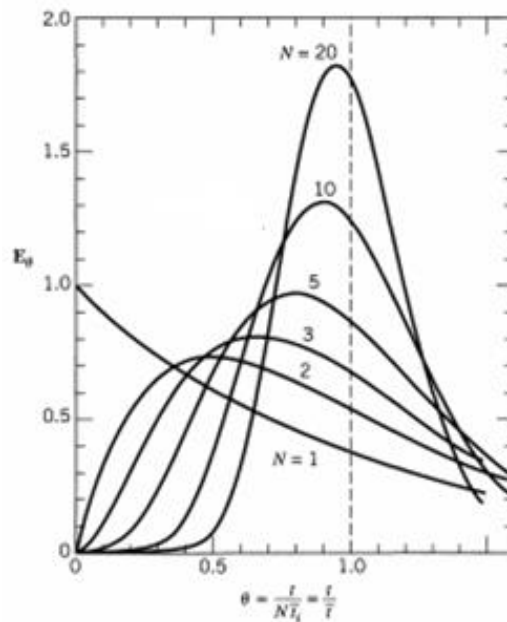


Figura 8- Variação de  $E(\theta)$  em função do número de reatores,  $N$  [21]

O número de reatores em série é definido por

$$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} = \frac{\tau^2}{\sigma^2} \quad (3.16)$$

onde  $\sigma_{\theta}^2$  representa a variância na variável adimensional e  $\sigma^2$  a variância na variável dimensional.

Stonestreet e Van Der Veecken [15] caracterizaram o comportamento do escoamento num RFO com 24 mm de diâmetro, usando o modelo de tanques em série. Neste estudo, o espaçamento deflector e área aberta foram 1,5 vezes o diâmetro do tubo e 0,25 respetivamente.

O número de tanques em série é máximo quando  $Re_n = 95$  e  $Re_o = 200-300$  com uma amplitude de 1,3 mm. Os autores concluíram ainda, que para a mesma amplitude e frequência a dispersão axial reduz-se ao aumentar  $Re_n$ . Quanto ao parâmetro  $St$ , não obtiveram diferenças relevantes entre ensaios. Os investigadores concluíram também que o valor ótimo de  $Y$  situa-se entre 2 e 6. [15]

Estes valores estão de acordo com os estudos propostos por Dickens *et al.* [15] que obtiveram uma  $f = 3,5$  Hz para uma amplitude entre 1 mm e 2 mm para  $Re_n = 110$ .

A maior eficiência da mistura seria quando cada um dos espaçamentos entre as constrições adjacentes equivalesse a um único RPA ideal. Os pesquisadores consideraram um valor ideal de “ $\Upsilon$ ” próximo de 2,5 e recomendaram que a razão das velocidades devesse estar no intervalo de  $2 \leq \Upsilon \leq 6$  para maior eficiência da mistura. Em reatores oscilatórios o número de  $N$  obtido dependerá do sistema e da configuração do reator.[15]

### 3.4.2 Modelo de dispersão

O modelo de dispersão axial também designado por modelo de pistão difusional, foi proposto por Danckwerts e é também utilizado para descrever reatores tubulares não ideais. [9] Em oposição ao modelo dos tanques em série este modelo é utilizado para contabilizar desvios ao escoamento pistão através do coeficiente de dispersão axial,  $D_c$ . [20]

Para valores altos de  $D_c$  significa que o *tracer* se propaga rapidamente e há uma elevada dispersão e mistura, enquanto que, para valores baixos de  $D_c$  o *tracer* propaga se lentamente e não há dispersão e o escoamento é pistão. Para valores de  $Pe > 100$  ocorre desvios mínimos ao escoamento pistão. [21]

A Figura 9 demonstra os tipos de escoamento que podem ocorrer:

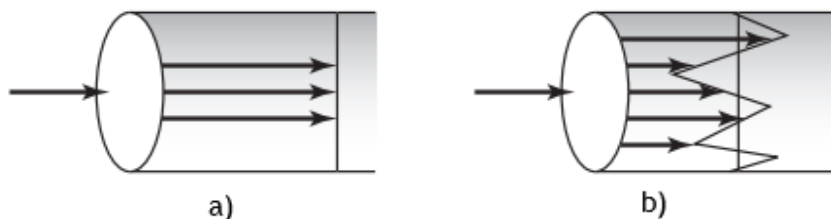


Figura 9- Tipos de escoamento a) sem dispersão axial; b) com dispersão axial [20]

O modelo de dispersão é definido pela equação diferencial

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D_c}{uL}\right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.17)$$

O grupo adimensional  $Pe = uL/D_c$  é um parâmetro que mede a dispersão axial,  $u$  é a velocidade intersticial do fluido,  $L$  o comprimento do reator,  $C$  é a concentração e  $z = x/L$  é o comprimento adimensional.

Para as condições fronteiras para reator semi-infinito aberto à difusão à entrada ( $z = 0 \quad C = C_E$ ) e ( $z = \infty \quad C = C_S$ ) e como condição inicial  $C = 0$  para  $\theta = 0$ . [19]

A DTR para este modelo numa perturbação em pulso é definida por [19]

$$E(t) = \frac{\sqrt{\tau Pe}}{2\sqrt{\pi t^3}} e^{-\frac{Pe(\tau-t)^2}{4\tau t}} \quad (3.18)$$

Zheng e Mackley [22] estudaram a variação do coeficiente de dispersão axial para uma geometria com a secção reta circular e  $\alpha = 0,16$  para o modo de operação contínuo e descontínuo. Para valores de  $Re_n$  10, 19 e 58 a amplitude variou entre 0 mm a 3,5 mm e  $Re_o$  entre 100 e 700. Utilizaram uma perturbação do *tracer* índigo de carmim a diferentes locais do meso reator. Concluíram que a amplitude afeta o  $D_C$  e que as condições ótimas de  $Re_o$  se situam entre 100 e 300 a uma amplitude próxima de 1 mm.

Para valores de  $Re_o$  abaixo do valor mínimo do coeficiente de dispersão axial a magnitude de  $D_C$  é sensível a  $Re_o$  e  $Re_n$ . Acima do valor mínimo a magnitude de  $D_C$  tem uma maior dependência do  $Re_o$ . [22]

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1 Materiais

- Água destilada a 20 °C como fluido de operação
- Índigo de carmim (Merck)

#### 4.1.1 Caracterização do Índigo de Carmim

O índigo de carmim ou sal sódico do ácido 5,5'-indigodissulfônico é um sal orgânico, derivado do índigo por sulfonação, o que o torna solúvel em água. A fórmula molecular do índigo de carmim é  $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ . A sua estrutura química encontra-se representada na Figura 10.[23]

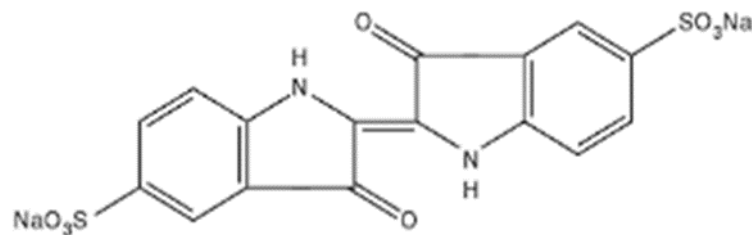


Figura 10 - Estrutura química do índigo de carmim [23]

O índigo de carmim é um corante aniónico, indigóide, com uma estrutura química estável em diversas condições do meio: variações de temperatura, solventes e pH.[24] Pode ser usado também como indicador de pH. O intervalo de variação do pH situa-se entre 11,5 e 14,0. Apresenta uma cor azul abaixo de pH 11,5 e amarela acima de pH 14,0. [23] Este corante é também usado como *tracer* não adsorvendo nas superfícies em contacto, o que lhe permite ser eliminado na totalidade juntamente com o fluido. Além disso, é facilmente detetável por espectrofotometria. É biodegradável viabilizando ser eliminado diretamente para os esgotos da rede pública. Ainda que não tóxico, é necessário a adoção de medidas de segurança no manuseamento. Neste trabalho o índigo de carmim foi utilizado como *tracer*. [25]

### 4.2 Instalação Experimental

Neste trabalho pretende-se averiguar o efeito de diferentes geometrias que caracterizam os RFOs, providos de constrições suaves de parede (CSP) na distribuição dos tempos de residência (DTR), na dispersão axial, na eficiência da mistura, e na existência de zonas mortas ou curto-circuito, envolvendo um sistema líquido-líquido, em regime contínuo, aplicando diferentes

condições experimentais, de frequência, amplitude e caudal. Para este estudo, um meso-reator composto por três geometrias de secção retangular foi montado em série. Na Figura 11 encontra-se o esquema da instalação experimental.

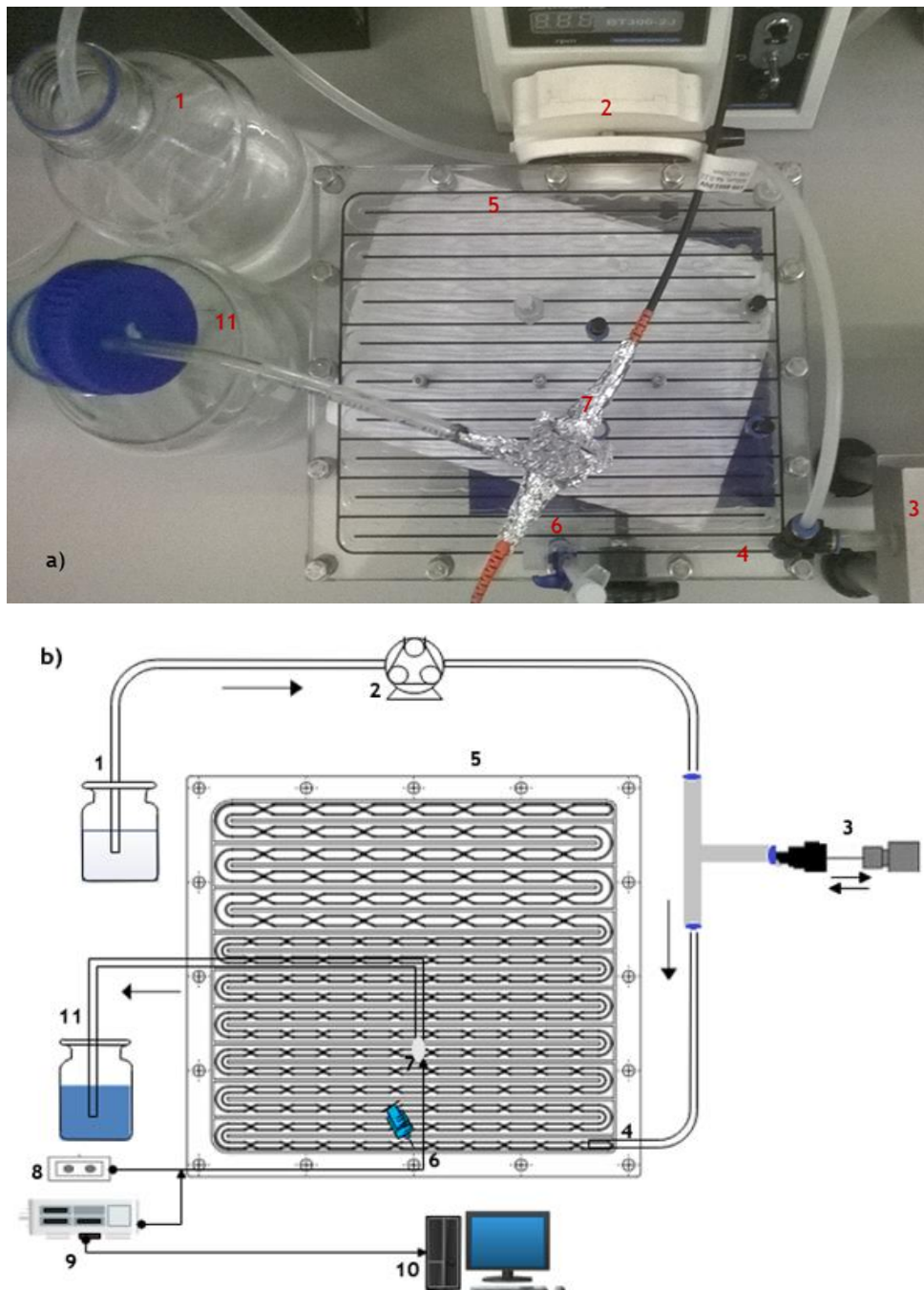


Figura 11 - Instalação experimental usada para a caracterização do RFO-CSP com a geometria 1: a) Imagem da instalação experimental; b) Esquema da instalação experimental: 1- Recipiente de alimentação de água destilada; 2-Bomba peristáltica; 3-Motor linear; 4- Entrada de água ao reator; 5 Meso RFO-CSP; 6-Injecção de tracer; 7- Célula de fluxo; 8 Fonte de luz UV-Vis; 9- Espectrofotómetro; 10-Computador; 11-Recipiente de recolha de residuos

Esta instalação é constituída pelo meso-reator de fluxo oscilatório, provido de constrições suaves de parede (RFO-CSP). O meso RFO-CSP tem um comprimento total de 3,4 metros e compreende três geometrias distintas a cada metro. O volume total do reator é de 80,7 ml. O caudal de alimentação do fluído ao reator é controlado recorrendo a uma bomba peristáltica (Longerpump, BT300-2J). A oscilação do fluído é assegurada usando um motor linear (LinMot, PS01-23x160). A injeção do pulso de *tracer* é efetuada recorrendo a uma seringa de 1 ml (Terumo). A instalação experimental incorpora também uma célula de fluxo onde é efetuada a análise de absorvância recorrendo a um espectrofotómetro (Sarspec, spec res+) e uma fonte de luz UV-Vis (Sarspec). A célula de fluxo foi envolvida em papel de alumínio no sentido de reduzir a influência da luz ambiente nas medições. Existem 2 recipientes com volume de 1 L cada, um para alimentação de água destilada e outro à saída para recolha dos resíduos. A preparação das soluções de índigo de carmim foi efetuada recorrendo a uma balança analítica (Adam equipment, WA120).

Na Figura 12 mostra-se em detalhe a CSP e as três geometrias A, B e C do meso RFO-CSP. Em cada geometria, assinalam-se os pontos de entrada de água, a cor laranja, e de *tracer*, a azul, e a saída do fluido, a verde, identificadas, pelos números 1,2 e 3, respetivamente. Esta sequência define o fluxo que ocorre em cada geometria.

