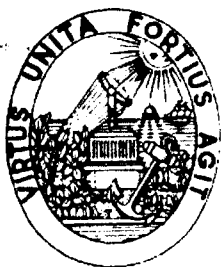


Ana Margarida Araújo Barros Fonseca

**PURIFICAÇÃO DE EMISSÕES GASOSAS
CONTENDO ÁCIDO CLORÍDRICO POR
REMOÇÃO A SECO NUM REACTOR CICLONE**



Universidade do Porto

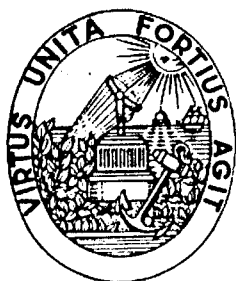
Faculdade de Engenharia

Departamento de Engenharia Química

Porto, 1999

Ana Margarida Araújo Barros Fonseca

**PURIFICAÇÃO DE EMISSÕES GASOSAS
CONTENDO ÁCIDO CLORÍDRICO POR
REMOÇÃO A SECO NUM REACTOR CICLONE**



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
Departamento de Engenharia Química
Porto, 1999

66(243)/Enb/PUR

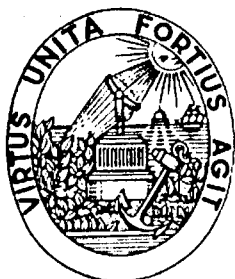
UNIVERSIDADE DO PORTO	
Faculdade de Engenharia	
BIBLIOTECA M	
N.º	<u>48803</u>
CDU	<u> </u>
Data	<u>15 103 2000</u>

cat

Ana Margarida Araújo Barros Fonseca

**PURIFICAÇÃO DE EMISSÕES GASOSAS
CONTENDO ÁCIDO CLORÍDRICO POR
REMOÇÃO A SECO NUM REACTOR CICLONE**

Dissertação para Doutoramento em Engenharia Química
na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
Departamento de Engenharia Química
Porto, 1999

Tese realizada sob a orientação de

Doutor Romualdo Luís Ribera Salcedo

Professor Associado do Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

e co-orientação de

Doutor José Joaquim de Melo Órfão

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

AGRADECIMENTOS

Ao longo destes anos foram muitas as pessoas que apoiaram e contribuíram para a realização deste trabalho. Aproveito esta página para manifestar o meu mais sincero agradecimento a todos eles. Em particular este agradecimento é dedicado:

Ao meu orientador científico, Prof. Romualdo Salcedo, a quem agradeço particularmente o exemplo, o apoio, a disponibilidade, o entusiasmo, e a excelente orientação e ajuda que me prestou ao longo de todas as fases deste trabalho.

Ao meu co-orientador científico, Prof. José Orfão, a quem agradeço a ajuda, o apoio, a disponibilidade e a preciosa contribuição que deu a este trabalho.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (F.C.T.) agradeço o financiamento concedido através do projecto PEAM/C/SEL/482/95.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (JNICT), programas CIÊNCIA e PRAXIS XXI, agradeço a atribuição das bolsas de Doutoramento BD/2238/92 e BD/5474/95.

Ao Endoclab, na pessoa da Dr^a. Graça Salcedo, agradeço o equipamento cedido.

Ao Instituto Pedro Nunes (Coimbra) e Instituto Geológico e Mineiro (Porto) agradeço as análises granulométricas e as de difracção de raios-X.

Ao Doutor Aquiles Araújo Barros agradeço a 'descoberta' do método espectrofotométrico para análise dos cloretos, e o esclarecimento de algumas questões 'químicas'.

Ao Doutor José Miguel Loureiro agradeço a disponibilidade para a discussão de certas questões e a ajuda prestada no esclarecimento de algumas dúvidas.

À Madalena Freitas e à Vera Mata agradeço a realização dos ensaios de porosimetria e determinação das isotérmicas de adsorção de N₂.

Ao Pedro Silva agradeço a ajuda na elaboração do programa de aquisição de dados.

Ao Rui Soares agradeço os conselhos e a ajuda prestada na tão complicada fase da montagem e instalação do equipamento.