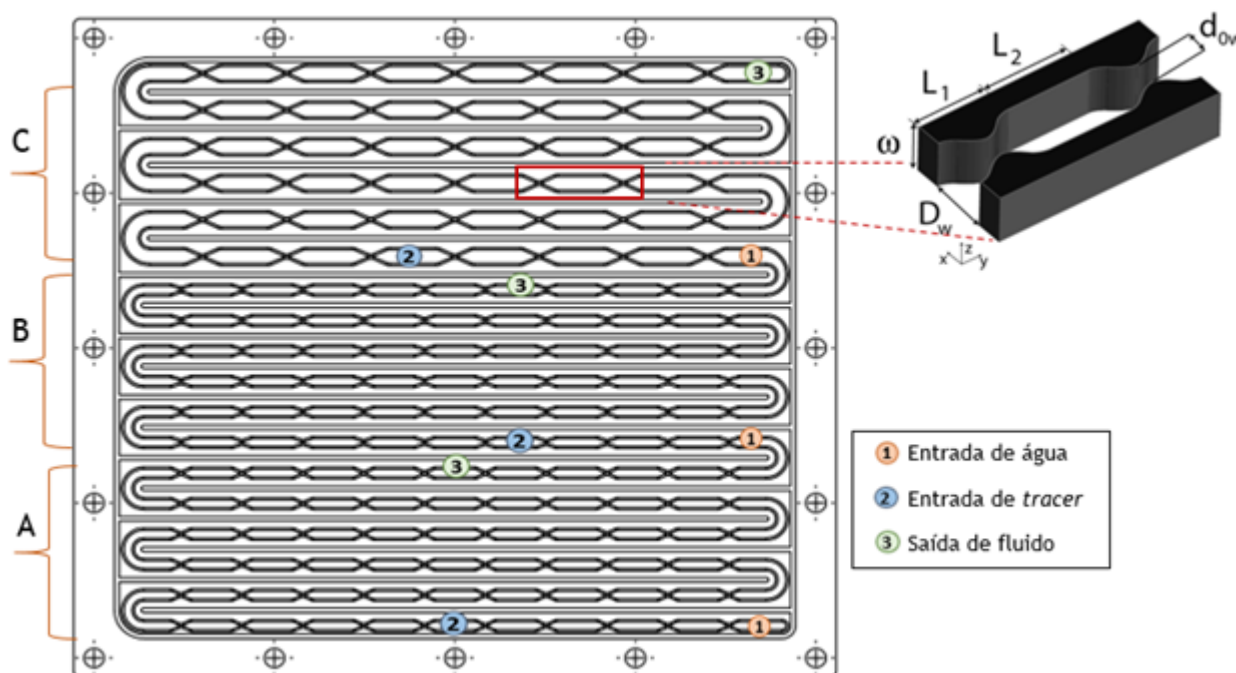


Figura 12 - Esquema do RFO-CSP com indicações da sequência do fluxo em cada geometria e detalhes de um reator. A- Geometria 1; B-Geometria 2; C-Geometria 3.

Os dimensionamentos das CSP relativas a cada geometria apresentam-se na Tabela 3

Tabela 3 - Parâmetros geométricos do RFO-CSP em cada geometria

	$D_w$ (mm)	$d_{ow}$ (mm)	$L_1$ (mm)	$L_2$ (mm)	$\omega$ (mm)	$V$ ( $\mu$ l)	$\alpha$ (%)
Geometria 1	4	1,5	6,76	12,4	5	342	37,5
Geometria 2	4	2	6,76	12,4	5	350	50
Geometria 3	6	1,5	12	14,5	5	663	25

Refere-se ainda que em cada geometria do RFO-CSP, os pontos assinalados por 1, 2 e 3 delimitam duas secções, a secção 1 desde a entrada da água à entrada do *tracer* e a secção 2 desde a entrada do *tracer* até ao ponto de saída do fluido. Os valores do comprimento e volume obtidos para cada secção e geometria indicam-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros relativos a cada secção

Geometria	L (cm)			V (ml)		
	1	2	3	1	2	3
Secção 1	10,3	7,7	10,6	2,3	1,6	1,6
Secção 2	100,5	105,1	107,6	21,5	21,78	32,1
Total	110,8	112,8	118,2	23,7	23,3	33,7

#### 4.2.1 Motor linear

Para cada ensaio o fluido em escoamento no interior do meso-reator é oscilado recorrendo ao motor linear. Apresenta-se na Figura 13 a onda sinusoidal obtida pelo motor linear a vermelho.

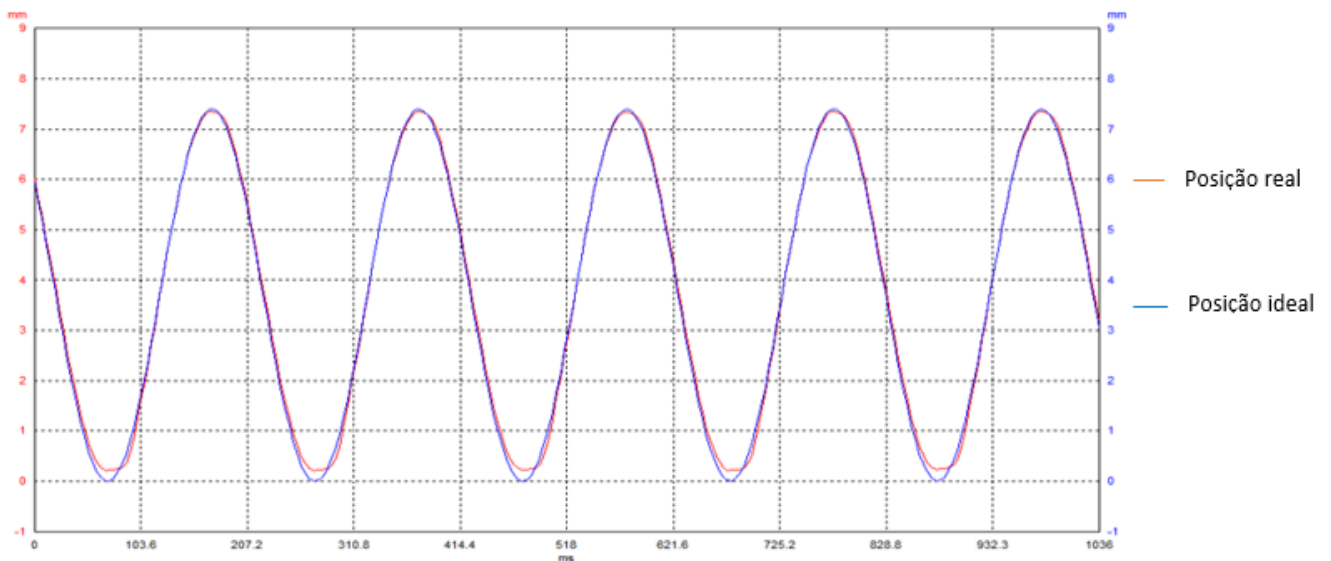


Figura 13 - Ondas sinusoidais para a  $f=5$  Hz e  $x_0 = 2$  mm na geometria 3

Importa referir que a amplitude a ser usada no motor está relacionada com a amplitude medida no reator pela seguinte fórmula:

$$A_m = \frac{D_w w A_e}{\frac{\pi}{4} D^2} \quad (4.1)$$

onde  $A_m$  é a amplitude no motor,  $A_e$  é a amplitude no reator,  $D$  é o diâmetro da seringa que está acoplada ao motor, cujo êmbolo permite a oscilação do fluido,  $w$  é a profundidade da constrição e  $D_w$  é a largura da constrição.

#### 4.2.2 Procedimento experimental

Foram realizados ensaios para cada uma das três geometrias com e sem oscilação. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente utilizando como fluido água destilada, e como *tracer* uma solução aquosa de índigo de carmim com uma concentração de  $2,0 \times 10^{-1} \pm 2,2 \times 10^{-4} \text{ g.l}^{-1}$ , preparada num balão volumétrico de volume de  $5,0 \times 10^{-1} \pm 2,5 \times 10^{-4} \text{ l}$ .

Previamente ao início de cada ensaio é efetuada a lavagem de todo o sistema e eliminação das bolhas de ar. O procedimento inicia-se ligando a fonte de luz UV-Vis (aguardar cerca de 1 hora para estabilização). Antes da injeção do *tracer* estabelece-se as condições operacionais: caudal do fluido, frequência e amplitude de oscilação (Tabela 5). Para tal, liga-se bomba peristáltica e o motor linear. Antes de iniciar o pulso é realizada a calibração do espectrofotómetro com água destilada a um caudal de  $24,7 \pm 1,0 \times 10^{-4} \text{ ml.min}^{-1}$  e com a oscilação pretendida.

O ensaio inicia-se em tempo zero, com uma injeção rápida de um pulso de 0,2 ml da solução de índigo de carmim no reator, através da entrada própria para o *tracer*, no caso da geometria 1 e 2. Para a geometria 3 a injeção é de 0,5 ml. Pretendia-se que os valores destes volumes não ultrapassassem o volume de um reator registado na Tabela 3. Em seguida mede-se a resposta pela célula de fluxo, a qual possibilita a análise da absorvância através do espectrofotómetro e da fonte de luz UV-Vis. Os dados obtidos são transmitidos pelo espectrofotómetro ao computador, onde ficam registados. Este procedimento, repete-se três vezes com as mesmas condições experimentais, de modo a ter resultados precisos.

Tabela 5 - Registo da amplitude, frequência e caudal aplicados em cada ensaio

Ensaio														
$x_0$ (mm)	2				4				6				Sem oscilação	
f (Hz)	1	3	5	7	1	3	5	7	1	3	5	7		
	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Q	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6
(ml.min <sup>-1</sup> )	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4
	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4
	59,4	59,4	59,4	59,4	59,4	59,4	59,4	59,4	59,4	59,4	59,4	59,4	59,4	59,4

### 4.3 Espectrofotometria de absorção molecular

A medição da resposta à injeção do pulso de *tracer* foi obtida com recurso ao software light Scan 1.1.5 que mede absorvância ao longo do tempo. Através deste software obteve-se o espectro de absorção do índigo de carmim representado na Figura 14 demonstrando que ao comprimento de onda de 610 nm a absorvância é máxima.

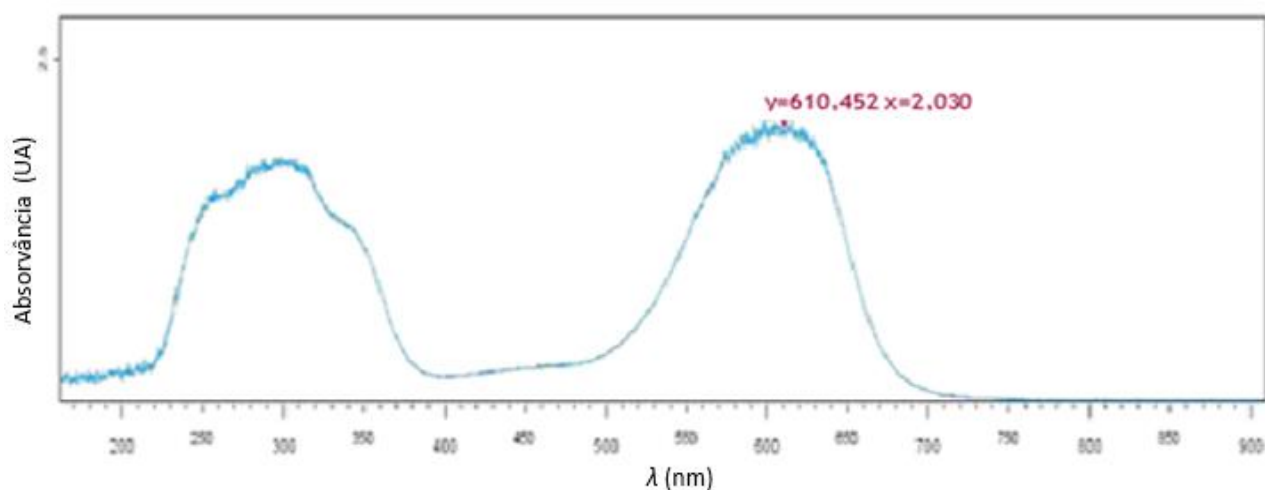


Figura 14- Espectro de absorção do índigo de carmim para a concentração de 0,2 g.l<sup>-1</sup>

Neste sentido, a medição das concentrações foi efetuada no comprimento de onda de absorvância máxima de 610 nm, com um intervalo de  $\pm 25$  nm, aplicando no software através de uma função integral,  $S_1$ , definida por:

$$S_1 = \int_{585}^{635} I(\lambda) d\lambda \quad (4.2)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $I(\lambda)$  a intensidade do espectro.

O espectro de luz foi medido 3 vezes, resultando em valores médio de  $S_1$  a cada 0,5 s.

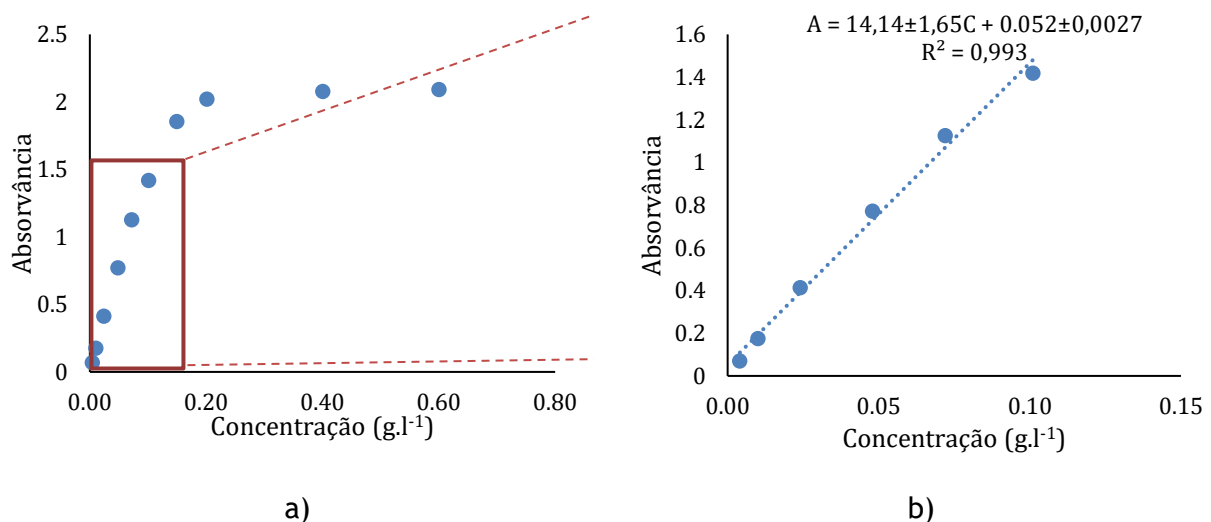
Dado que em alguns ensaios a linha de base subia entre experiências foi necessário encontrar um valor de referência. Deste modo a função integral  $S_2$  definida por

$$S_2 = \int_{800}^{830} I(\lambda) d\lambda \quad (4.3)$$

era subtraída aos valores obtidos por  $S_1$  quando a linha de base era afetada. Estas duas funções integrais utilizadas permitem reduzir o erro das 3 medições efetuadas.