À D. Otilia agradeço a ajuda prestada em algumas das análises químicas.

Aos funcionários do 'antigo' CEQ, Sr. Sousa Vale, Sr. Serafim e D. M^a do Céu, agradeço a ajuda na montagem e manutenção da instalação.

À Margarida Cardoso, Fernando Martins e Nuno Faria agradeço a ajuda na parte computacional.

À Filomena Soares e Eugénio Ferreira agradeço a ajuda na fase da escrita da tese.

À Joana Azeredo agradeço a simpatia e a ajuda no trabalho de secretariado.

A todos os meus colegas de gabinete e laboratório agradeço a amizade, ajuda e apoio nos momentos difíceis e não só...

Finalmente, porque os últimos são os primeiros, agradeço à minha família o apoio e exemplo que sempre me deram, sem o qual esta fase nunca teria sido atingida.

RESUMO

O principal objectivo deste trabalho foi o estudo experimental e teórico da viabilidade de efectuar em contínuo a lavagem a seco de gases ácidos num reactor ciclone. Estudou-se em particular a purificação de emissões contendo ácido clorídrico gasoso por reacção com partículas sólidas de hidróxido de cálcio.

Este estudo foi dividido em duas fases: em primeiro lugar procurou-se caracterizar o mais completamente possível a reacção que ocorre entre o HCl gasoso e o Ca(OH)_2 sólido através de experiências laboratoriais num reactor tubular; em seguida estudou-se a capacidade de remoção do HCl pelas partículas sólidas de Ca(OH)_2 num reactor ciclone, verificando-se a influência das variáveis operatórias mais importantes na eficiência de remoção. Os resultados experimentais obtidos nas duas fases deste estudo foram modelizados teoricamente.

As experiências realizadas no reactor tubular revelaram uma boa capacidade reactiva para este sistema uma vez que se atingiram conversões praticamente completas para ambos os reagentes, apesar de para o reagente sólido serem necessários tempos de contacto da ordem dos 40 minutos. Encontrou-se uma forte correlação entre a humidade relativa do gás e a conversão de Ca(OH)_2 . Estes resultados experimentais foram modelizados através do modelo do grão, tendo-se verificado para as experiências com humidade uma boa concordância entre os resultados experimentais e os previstos por este modelo considerando limitações difusionais no produto sólido. O comportamento da fase gasosa foi simulado através de uma cascata de RPAs. Os valores da constante cinética da reacção obtidos na modelização mostram que a reacção é muito rápida em regime químico. Os valores obtidos para o coeficiente de difusão do HCl no produto sólido estão dentro da gama esperada para a difusão de gases em sólidos. Verificou-se que este coeficiente de difusão é dependente da temperatura segundo uma lei de Arrhenius, e encontrou-se uma dependência linear deste coeficiente com a humidade relativa do gás. Compararam-se os resultados obtidos com outros dois modelos mais simples para descrever o comportamento da fase gasosa: o modelo do reactor diferencial e o modelo da concentração média. Verificou-se que este último constitui uma boa alternativa ao modelo da cascata de RPAs uma vez que os resultados obtidos são semelhantes e o esforço de cálculo necessário é consideravelmente menor. Quanto ao modelo do reactor diferencial, que é o modelo mais largamente aplicado nos trabalhos publicados sobre este sistema reactivo e semelhantes, verificou-se que ele não é adequado para a modelização da fase inicial da reacção.

No reactor ciclone conseguiram-se atingir remoções completas de HCl para quantidades de sólido alimentado correspondentes a duas ou três vezes a quantidade estequiométrica e para tempos de residência muito curtos, da ordem dos décimos de segundo. O aproveitamento do sólido foi, no entanto, baixo já que as conversões deste reagente foram em média inferiores a 30%. A presença de humidade no gás revelou-se fundamental para a obtenção de eficiências de remoção elevadas. Os produtos sólidos obtidos a seco e na presença de humidade, apesar de terem a mesma constituição química, revelaram diferenças

significativas na estrutura cristalina quando observados por microscopia electrónica. Os resultados experimentais obtidos no reactor ciclone foram modelizados considerando escoamento tipo pistão para a fase sólida, o qual foi aproximado a uma cascata de RPAs. Para a fase gasosa consideraram-se duas situações limite: escoamento tipo pistão e escoamento perfeitamente agitado. Em ambos os casos o modelo proposto consegue aproximar razoavelmente os resultados experimentais quer para a eficiência de remoção quer para a conversão do sólido atingida.