#### 4.3.1 Curva de calibração

Para obter a curva de calibração prepararam-se as soluções padrão do *tracer* de acordo com a *Tabela 10* e *Tabela 11* do Anexo 2. Na *Figura 15* é apresentado de forma gráfica a medição da absorvância para as diferentes concentrações do *tracer*.



*Figura 15 - Absorvância em função das concentrações de índigo de carmim: a) Gama de concentrações analisadas; b) Curva de calibração usada neste trabalho.*

As curvas a) e b) demonstram que para concentrações inferiores a  $0,1 \text{ g.l}^{-1}$  a absorvância é aproximadamente linear, ou seja, a absorvância é proporcional à concentração da solução de índigo carmim e segue a lei de Lambert-Beer. No entanto, para concentrações superiores a  $0,1 \text{ g.l}^{-1}$  ocorrem desvios à lei de Lambert-Beer. Uma vez que esta lei é válida apenas para soluções diluídas, quando a concentração deixa de ser diluída ou com uma concentração de *tracer* superior a  $0,1 \text{ g.l}^{-1}$  a lei de Lambert-Beer deixa de ser válida. Assim, deixa de existir proporcionalidade linear entre a absorvância e a concentração.

A lei de Lambert-Beer é definida por

$$A = \varepsilon bC \quad (4.4)$$

onde  $C$  é a concentração de Índigo de carmim,  $b$  é o percurso ótico e  $\varepsilon$  a absorvidade molar e  $A$  a absorvância.

Para que uma reta de calibração seja considerada como adequada, para ser utilizada em análise é necessário proceder aos cálculos dos parâmetros apresentados na Tabela 6, para a razão entre o desvio padrão do declive e o declive, para o coeficiente de correlação e se a ordenada na origem contiver o zero de forma a garantir que para concentração nula, a resposta é nula. [26]

Tabela 6 - Valores obtidos para a validação da reta de calibração

$S_a/a$ (%)	$b - S_b < 0 < b + S_b$	Coeficiente de correlação (R)
4,756	-0,113 < 0 < 0,217	0,996

Assim, a reta de calibração para os padrões é válida e adequada uma vez que se verificam os pressupostos descritos anteriormente e apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros para validação da reta de calibração [26]

Parâmetros	Validação
O desvio padrão relativo do declive $S_a/a < 5 \%$	✓
A ordenada na origem contiver a origem ( $b - S_b < 0 < b + S_b$ )	✓
O coeficiente de correlação for superior a 0,995	✓

#### 4.4 Calibração dos caudais

Para a calibração de caudais cronometrou-se o tempo até 1 min e pesou-se a quantidade de água debitada pela bomba peristáltica e através da Equação (4.5) determinou-se o volume de água para esse 1 min.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.5)$$

onde  $m$  representa a massa de água,  $V$  de água e  $\rho$  a massa volúmica da água à temperatura de 20 °C.

Efetuuou-se a representação gráfica da velocidade de rotação selecionada na bomba peristáltica em função dos caudais obtidos, obtendo-se a reta de calibração dos caudais, como mostra a Figura 16.

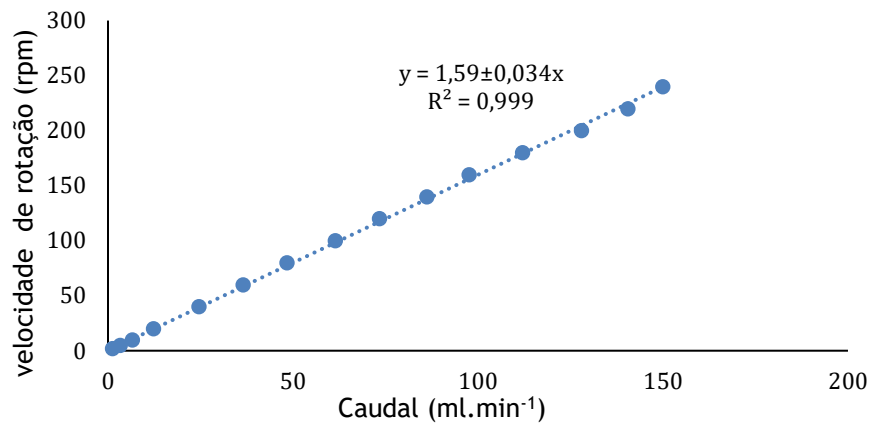


Figura 16 - Velocidade de rotação em função do caudal de água debitado pela bomba

A reta de calibração de caudais também é válida, verificando-se os mesmos parâmetros referidos na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores obtidos para a validação da reta de calibração

$S_a/a$ (%)	$b - S_b < 0 < b + S_b$	Coeficiente de correlação (R)
1,19	-1,75 < 0 < 1,75	0,999



## 5 Resultados e discussão

Os ensaios para a determinação da DTR foram realizados pela injeção de um pulso de *tracer* com a concentração  $2,0 \times 10^{-1} \text{ g.l}^{-1}$ . Foi medida a concentração do *tracer* à saída do RFO-CSP operando em contínuo, para os três tipos de geometrias e para dois casos de condições de fluxo do fluido, sem e com oscilação, para uma gama de caudais, amplitudes e frequências registados na Tabela 5.

Representou-se graficamente a curva da  $E(t)$ . Para tal, converteram-se os valores da absorvância obtidos pelo espectrofotómetro em concentração, utilizando a curva de calibração apresentada anteriormente. Para obter a função de distribuição de tempos de residência experimental recorreu-se à Equação (5.1). Para obter o  $t_m$ , o  $Pe$  e o  $N$  foi feito o ajuste entre a curva teórica e a experimental recorrendo ao método dos mínimos quadrados e à ferramenta *Solver* do *Microsoft Office Excel* 2016. Na Figura 17 encontra-se representado um exemplo da aplicação da Equação (5.2). O  $t_m$  é importante para averiguar a existência ou não, de zonas mortas e curto-circuito, o  $Pe$  para analisar a idealidade do escoamento e o  $N$  para avaliar a eficácia da mistura. Este procedimento foi realizado para as três geometrias aplicando as condições operacionais referidas na Tabela 5.

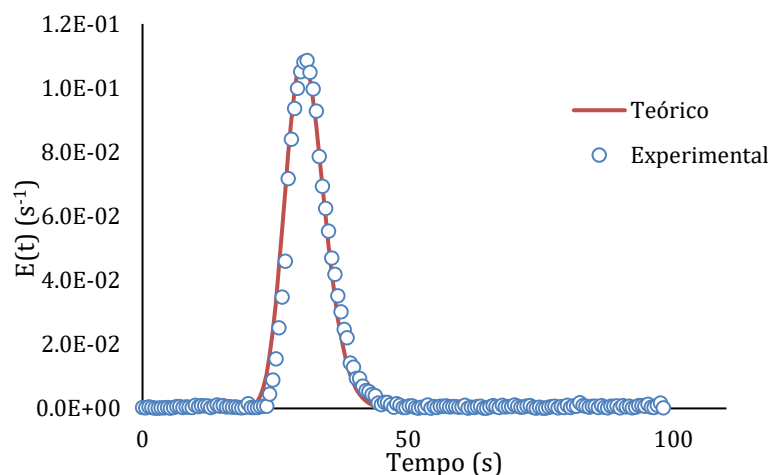


Figura 17 - Função de distribuição de tempo de residência para  $x_0 = 2 \text{ mm}$ ,  $Q = 59,4 \text{ ml.min}^{-1}$  e  $f = 3 \text{ Hz}$  para a geometria 3

Verifica-se que a função da distribuição do tempo de residência experimentalmente obtida e a teórica são praticamente coincidentes. Apresentam um  $Pe = 125$ , o que traduz um escoamento muito próximo de pistão.

## 5.1 Sem oscilação do fluido

Na Figura 18 representa-se a variação do coeficiente de dispersão axial com  $Re_n$  e a variação do número de tanques em série com o  $Re_n$ , para as três geometrias, em fluxo contínuo e sem oscilação do fluido. Para os dois caudais mais baixos não foram realizados os ensaios, uma vez que a DTR não era ajustada pelos modelos teóricos citados no capítulo 3.

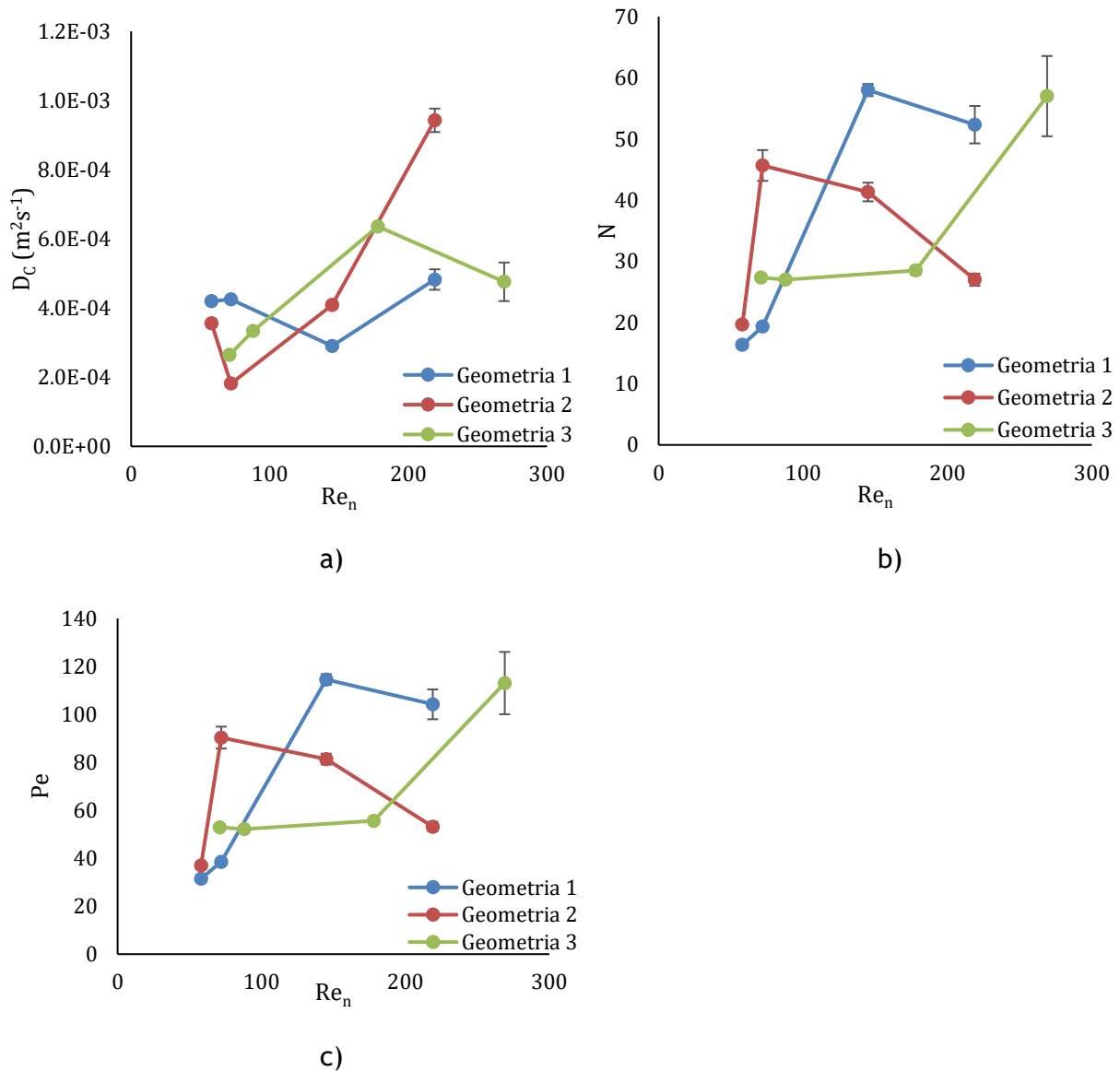


Figura 18 - Representação dos valores experimentais obtidos sem oscilação. a) Variação do coeficiente de dispersão axial com o  $Re_n$  b) Variação do número de tanques em série com o  $Re_n$  c) Variação do  $Pe$  com  $Re_n$

A Figura 18 a) mostra que o coeficiente de dispersão axial adquire o valor mínimo nas seguintes condições: 1) geometria 1 -  $Re_n = 145$ ,  $D_c = 2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; 2) geometria 2 -  $Re_n = 72$ ,  $D_c = 1,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; 3) geometria 3 -  $Re_n = 71$ ,  $D_c = 2,6 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Estudos realizados por Zheng e Mackley [22] verificaram que o  $D_c$  varia proporcionalmente com o  $Re_n$  até valor de 58 para uma geometria com uma secção reta circular.

A Figura 18 b) evidencia que sem oscilação a mistura é mais eficaz na geometria 3 para valores de  $Re_n$  mais elevados,  $Re_n = 269$ , tendo obtido um  $N=57$ . Para a geometria 1 as condições ótimas situam-se  $Re_n = 145$  com  $N=58$  e para a geometria 2 o  $Re_n = 72$  com  $N=46$ . Comparando as geometrias 1 e 2, verifica-se que para valores elevados de  $Re_n$  a mistura é mais eficaz na geometria 1 visto que aí a constrição é mais apertada originando uma maior velocidade nessa zona, formando assim os vórtices nas zonas de menor pressão, responsáveis pela mistura. Comparando a geometria 1 com a 3 verifica-se que, enquanto na geometria 3 a eficácia da mistura é atingida para valores mais altos de caudal, a eficácia da mistura na geometria 1 é atingida para caudais menores. Esta observação não era esperada, devido à geometria 3 apresentar um valor de  $\alpha$  menor. No entanto, dado que os valores de  $L_1$  e  $L_2$  também sofreram alteração, podemos inferir que estes dois parâmetros geométricos têm também influencia na mistura.

A Figura 18 c) demonstra que para a geometria 3 para  $Re_n$  elevados o escoamento é próximo de pistão, apresentando um valor de  $Pe = 113$ . Em relação a valores de  $Re_n$  mais baixos o escoamento começa a apresentar desvios à idealidade, obtendo-se valores de  $Pe$  próximos de 50. Na geometria 2 o escoamento aproxima-se do tipo pistão para um  $Re_n = 72$  obtendo-se  $Pe = 90$ . Na geometria 1 o escoamento aproxima-se do tipo pistão para as condições ótimas de  $Re_n = 145$  obtendo-se um  $Pe = 114$ . Zheng e Mackley [22] determinaram os valores de  $Pe$  iguais a 17, 15 e 29 para o  $Re_n$  de 58, 19 e 10 respetivamente, valores bastantes menores do que os obtidos neste trabalho.

Para as 3 geometrias e para os diversos tipos de  $Re_n$  o tempo de passagem foi muito próximo do tempo de residência, permitindo concluir que, praticamente não existiam volumes mortos ou curto-circuito no reator.

## 5.2 Com oscilação do fluido

### 5.2.1 Geometria 1

Na Figura 19 representa-se a variação do  $D_c$  e  $Pe$  com  $Re_n$  e  $Re_o$ .

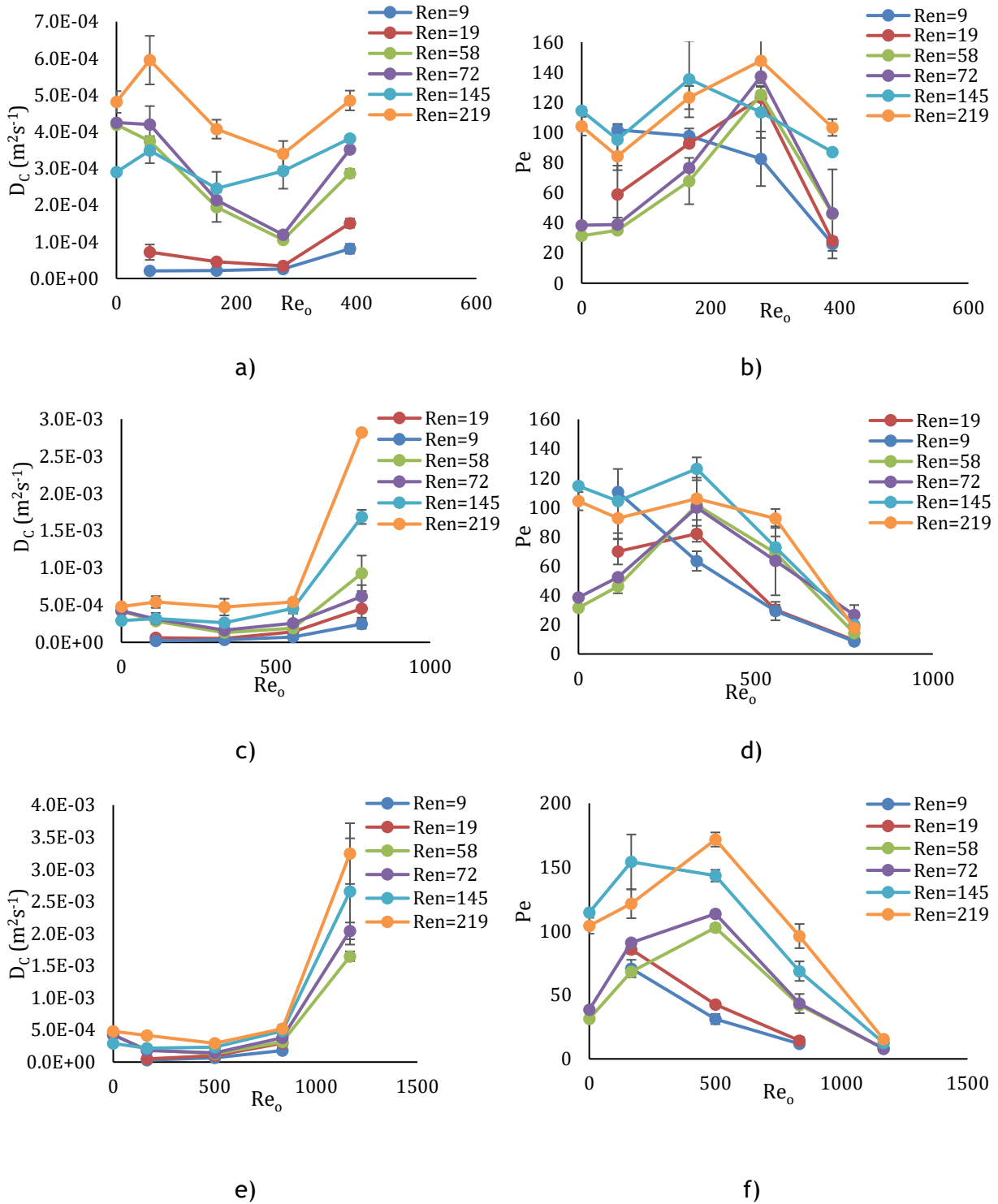


Figura 19 - Variação do  $D_c$  e  $Pe$  com  $Re_n$  e  $Re_o$ : a) e b)  $x_0 = 2$  mm; c) e d)  $x_0 = 4$  mm; e) e f)  $x_0 = 6$  mm

Para avaliar a interdependência do  $Re_o$  com o  $Re_n$  nas condições de mistura, representou-se a Figura 20 que traduz a variação do número de tanques em série,  $N$ , com o Reynolds oscilatório,  $Re_o$  e com  $Y$ .

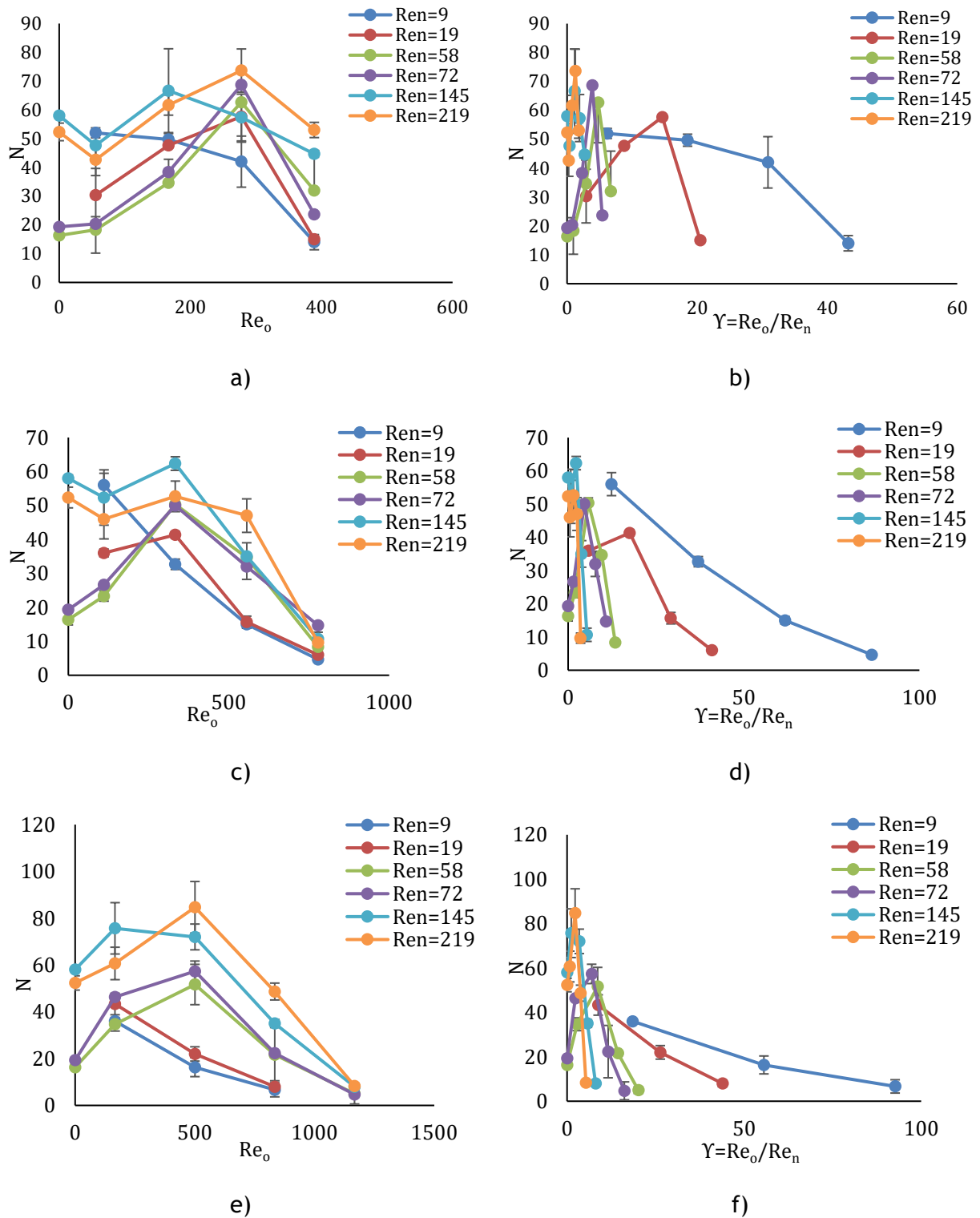


Figura 20 - Variação do  $N$  com  $Re_n$ ,  $Re_o$  e  $Y$ : a) e b)  $x_0 = 2$  mm; c) e d)  $x_0 = 4$  mm; e) e f)  $x_0 = 6$  mm

Da análise da Figura 19 e Figura 20 é possível afirmar que as condições ótimas que garantem uma dispersão axial reduzida e uma mistura eficaz, o que significa que o  $N$  é máximo, genericamente ocorre para  $Re_o$  entre 200 a 400, ou seja a uma frequência próxima de 5 Hz para  $x_0 = 2$  mm. Atesta-se ainda que o  $D_c$  e o  $N$  tem tendência a aumentar com o aumento do caudal, porque o fluido quando passa na constrição aumenta a sua velocidade causando uma maior dispersão axial intensificando também a formação de vórtices. Excetua-se o caso para o  $Re_n = 145$  para  $x_0 = 2$  mm. Isto significa que para estas condições de oscilação, o  $Re_n = 145$  é provavelmente um valor crítico, ou seja, a partir deste caudal poderão formar-se vórtices que garantem a diminuição da dispersão axial. Este resultado também poderá estar relacionado com uma presumível mudança de regime de escoamento que ocorrerá para aquelas condições de oscilação. No entanto, para se certificar que assim é, seria necessário recorrer a outro tipo de tecnologia, por exemplo a tecnologia PIV.

Verifica-se que à medida que  $x_0$  aumenta para 4 mm e para 6 mm as condições ótimas de oscilação sobem para  $Re_o$  entre 300 a 500 e entre 400 a 600 respetivamente. Zheng e Mackley [22] obtiveram como condições ótimas para  $x_0 = 1$  mm  $Re_o$  entre 100 a 300, o que está consistente com os nossos resultados. Dickens *et al.* [12], também obtiveram resultados semelhantes.

Na Figura 19 verifica-se que os valores de  $Pe$  nas condições ótimas estão acima de 100 para os caudais mais elevados. Então, é possível concluir que nessa gama de  $Re_o$  o escoamento no reator é próximo do escoamento pistão, enquanto que fora do intervalo das condições ótimas, o escoamento desvia-se da idealidade. Zheng e Mackley [22] obtiveram valores de  $Pe$  próximos de 100 para os  $Re_n$  de 10, 19 e 58 e para  $Re_o$  de 400.

À medida que se introduz uma frequência de oscilação, para o mesmo  $Re_n$  e  $x_0$  os coeficientes de dispersão axial têm tendência a diminuir até um valor mínimo. Ocorre esta diminuição porque com o aumento da frequência aumenta a dispersão radial e verifica-se também uma formação e destruição mais rápida dos vórtices, tornando o regime cada vez mais caótico.

Para a mesma amplitude e caudal, o aumento da frequência torna o perfil da DTR mais atenuado, o que significa que o  $Pe$  diminui como a Figura 21 demonstra. Todos os perfis de DTR obtidos são muito próximos de serem simétricos. Pode então concluir-se que, para o mesmo valor de  $f$  e  $Q$ , o aumento de  $x_0$  tem um efeito notável na dispersão axial do fluido. Além disso, com o aumento de  $x_0$  os perfis da DTR indicam que a mistura não se torna dominante.

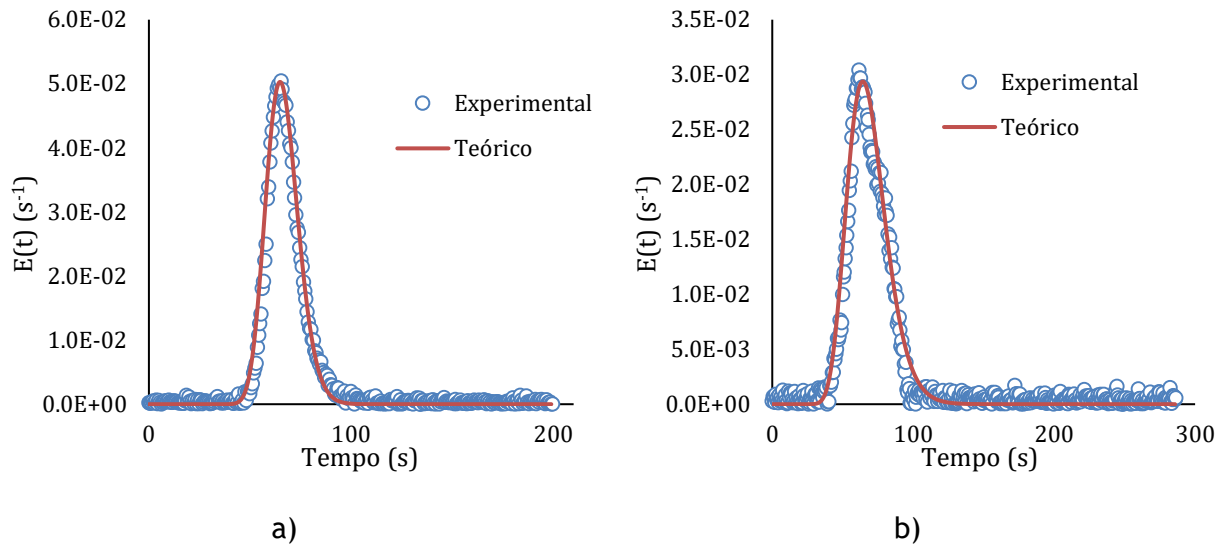


Figura 21 - Perfil da DTR para  $x_0 = 2$  mm e  $Re_n = 72$ : a)  $f = 5$  Hz  $Pe = 137$ ; b)  $f = 7$  Hz  $Pe = 47$

Estudos de Dickens *et al.* [16], demonstraram que o aumento da  $x_0$  resulta num aumento da propagação dos vórtices gerados. Para altos valores de  $x_0$ , os vórtices viajam mais longe e interagem com as cavidades adjacentes, tornando o fluxo menos intenso, tal como a Figura 20 mostra, em que o aumento da amplitude provoca uma diminuição do valor de  $N$ .