Como principal conclusão deste trabalho salienta-se o facto de laboratorialmente o reactor ciclone se ter revelado adequado para a purificação de gases contendo HCl, permitindo fazer em simultâneo e com elevada eficiência a lavagem do gás e a remoção das partículas sólidas em tempos de residência muito curtos. A utilização de um reactor ciclone para a lavagem de gases contendo HCl (e possivelmente de outros poluentes tais como HF e SO₂) pode ser uma alternativa interessante para exploração à escala industrial uma vez que é um equipamento económico, que ocupa pouco espaço e potencialmente muito eficiente.

ABSTRACT

The main purpose of this work was the theoretical and experimental study of using a cyclone as a reaction chamber in a continuous process for dry scrubbing of acid gases. This study was particularly focused on the purification of gases containing hydrochloric acid through the reaction with solid calcium hydroxide particles.

The study was divided in two phases: first some experiments were carried out in a laboratory-scale tubular reactor in order to characterise the kinetics of the reaction occurring between gaseous HCl and solid Ca(OH)_2 ; secondly the HCl removal capacity by solid Ca(OH)_2 was studied in a cyclone reactor, where the influence of the most important operating conditions on the removal efficiency was studied. The experimental results obtained in both these phases were simulated using theoretical models.

The experiments in the tubular reactor revealed a good reacting capacity for this system since almost complete conversions were attained for both reactants. However, 40 minutes of contact time were needed for the solid reactant to achieve complete conversion. A strong correlation was found between the relative humidity of the gas and the Ca(OH)_2 conversion. These experimental results were simulated using the grain model, and a good agreement was found between the experimental results for the experiments with humidity and those predicted by this model considering product solid diffusion limitations. The behaviour of the gaseous phase was simulated through a cascade of CSTRs. The values obtained for the kinetic reaction constant show that in chemical reaction control this reaction is very fast. The solid diffusion coefficients obtained are as expected for diffusion of gases in solids. This diffusion coefficient was found to be dependent on the temperature through an Arrhenius' law, and a linear correlation between this parameter and the relative humidity of the gas was found. These results were compared with two other simpler models used to describe the behaviour of the gaseous phase: the differential reactor and the average concentration models. The latter was found to be a good alternative to the CSTRs' cascade model since the results obtained were similar and the needed calculation effort was considerably less. As for the differential reactor model, which is largely applied in published works about this and other similar reacting systems, the results obtained reveal that it is not adequate for the modellization of the initial phase of the reaction.

In the cyclone reactor complete HCl removal was attained for solid feeds corresponding to two or three times the stoichiometric quantity and for very short residence times. Nevertheless the solid conversion obtained were on the average lower than 30%, revealing a poor solid usage. The presence of humidity in the gas was found to be very important for achieving high HCl removal efficiencies. The solid products obtained with and without humidification of the gaseous stream, although having the same chemical composition, revealed significant morphological differences when observed through electron scanning microscopy. The experimental results obtained in the cyclone reactor were modelled considering piston flow for the solid phase, simulated by a cascade of CSTRs. For the gaseous phase two limit situations were considered: piston type flow and perfectly mixed

flow. In both cases the proposed model is in good agreement with the experimental observations both for the removal efficiencies and the solid conversions obtained.

The main conclusion of this work is that the cyclone reactor was found to be adequate for the purification of gases containing HCl at a laboratory scale. This equipment enables the simultaneous highly efficient scrubbing of the gas and the removal of the solid particles in very short residence times. Using a cyclone reactor for the dry scrubbing of gases containing HCl (and possibly other acid pollutants like HF and SO₂) may be an interesting alternative approach for industrial scale exploration since this equipment is economic, occupies a short space and is potentially highly efficient.