Em relação a zonas mortas ou curto-circuito, verificou-se que o tempo de residência é semelhante ao tempo de passagem, o que permite concluir que, para a geometria 1 não existem volumes mortos nem curto-circuito no reator.

Da análise da Figura 20 verifica-se que nas condições ótimas o  $Y$  é sempre superior a 1, o que está de acordo com trabalho de Stonestreet e Van Der Veecken [15], o qual sugere um  $Y$  superior a 1 para que ocorra vórtices e o fluxo seja reversível.

Os resultados da Figura 19 estão consistentes com os da Figura 20 uma vez que o valor ótimo equivale a um valor mínimo de  $D_c$  e a um máximo de  $N$ .

Phan e Harvey [16] determinaram que para uma geometria central  $Y$  deve ser próximo de 8, mas para a geometria integral  $Y$  deve estar entre 5 a 10. Estes valores estão ligeiramente diferentes dos do nosso caso que se encontram entre 2 a 20, no entanto estes foram obtidos com geometria retangular.

### 5.2.2 Geometria 2

Na Figura 22 representa-se a variação do  $D_c$  e  $Pe$  com  $Re_n$  e  $Re_o$  para a geometria 2.

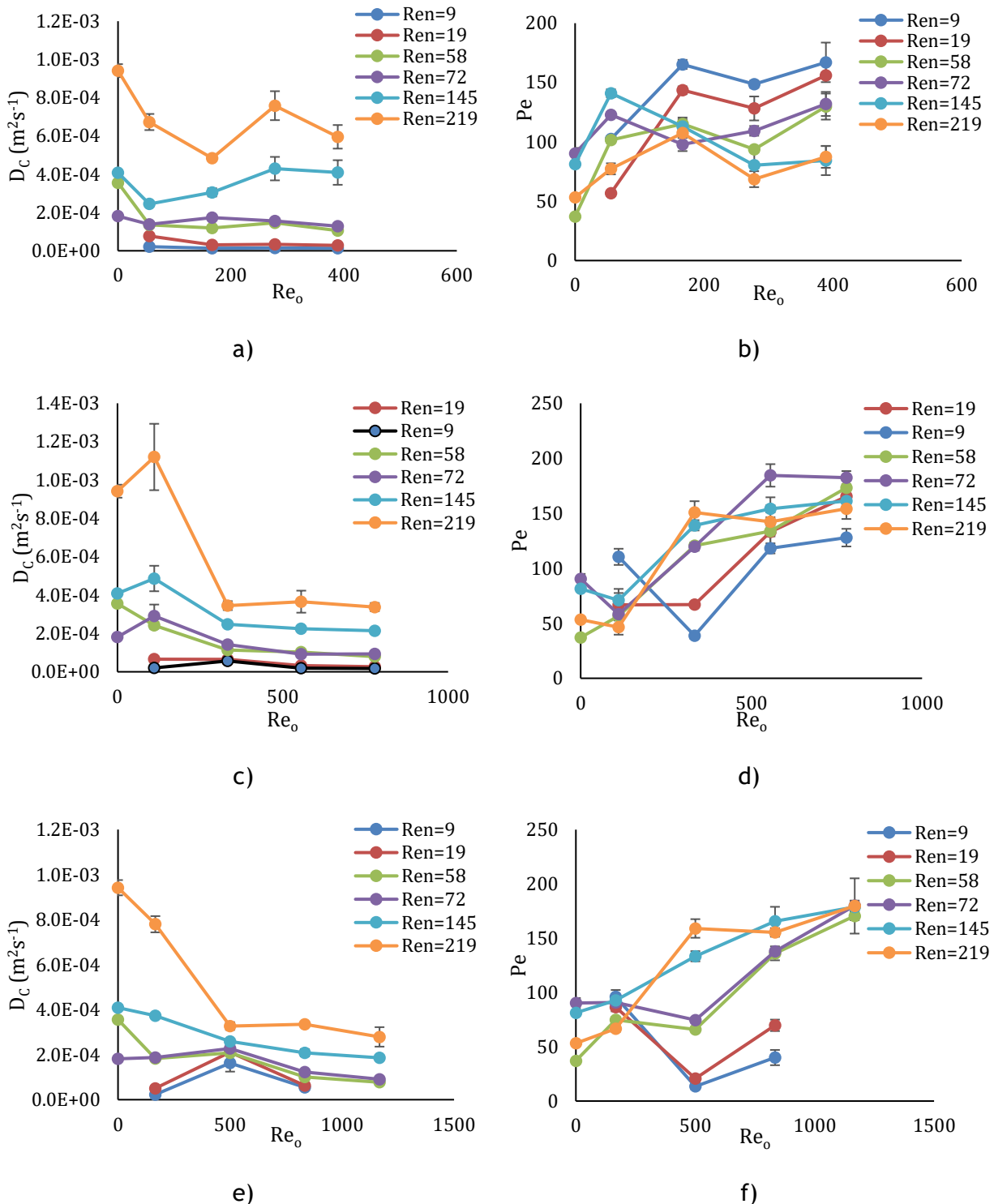


Figura 22 - Variação  $D_c$  e  $Pe$  com  $Re_n$  e  $Re_o$ : a) e b)  $x_0 = 2$  mm; c) e d)  $x_0 = 4$  mm; e) e f)  $x_0 = 6$  mm

Na Figura 23 representa-se a variação do número de tanques em série,  $N$ , com o Reynolds oscilatório,  $Re_o$ , e com  $Y$ .

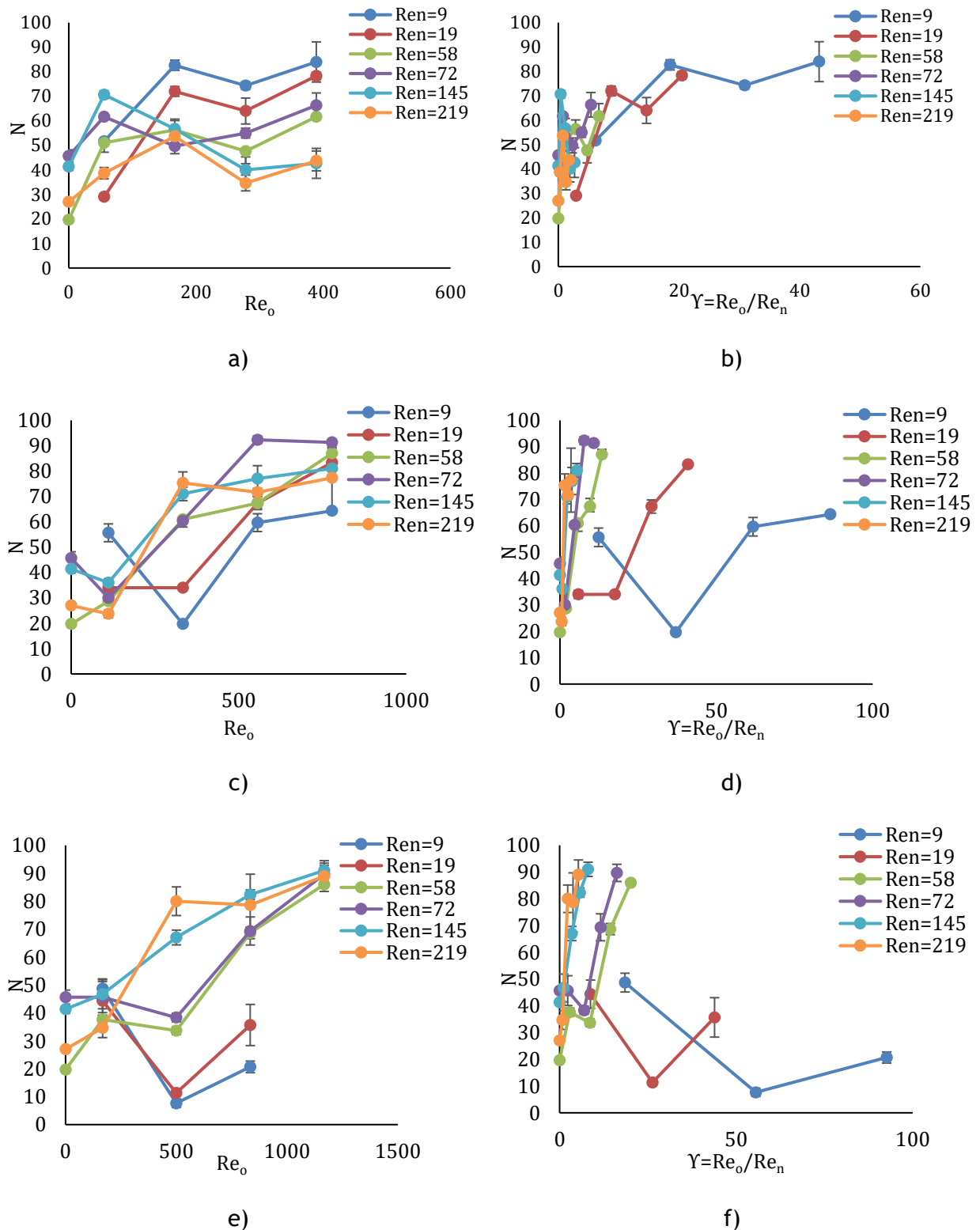


Figura 23 - Variação de  $N$  com  $Re_n$ ,  $Re_o$  e  $Y$ : a) e b)  $x_0 = 2$  mm; c) e d)  $x_0 = 4$  mm; e) e f)  $x_0 = 6$  mm

Da Figura 22 e Figura 23 podemos concluir que em termos médios e de uma forma resumida a dispersão axial e o  $N$  são influenciados pelas condições operatórias, apresentando as melhores condições para: 1)  $x_0 = 2$  mm,  $Re_o$  entre 50 e 170; 2)  $x_0 = 4$  mm,  $Re_o$  entre 530 e 780; e 3)  $x_0 = 6$  mm,  $Re_o$  acima dos 1150. Globalmente, a melhor condição de operação neste reator é obtida usando  $Re_n$  de 58 ou 72,  $f=7$  Hz e  $x_0 = 6$  mm.

Em comparação com a geometria 1, a geometria 2 apresenta valores de  $Pe$  mais elevados, potenciando um escoamento tipo pistão e uma mistura mais intensa para os caudais mais baixos usando  $x_0 = 2$  mm e  $x_0 = 4$  mm. Contudo, à medida que o caudal vai aumentando o escoamento afasta-se ligeiramente da idealidade e a mistura fica menos intensa. Conclui-se então, que o aumento do  $d_{0w}$  na geometria 2 tem um efeito positivo para baixos caudais. Isto acontece porque quando o caudal é baixo o fluido ao passar na constricção escoo com baixa velocidade e por isso a dispersão no sentido axial torna-se reduzida para elevadas frequências quando comparada com a geometria 1.

De acordo com a Figura 22, é de notar que, ao contrário da geometria 1, o efeito do aumento do  $Re_o$  no coeficiente de dispersão não é verificado, porque o aumento do  $d_{0w}$  na geometria 2 permite uma menor velocidade de escoamento do fluido na constricção resultando na dispersão menor no sentido axial.

No que se refere ao perfil da DTR com o aumento da frequência de 5 Hz para 7 Hz estes não são atenuados como os da geometria 1 (Figura 24). Esta observação, está de acordo com a Figura 22 e Figura 23 onde não se observa uma variação brusca no  $D_c$ ,  $Pe$  e  $N$  com aumento da frequência.

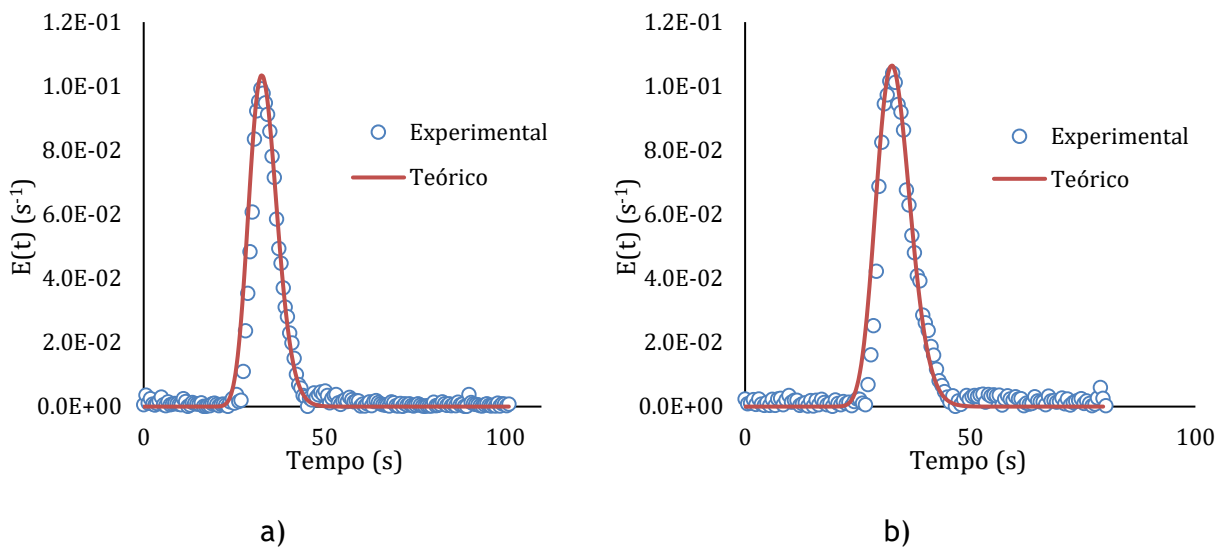


Figura 24 - Perfil da DTR para  $x_0 = 4$  mm e  $Re_n = 145$ : a)  $f = 5$  Hz e  $Pe = 150$ ; b)  $f = 7$  Hz e  $Pe = 158$

Na presente geometria os perfis da DTR eram, aproximadamente, simétricos. Também, comparando para o mesmo caudal e frequência verifica-se que o aumento da amplitude apresenta um padrão definido. O  $D_c$  têm tendência a diminuir com  $x_0$ , em termos médios.

Em adição ao referido anteriormente, as condições ótimas em amplitude para esta geometria, que traduzem uma ótima mistura e uma dispersão reduzida é  $x_0 = 2$  mm para os dois caudais mais baixos e  $x_0 = 4$  mm ou  $x_0 = 6$  mm para os caudais mais elevados. Dickens *et al.* [12] obtiveram resultados ligeiramente diferentes dos nossos como citado atrás. Isto acontece porque a geometria tem características diferentes.

Em relação às zonas mortas ou curto-circuito, verificou-se que o tempo de residência é semelhante ao tempo de passagem, o que permite concluir que, para a geometria 2 não existem volumes mortos nem curto-circuito no reator.

Da análise da Figura 23 é possível verificar que as condições ótimas  $Y$  apresenta valores próximos ou acima de 1, estes valores estão de acordo com Stonestreet e Van Der Veecken [15] em que  $Y$  deve ser superior a 1 para que aconteça vórtices.

### 5.2.3 Geometria 3

Na Figura 25 representa-se a variação do  $D_c$  e  $Pe$  com  $Re_n$  e  $Re_o$  para a geometria 3.

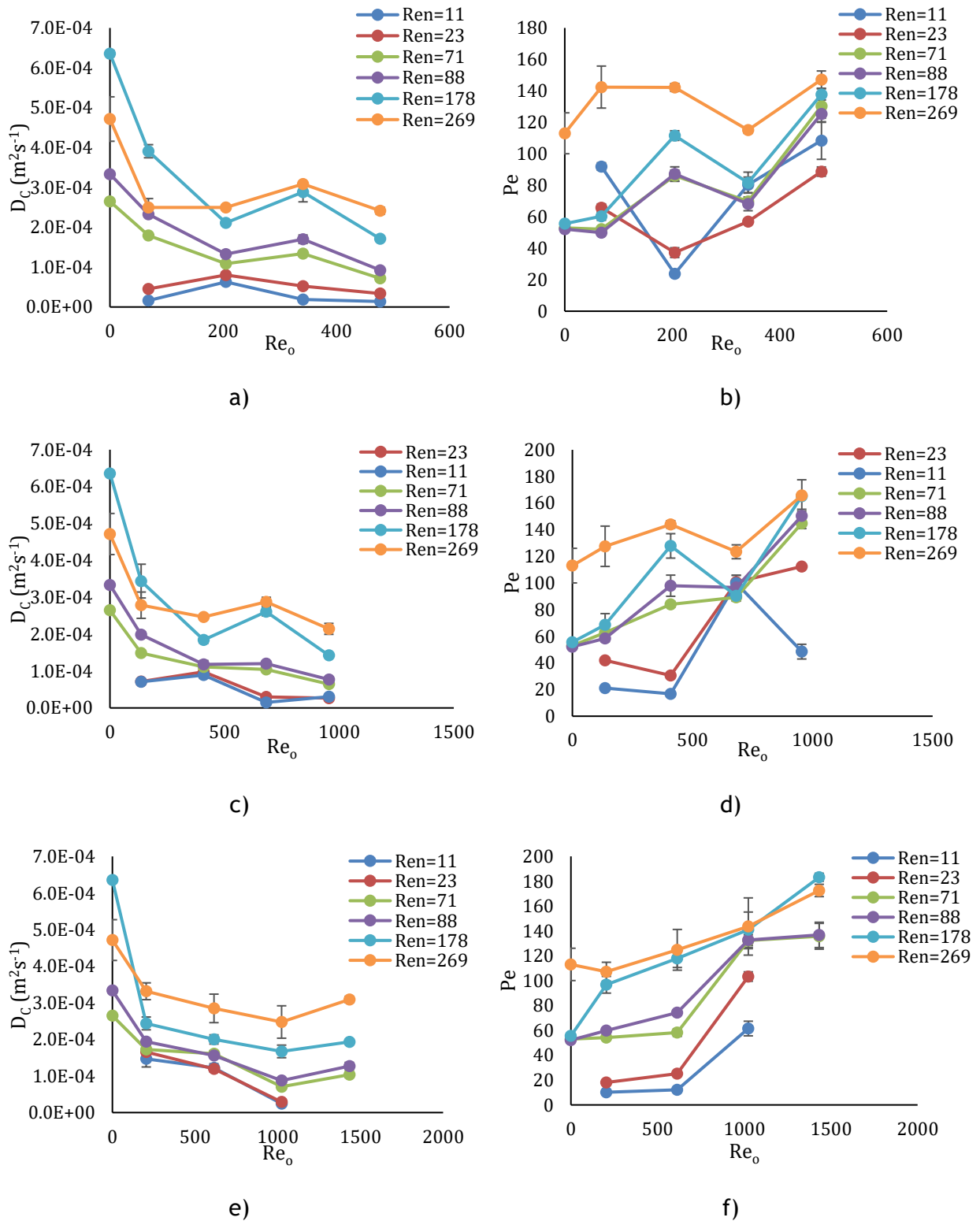


Figura 25 - Variação do  $D_c$  e  $Pe$  com  $Re_n$  e  $Re_o$ : a) e b)  $x_0 = 2$  mm; c) e d)  $x_0 = 4$  mm; e) e f)  $x_0 = 6$  mm

Na Figura 26 representa-se a variação do número de tanques em série,  $N$ , com o Reynolds oscilatório,  $Re_o$  e com  $Y$ , para a geometria 3.

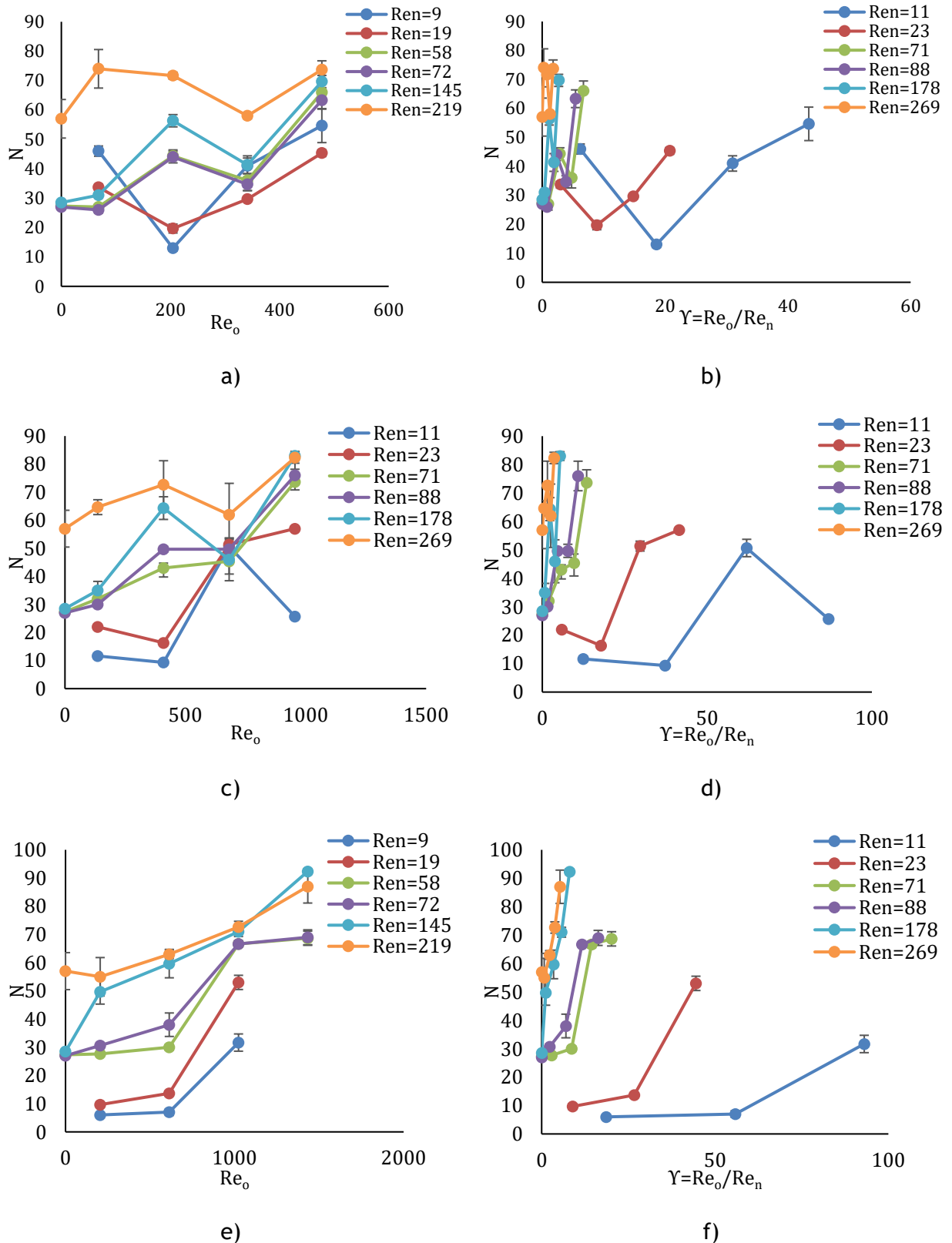


Figura 26 - Variação  $N$  com  $Re_n$ ,  $Re_o$  e  $Y$ : a) e b)  $x_0 = 2$  mm; c) e d)  $x_0 = 4$  mm; e) e f)  $x_0 = 6$  mm

De acordo com as figuras anteriores, e em termos gerais, as condições ótimas que garantem uma dispersão axial reduzida com uma mistura eficaz situam-se em valores de  $Re_o$  superiores a 500 e 900 para  $x_0 = 2$  mm e  $x_0 = 4$  mm respetivamente. Para  $x_0 = 6$  mm situa-se para valores de  $Re_o$  próximos de 1000. Estes valores são idênticos aos observados anteriormente na geometria 2, com exceção para  $x_0 = 2$  mm, no entanto em comparação com as geometrias 1 e 2 verifica-se na geometria 3 uma diminuição dos coeficientes de dispersão. Dado que na geometria 3 vários parâmetros sofreram alteração, uma conclusão sobre qual parâmetro proporcionou esta diminuição não é possível. Uma posterior análise individual sobre a influência de  $L_1$ ,  $L_2$  e  $D_w$  em  $D_c$  é necessária.

Verifica-se, ainda, que o  $D_c$  tem tendência a aumentar com o caudal. Para esta geometria verifica-se uma irregularidade para o  $Re_n = 178$  à semelhança da que ocorreu na geometria 1 para  $Re_n = 145$ , sendo as justificações idênticas às atribuídas para a geometria 1. Esta observação verifica-se apenas para  $x_0 = 2$  mm e  $x_0 = 4$  mm.

Da análise da Figura 25 atesta-se que nas condições ótimas citadas o escoamento é muito próximo de ser tipo pistão com mistura eficaz, isto para os caudais mais elevados e para as 3 amplitudes, no entanto para os caudais mais baixos existem desvios à idealidade. Zheng e Mackley [22] testaram apenas para  $Re_n$  de 9, 19, e 58 e revelaram que o escoamento era próximo de ser ideal mesmo para os caudais mais baixos.

Ao analisar o efeito da frequência para o mesmo caudal e amplitude verifica-se que os perfis da DTR não são muito atenuados como os da geometria 1 que apresenta o mesmo valor de  $d_{ow}$ . Assim, pode-se concluir que o aumento de  $L_1$ ,  $L_2$  e  $D_w$  permite garantir um escoamento pistão mesmo para frequências maiores e para caudais superiores a  $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  como a Figura 27 demonstra.

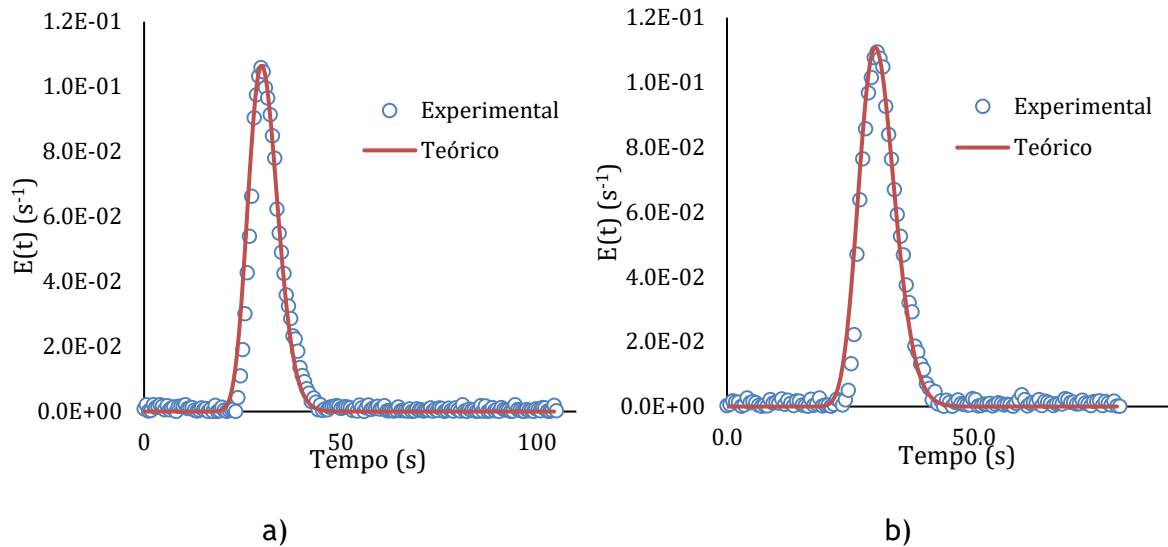


Figura 27 - Perfil da DTR para  $x_0 = 2$  mm e  $Re_n = 269$ : a)  $f = 5$  Hz  $Pe = 134$ ; b)  $f = 7$  Hz  $Pe = 146$

Ao analisar o efeito da  $x_0$  para o mesmo  $f$  e caudal verifica-se que amplitude têm efeito no aumento da dispersão axial do fluido pelas razões mencionadas anteriormente.