RESUMÉ

L'objectif principal de ce travail a été l'étude expérimentale et théorique de la possibilité de réaliser en continuité le nettoyage à sec de gaz acides dans un réacteur cyclone. On a étudié notamment la purification d'émissions contenant de l'acide chlorhydrique gazeux au moyen de particules solides d'hydroxyde de calcium.

L'étude a été divisée en deux phases: d'abord, on a essayé de caractériser le plus complètement possible la réaction entre le HCl gazeux et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solide moyennant des expériences laboratoires dans un réacteur tubulaire; ensuite, on a étudié la capacité de rémotion du HCl par les particules solides de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans un réacteur cyclone, tout en vérifiant l'influence des variables opératoires les plus importantes dans l'efficacité de rémotion. Les résultats expérimentaux obtenus dans les deux phases de cet étude ont été modélisés théoriquement.

Les expériences réalisées dans le réacteur tubulaire ont fait preuve d'une bonne capacité réactive pour ce système, étant donné qu'on a pu atteindre des conversions pratiquement complètes pour les deux réactifs, malgré le besoin d'un temps de contact d'environ 40 minutes dans le cas du réactif solide. On a trouvé une corrélation forte entre l'humidité relative du gaz et la conversion du $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ces résultats expérimentaux ont été modélisés en utilisant le modèle du grain et on a vérifié, dans le cas des expériences avec de l'humidité, une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et ceux qui étaient prévus par ce modèle avec limitations de diffusion au produit solide. Le comportement de la phase gazeuse a été simulé au moyen d'une cascade de RPAs. Les valeurs de la constante cinétique de la réaction obtenues dans la modélisation ont montré que la réaction est très rapide en régime chimique. Les valeurs obtenues pour le coefficient de diffusion de HCl dans le produit solide se situent dans la gamme prévue pour la diffusion de gaz en des solides. On a vérifié que ce coefficient de diffusion est dépendant de la température selon une loi d'Arrhenius et on a trouvé une dépendance linéaire entre ce coefficient et l'humidité relative du gaz. On a comparé les résultats obtenus avec deux autres modèles plus simples pour décrire le comportement de la phase gazeuse: le modèle du réacteur différentiel et le modèle de concentration moyenne. On a vérifié que ce dernier constitue une bonne alternative au modèle de cascade de RPAs, car les résultats obtenus sont semblables et l'effort de calcul nécessaire est considérablement moindre. En ce qui concerne le modèle du réacteur différentiel, qui est le modèle le plus largement utilisé dans les travaux publiés sur ce système réactif et d'autres semblables, on a vérifié qu'il n'est pas adéquat dans la phase initiale de la réaction.

Dans le réacteur cyclone on a pu atteindre des remotions complètes de HCl pour des quantités de solide alimenté correspondant à deux ou trois fois la quantité stéquiométrique et pour des temps de résidence très courts (de l'ordre des dixièmes de second). Le profit du solide a été assez bas, cependant, étant donné que les conversions de ce réactif ont été inférieures à 30%, en moyenne. La présence d'humidité dans le gaz s'est avérée fondamentale pour l'obtention d'une efficacité de remotion élevée. Les produits solides

obtenus ou à sec ou dans la présence d'humidité, ayant la même constitution chimique, ont montré, cependant, des différences significatives dans leur structure cristalline lorsqu'ils ont été observés au microscope électronique. Les résultats expérimentaux obtenus dans le réacteur cyclone ont été modélisés considérant un écoulement piston pour la phase solide, lequel a été simulé comme une cascade de RPAs. Pour la phase gazeuse, on a considéré deux situations-limite: écoulement piston et écoulement agité. Le modèle proposé a pu, dans les deux cas, être assez proche des résultats expérimentaux soit pour l'efficacité de remotion, soit pour la conversion du solide qui a été atteinte.