Em relação às zonas mortas ou curto-circuito, verificou-se que o tempo de residência é semelhante ao tempo de passagem, o que permite concluir que para a geometria 3 não existem volumes mortos nem curto-circuito no reator.

No que se refere aos valores de  $Y$ , da análise da Figura 26 é possível verificar que para  $x_0 = 2$  mm  $Y$  adquire o valor 0,25 para  $Re_n = 269$ . De acordo com Stonestreet e Van Der Veecken [15] o  $Y$  deve ser superior a 1 para que aconteçam vórtices e fluxo seja reversível.

Provavelmente, a irregularidade que se verifica deve-se à inexistência de vórtices para  $f = 1$  Hz, contudo, é necessário recorrer à tecnologia de PIV para comprovar. Para as outras condições testadas o  $Y$  é sempre superior a 1 nas condições ótimas.

### 5.3 Comparação dos resultados sem e com oscilação do fluido

Na Figura 28 encontram-se representados os resultados obtidos da DTR com oscilação e sem oscilação do fluido usando um caudal de  $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Os resultados obtidos sem oscilação foram ajustados pelo modelo de um de um reator RPA e RP dispostos em série, Figura 28 b) e pelo modelo de escoamento laminar, Figura 28 c).

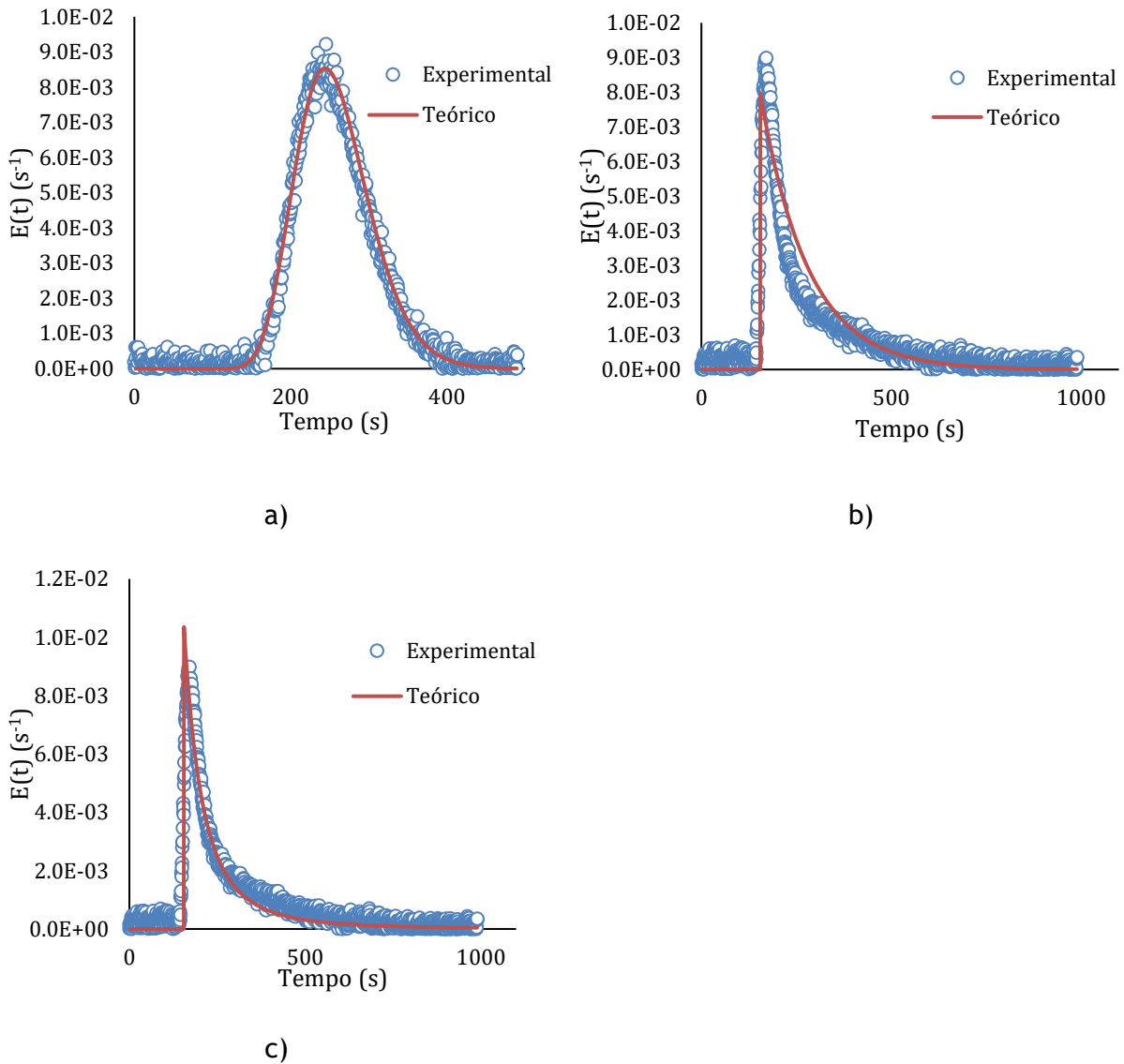


Figura 28 - Distribuição de tempos de residência para a geometria 2 usando  $Q= 5 \text{ ml.min}^{-1}$ : a) com oscilação -  $x_0 = 2 \text{ mm}$  e  $f = 1 \text{ Hz}$ ; b) sem oscilação ajustados pelo modelo de RPA e RP em série; c) sem oscilação ajustado pelo modelo de escoamento laminar

No caso do modelo dos reatores ideais RPA e o RP dispostos em série a DTR é definida por [2]

$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < \tau_p \\ \frac{e^{-(t-\tau_p)/\tau_s}}{\tau_s} & t \geq \tau_p \end{cases} \quad (5.1)$$

onde,  $\tau_p$  é o tempo de passagem pelo RP e  $\tau_s$  o tempo de passagem pelo reator RPA

No que se refere ao modelo de escoamento laminar a DTR foi definida por [2]

$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < \frac{\tau}{2} \\ \frac{\tau^2}{2t^3} & t \geq \frac{\tau}{2} \end{cases} \quad (5.2)$$

Neste modelo, o fluido escoava com um perfil de velocidades parabólico como a Figura 4 a) mostra.

Os resultados obtidos pelo ajuste destes dois modelos encontram-se na Tabela 9.

*Tabela 9 - Resultados obtidos para os tempos de passagem*

$\tau$ (s)	$\tau_p$ (s)	$\tau_s$ (s)	$\tau_{reator}$ (s)
280,1	155,3	125,7	261,1

Verifica-se que os valores obtidos para os tempos de passagem destes dois modelos estão muito próximos do tempo de passagem do reator, pelo que não existem praticamente volumes mortos ou curto-circuito no reator.

A Figura 28 mostra que, os resultados obtidos, sem oscilação para caudal de 5 ml.min<sup>-1</sup> a mistura não é muito eficaz em relação aos resultados com oscilação, que para um mesmo caudal, apresenta uma mistura eficaz com alguma dispersão do fluido. Assim, pode então dizer-se, que a oscilação do fluido desempenha um papel importante na mistura, potenciando-a.

Constata-se ainda que, na ausência de oscilação e para caudais baixos o reator comporta-se como um reator com escoamento laminar e com baixa mistura (Figura 28 c), em que, o *tracer* é praticamente arrastado pela velocidade do fluido havendo pouca formação de vórtices nas zonas de menor pressão junto às constrições.

Além disso, na Figura 28 b) verifica-se que a resposta à saída, ocorre quase imediatamente ao  $\tau_p$ , o que significa que o reator RP se encontra próximo do escoamento tipo pistão em relação ao de caudal mais abaixo que apresenta um escoamento com alguma dispersão axial e por isso não se ajusta adequadamente aos dados como a Figura 29 mostra para o caudal de 2,5 ml.min<sup>-1</sup>.

Ao introduzir as oscilações no fluido verifica-se que para as 3 geometrias e toda a gama de  $Re_n$  testados a intensificação da mistura é melhorada, uma vez que há a formação de vórtices.

É de salientar que, para o caudal mais baixo de  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  para todas as geometrias os modelos referidos não se ajustam perfeitamente, apesar de terem todos o mesmo aspeto que a Figura 28 b) Figura 28 c).

A Figura 29 mostra a curva da DTR para o caso de sem oscilação para o caudal de  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

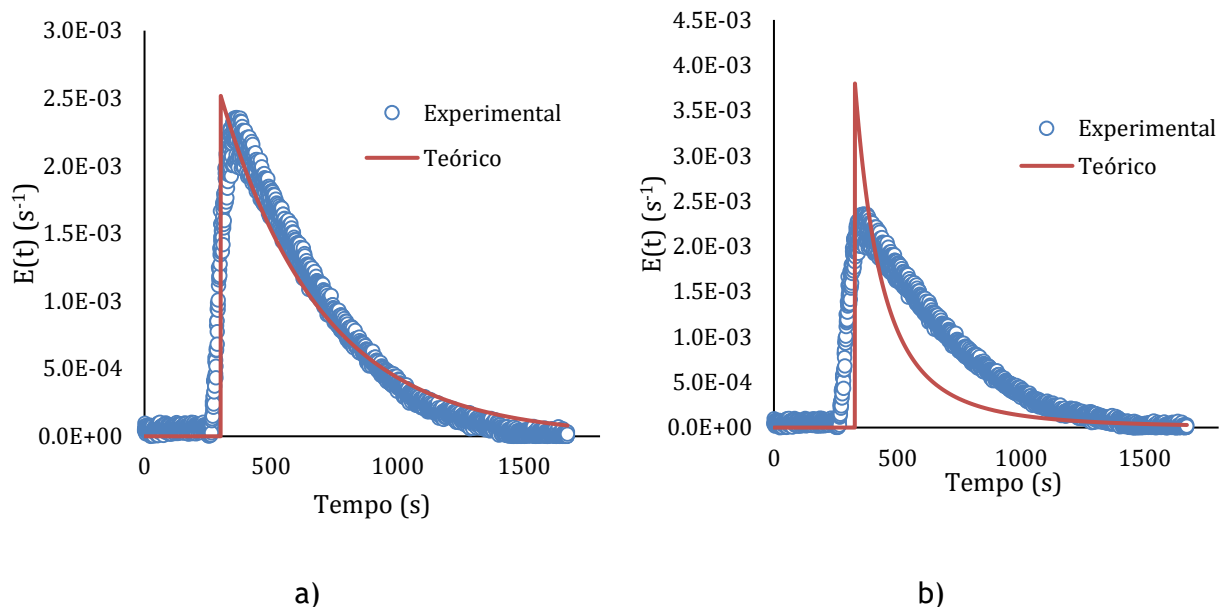


Figura 29 - Distribuição de tempos de residência para a geometria 2 com o caudal de  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ : a) sem oscilação ajustados pelo modelo de RPA e RP em série; b) sem oscilação ajustado pelo modelo de escoamento laminar

Pela análise da Figura 29 verifica-se que a resposta à saída não ocorre imediatamente ao  $\tau_p$ , o que significa que existe alguma dispersão axial. Por isso, o modelo da associação dos dois reatores ideais dispostos em série não se ajusta adequadamente aos dados. O modelo de escoamento laminar não representa bem estes dados experimentais.

Constata-se que pelo tipo da curva da DTR obtida para o caudal de  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a mistura é pouco eficiente.

## 6 Conclusões

Neste trabalho foi estudado o desempenho do meso RFO-CSP a operar em modo contínuo para possível aplicação na indústria farmacêutica. Neste sentido, foi averiguada a eficiência da mistura, a presença de zonas mortas e curto-circuito, o coeficiente de dispersão axial e a DTR. O desempenho da DTR é um parâmetro importante na caracterização do meso-reator. A DTR reflete o comportamento da mistura que ocorre dentro do meso-reator.

Para este estudo, um meso-reator constituído por três geometrias de secção retangular foi montado em série e confinado numa placa. Foram estudados dois casos, com e sem oscilação do fluido, para uma gama ampla de amplitudes, frequência e caudal. Ressalva-se que nas três geometrias para  $x_0 = 6$  mm e  $f = 7$  Hz, os ensaios para os dois caudais mais baixos não foram realizados uma vez que o modo de operação se aproximava do modo descontínuo, razão pelo qual não foram apresentados.

Em relação às zonas mortas e curto-circuito, os resultados experimentais obtidos com e sem oscilação nas três geometrias mostraram que o tempo de residência é semelhante ao tempo de passagem, o que permite concluir que, para as três geometrias não existem volumes mortos nem curto-circuito no reator.

No que se refere à curva da DTR foi notória a diferença nos dois casos, com e sem oscilação, em que com a oscilação do fluido a intensificação da mistura era atingida para caudais mais baixos. Verificou-se que as condições de oscilação influenciam a dispersão axial, a mistura e o escoamento tipo pistão nas três geometrias.

No que respeita às condições ótimas de oscilação, averiguou-se que globalmente, a frequência, a amplitude e o caudal que garantem um escoamento tipo pistão, uma mistura eficiente e uma dispersão axial reduzida são as seguintes: 1) geometria 1 -  $Re_n = 19$ ,  $x_0 = 2$  mm e  $f = 5$  Hz; 2) geometria 2 -  $Re_n = 58$  ou  $72$ ,  $x_0 = 6$  mm e  $f = 7$  Hz; 3) geometria 3 -  $Re_n = 71$ ,  $x_0 = 2$  mm e  $f = 7$  Hz.

Em relação ao efeito da  $f$  verificou-se que para a geometria 1 usando valores de  $Re_o$  elevados  $f$  aumenta enormemente a dispersão axial e diminui a eficiência da mistura, no entanto, para valores baixos de  $Re_o$  o  $f$  tem uma influencia mais ténue na dispersão. Na geometria 2 e 3 não se verificou o comportamento observado para a geometria 1 a valores elevados de  $Re_o$ .

No que se refere ao efeito de  $x_0$  verificou-se que para a geometria 1 com  $Re_o$  elevados a mistura torna-se menos intensa e apresenta um aumento da dispersão axial. Na geometria 2 o aumento de  $x_0$  conduz a um aumento de  $D_c$  para  $Re_o$  baixos, mas para  $Re_o$  elevados os valores de  $D_c$  têm tendência a diminuir. Para a geometria 3 a amplitude parece não ter influência significativa na dispersão axial do fluido.

Acrescenta-se ainda que, o escoamento para as 3 geometrias foi muito próximo do tipo pistão, para as condições ótimas de oscilação e escoamento. No entanto, para se obter um escoamento pistão para baixos caudais é preferível optar pela geometria 2, visto que garante valores de  $Pe$  mais elevados para  $x_0 = 2$  mm e  $x_0 = 4$  mm potenciando um escoamento tipo pistão.

Conclui-se assim, que as condições de oscilação têm um papel determinante na dispersão axial, na mistura e no escoamento pistão nas 3 geometrias.

Em relação ao objetivo principal deste trabalho, analisar o desempenho do meso RFO-CSP, os resultados demonstram a elevada capacidade do meso-reator em operar em modo contínuo apresentando um escoamento tipo pistão com baixa dispersão axial, proporcionando uma mistura eficiente e um desempenho efetivo da DTR.

O meso RFO-CSP demonstra assim a sua potencialidade no aumento da eficiência dos processos. A sua utilização intensifica grandemente a mistura e diminui a possibilidade de formação de produtos secundários resultado de uma fraca mistura, o que lhe confere aplicação em produtos de elevado valor acrescentado em diversas áreas, especificamente na indústria química fina, biológica e farmacêutica. Por outro lado, o meso RFO-CSP assenta num sistema tubular e modular podendo ser montado de diversas formas, o que lhe concede elevada versatilidade, aplicabilidade e previsibilidade no aumento de escala, sem perda de eficiência.

As características observadas no RFO-CSP vão ao encontro das exigências de sustentabilidade recomendada no programa de crescimento Europa 2020, nomeadamente, na área do desenvolvimento de processos mais sustentáveis e eficientes.

## 7 Avaliação do trabalho realizado

### 7.1 Objetivos Realizados

- Estudo da variação do coeficiente de dispersão axial com a frequência, amplitude e caudal, em sistema líquido-líquido, no meso RFO-CSP, a operar em modo contínuo para as três geometrias.
- Análise do escoamento no RFO-CSP para averiguar o comportamento ideal ou não ideal do reator, analisando a possibilidade da existência de zonas mortas e curto-circuito.
- Estudo da intensificação da mistura no meso RFO-CSP através da DTR usando o método de injeção em pulso do *tracer*.
- Uso do meso RFO-CSP na eficiência da mistura para aplicação na indústria farmacêutica.

### 7.2 Limitações e Trabalho Futuro

No decorrer deste estudo, em alguns ensaios verificaram-se limitações, especificamente a ocorrência de *backmixing*, em determinadas circunstâncias. Em caso de caudais baixos, no intervalo de  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , amplitudes de oscilação altas 6 mm e frequências de 7 Hz, o reator não operava em modo contínuo, ou seja, operava em modo descontínuo. Por isso, o *tracer* a partir da injeção espalhava-se pelo prato, ocorrendo *backmixing*, o que é prejudicial. O *backmixing* na constrição do meso-tubo pode ser ajustada em função das condições de oscilação do fluido, sugerindo-se estudos futuros de otimização das condições operacionais.

A difusão, ainda que ligeira, ocorrida durante os ensaios, no tubo de acesso da seringa ao reator, o que constitui uma limitação. Assim, para a injeção do pulso de *tracer* poderia utilizar-se uma bomba de infusão, o que minimizaria esse efeito.

Uma outra limitação deve-se ao facto de não se ter eliminado totalmente as oscilações provocadas pela bomba peristáltica.

Recomenda-se para trabalho futuro investigar novos modelos de ajuste para a curva DTR com os caudais baixos sem oscilação. Sugere-se utilizar uma conjugação do modelo de dispersão com a DTR característica do RPA.

O estudo no âmbito desta tese envolveu um sistema líquido-líquido. Por isso sugere-se desenvolver o mesmo estudo envolvendo sistemas sólido-líquido. Sugere-se a utilização de fluidos com diferentes viscosidade e tensão superficial e sólidos com diferentes propriedades de superfície, densidade e carga, e reatores com outras geometrias e espaçamentos entre CSP.

### **7.3 Apreciação Final**

O desenvolvimento deste trabalho revelou-se numa ótima oportunidade de aprendizagem, de aquisição e aprofundamento de conhecimentos e competências, formando uma base de preparação para uma futura integração no mercado de trabalho.

O empenho na realização deste estudo foi elevado proporcionando experiência e consolidação de conhecimentos teóricos e práticos, os quais acentuaram o interesse e a motivação no aprofundamento dos conhecimentos na área em estudo.

Importa referir, o papel primordial do orientador que facultou todos os ensinamentos inculcando exigência de método e rigor, essenciais à formação do aluno e à realização do trabalho.

## 8 Referências

- [1] Edward Paul, Victor A. Atiemo-Obeng, and Suzanne M. Kresta, “Handbook of Industrial Mixing,” 1ª edição., John Willey, Ed. New Jersey, 2004, pp. 3-5.
- [2] Fogler H.Scott, “Elementos de Engenharia das Reações Químicas,” 4ª edição., Livros Técnicos e Científicos, Ed. Rio de Janeiro, 2009, pp. 702-763.
- [3] António Ferreira, “Oscillatory Flow Reactor with Smooth Periodic Constrictions,” 2015. [Online]. Available: <http://upin.up.pt/pt/tecnologias/oscillatory-flow-reactor-smooth-periodic-constrictions>. [Accessed: 04-Apr-2017].
- [4] Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, “Cristalização em contínuo de princípios ativos,” 2016. [Online]. Available: [https://sigarra.up.pt/fcup/pt/projectos\\_geral.mostra\\_projecto?p\\_id=70069](https://sigarra.up.pt/fcup/pt/projectos_geral.mostra_projecto?p_id=70069). [Accessed: 04-Apr-2017].
- [5] PricewaterhouseCoopers, “Principais desafios da indústria em Portugal - 2013,” 2013. [Online]. Available: [http://www.pwc.pt/pt/publicacoes/imagens/2013/pwc\\_principais\\_desafios\\_industria.pdf](http://www.pwc.pt/pt/publicacoes/imagens/2013/pwc_principais_desafios_industria.pdf). [Accessed: 24-Mar-2017].
- [6] Fogler H. Scott, “Elementos de Engenharia das Reações Químicas,” 4ª edição., E. Livros Técnicos e Científicos, Ed. Rio de Janeiro, 2009, pp. 8-23.
- [7] Nuno Miguel Fernandes Reis, “Novel Oscillatory Flow Reactors for Biotechnological Applications,” Universidade do Minho, 2006.
- [8] Patrícia da Conceição Ferreira Dias Cruz, “Aplicação de um novo reator de fluxo oscilatório no controlo da qualidade e tamanho dos cristais de paracetamol,” Universidade do Porto, 2015.
- [9] Leonardo Matos, “Projeto e estudos preliminares de modelagem de um reator oscilatório para produção de biodiesel,” Universidade Federal do Ceará, 2008.
- [10] Fatimah Rasdi, “Continuous screening using mesoscale oscillatory baffled reactors,” Newcastle University, 2014.
- [11] C. R. Brunold, J. C. B. Hunns, M. R. MACKLEY, and J. W. THOMPSON, “Losses for Oscillatory,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 44, no. 5, pp. 1227-1244, 1989.
- [12] A. W. Dickens, M. R. Mackley, and H. R. Williams, “Experimental Residence Time Distribution Measurements For Unsteady Flow In Baffled Tubes,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 44, no. 7, pp. 1471-1479, 1989.
- [13] Xiong-Wei Ni, “Continuous Oscillatory Baffled Reactor Technology,” *Innov. Pharm. Technol.*, pp. 8-12, 2006.

- [14] João Campos, “Notas para o estudo da mecânica de fluidos,” 1ª edição., FEUP Edições, Ed. Porto, 2013.
- [15] P. Stonestreet and P. M. J. M. J. Van Der Veecken, “The Effects of Oscillatory Flow and Bulk Flow Components on Residence Time Distribution in Baffled Tube Reactors,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 77. pp. 671-684, 1999.
- [16] Anh N. Phan and Adam Harvey, “Development and evaluation of novel designs of continuous mesoscale oscillatory baffled reactors,” *Chem. Eng. J.*, vol. 159, no. 1-3, pp. 212-219, 2010.
- [17] Anh N. Phan, Adam Harvey, and J. Lavender, “Characterisation of fluid mixing in novel designs of mesoscale oscillatory baffled reactors operating at low flow rates (0.3-0.6ml/min),” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 50, no. 3, pp. 254-263, 2011.
- [18] Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, “Portal da Engenharia Química.”[Online]Available:[http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com\\_content&task=view&id=163&Itemid=320](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=163&Itemid=320). [Accessed: 10-Apr-2017].
- [19] Luís Madeira, “Teoria da Distribuição de Tempos de Residência - apontamentos teóricos da disciplina Engenharia das Reações II do Mestrado Integrado em Eng. Química,” FEUP, Porto, 2004.
- [20] Fogler H.Scott, “Elementos de Engenharia das Reações Químicas,” 4ª edição., Livros Técnicos e Científicos, Ed. Rio de Janeiro, 2009, pp. 764-813.
- [21] Octave Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, 3ª edição., vol. 38, no. 11. New York, 1999.
- [22] Mingzhi Zheng, Malcolm Mackley, “The axial dispersion performance of an oscillatory flow meso-reactor with relevance to continuous flow operation,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 7, pp. 1788-1799, 2008.
- [23] R.W.Sabnis, “Handbook of Acid-Base indicators,” C. Press, Ed. San Francisco, U.S.A., 2007, pp. 193-195.
- [24] Milan Panic Biomedicals, “MP biomedical,” 2017. [Online]. Available: <http://www.mpbio.com/product.php?pid=02152638&country=223>. [Accessed: 28-Apr-2017].
- [25] Adélio Miguel Magalhães Mendes, “Laboratórios de Engenharia Química,” 1ª edição., FEUP Edições, Ed. Porto, 2002.
- [26] Arminda Alves, “Apontamentos da disciplina Métodos Instrumentais de Análise” do Mestrado Integrado em Eng. Química, FEUP, Porto, 2012.

## Anexo 1 Cálculo de Incertezas

É fundamental avaliar os erros que afetam os coeficientes a e b. Para tal, define-se o desvio-padrão  $S_{y/x}$  dos resíduos da linearização de y sobre x, é definida por

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (8.1)$$

Onde  $\hat{y}_i$  representa o valor de y calculado pela reta de regressão para cada  $x_i$ . [26]

A variância associada a cada parâmetro a e b é definida por

$$S_a^2 = \frac{(S_{y/x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} = \frac{n(S_{y/x})^2}{n \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2} \quad (8.2)$$

$$S_b^2 = \frac{(S_{y/x})^2 \sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} = \frac{(S_{y/x})^2 \sum_i x_i^2}{n \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2} \quad (8.3)$$

Assim, a equação da reta assume a forma

$$y = (a \pm ts_a)x + (b \pm ts_b) \quad (8.4)$$

Onde o t de Student é referido a  $(n - 2)$  graus de liberdade e a um intervalo de confiança pretendido de 95 %, e  $ts_a$  e  $ts_b$  são os intervalos de confiança dos parâmetros a e b. Por outro

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{a} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{a^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (8.5)$$

Sendo  $y_0$  o valor experimental médio de m determinações e  $\bar{y}$  o valor médio dos valores de y obtidos na calibração. O valor de  $x_0$ , com limites de confiança, é  $x_0 \pm ts_{x_0}$ , com  $(n - 2)$  graus de liberdade para t. [26]



## Anexo 2 Preparação dos Padrões

Tabela 10 - Preparação de padrões

M (g)	V (l)	C (g.l <sup>-1</sup> )
Índigo de carmim	Solução	Solução de Índigo de carmim
$3,0 \times 10^{-1} \pm 1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-1} \pm 2,5 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-1} \pm 3,6 \times 10^{-4}$
$2,0 \times 10^{-1} \pm 1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-1} \pm 2,5 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-1} \pm 2,8 \times 10^{-4}$
$1,0 \times 10^{-1} \pm 1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-1} \pm 2,5 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-1} \pm 2,2 \times 10^{-4}$
$7,5 \times 10^{-2} \pm 1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-1} \pm 2,5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-1} \pm 2,1 \times 10^{-4}$
$5,0 \times 10^{-2} \pm 1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-1} \pm 2,5 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-1} \pm 2,0 \times 10^{-4}$

Os padrões de menor concentração foram preparados por diluição a partir da solução mãe de 0,6 g.l<sup>-1</sup> para as concentrações até  $2,4 \times 10^{-2}$  g.l<sup>-1</sup> e  $2,0 \times 10^{-1}$  g.l<sup>-1</sup> para as concentrações mais baixas (Tabela 11).

Tabela 11 - Preparação de padrões por diluição

V (l)	V (l)	C (g.l <sup>-1</sup> )
Volume	Volume pipetado	Solução por diluição da concentração de índigo carmim
$5,0 \times 10^{-1} \pm 2,5 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-2} \pm 5,0 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-2} \pm 8,2 \times 10^{-5}$
$5,0 \times 10^{-1} \pm 2,5 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-2} \pm 6,0 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-2} \pm 8,1 \times 10^{-5}$
$5,0 \times 10^{-1} \pm 2,5 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-2} \pm 4,0 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-2} \pm 5,2 \times 10^{-5}$
$5,0 \times 10^{-1} \pm 2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-2} \pm 4,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-2} \pm 2,0 \times 10^{-5}$
$5,0 \times 10^{-1} \pm 2,5 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-2} \pm 2,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-3} \pm 9,3 \times 10^{-6}$

A incerteza associada à preparação do padrão é definida por

$$u = x \left( \sum_{i=1}^n \left( \frac{u(x_i)}{x_i} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (8.6)$$

onde  $u(x_i)$  é a incerteza associada ao valor  $x_i$ ,  $u$  a incerteza da concentração e  $x$  o cálculo efetuado.[25]