Comme conclusion principale de ce travail on signale que, en laboratoire, le réacteur cyclone a montré être adéquat pour la purification de gaz contenant HCl, tout en permettant de faire simultanément et avec une efficacité élevée le nettoyage du gaz et la remotion des particules solides sur des temps de résidence très courts. L'utilisation d'un réacteur cyclone pour le nettoyage de gaz contenant HCl (et probablement d'autres polluants tels que HF et SO_2) s'avère être une alternative intéressante à explorer industriellement étant donné qu'il s'agit d'un équipement économique, peu encombrant et virtuellement très efficace.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
RESUMÉ.....	xiii
ÍNDICE.....	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xx
LISTA DE TABELAS.....	xxv
NOMENCLATURA.....	xxvii
1. INTRODUÇÃO.....	1.1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1.3
1.2 OBJECTIVOS E METODOLOGIA UTILIZADA.....	1.5
1.3 ORGANIZAÇÃO E ESTRUTURA DA TESE.....	1.6
1.4 BIBLIOGRAFIA.....	1.7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2.1
2.1 LAVAGEM DE GASES.....	2.3
2.1.1 <i>Descrição de alguns processos de lavagem de gases</i>	2.4
2.1.1.1 Métodos húmidos.....	2.4
2.1.1.2 Métodos semi-secos.....	2.7
2.1.1.3 Métodos secos.....	2.9
2.1.1.4 Combinação de vários métodos.....	2.10
2.1.2 <i>Principais vantagens dos métodos de lavagem a seco</i>	2.11
2.1.3 <i>Dessulfurização de gases utilizando métodos de lavagem a seco</i>	2.14
2.1.4 <i>Remoção de HCl através de métodos de lavagem a seco</i>	2.15
2.2 CICLONES.....	2.17
2.2.1 <i>Princípio geral de funcionamento de um ciclone de fluxo invertido</i>	2.18
2.2.2 <i>Teorias de ciclones</i>	2.19
2.2.3 <i>Reactor Ciclone</i>	2.20
2.3 BIBLIOGRAFIA.....	2.23
3. EQUIPAMENTO E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	3.1
3.1 INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.....	3.3
3.1.1 <i>Equipamento comum às duas instalações experimentais</i>	3.4
3.1.1.1 Gases: características e sistema de regulação.....	3.4
3.1.1.1.1 Azoto.....	3.4
3.1.1.1.2 HCl.....	3.5
3.1.1.2 Sistema de humificação.....	3.6
3.1.1.3 Sistema de controlo da temperatura.....	3.7
3.1.1.4 Sistema de detecção do HCl à saída.....	3.8

3.1.1.5	Sistema de aquisição de dados.....	3.10
3.1.2	<i>Instalação experimental para determinação da cinética da reacção.....</i>	3.11
3.1.3	<i>Instalação experimental para o estudo do reactor ciclone</i>	3.12
3.1.3.1	Reactor ciclone.....	3.12
3.1.3.2	Alimentação das partículas sólidas.....	3.15
3.1.3.3	Sistema de detecção do HCl à saída do reactor ciclone.....	3.17
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	3.19
3.2.1	<i>Experiências para determinação da cinética da reacção.....</i>	3.19
3.2.2	<i>Experiências com o reactor ciclone</i>	3.22
3.2.3	<i>Determinação da concentração de cloretos por espectrofotometria</i>	3.23
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA DINÂMICA DO SISTEMA DE DETECÇÃO DE HCl.....	3.24
3.4	TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	3.30
3.5	CARACTERIZAÇÃO DO REAGENTE SÓLIDO.....	3.31
3.5.1	<i>Caracterização da morfologia do sólido.....</i>	3.31
3.5.2	<i>Determinação da granulometria das partículas sólidas.....</i>	3.32
3.5.3	<i>Caracterização da textura porosa do sólido.....</i>	3.35
3.5.3.1	Porosimetria de mercúrio.....	3.35
3.5.3.2	Ensaio de adsorção de azoto a 77 K.....	3.36
3.5.4	<i>Conclusões.....</i>	3.37
3.6	BIBLIOGRAFIA.....	3.38
4.	ESTUDO DA CINÉTICA DA REACÇÃO.....	4.1
4.1	INTRODUÇÃO	4.3
4.2	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	4.6
4.2.1	<i>Experiências preliminares para avaliar a influência do caudal de gás.....</i>	4.8
4.2.2	<i>Curvas experimentais típicas</i>	4.10
4.2.2.1	Dispersão dos resultados experimentais.....	4.11
4.2.2.2	Reprodutibilidade das experiências.....	4.12
4.2.2.3	Diferenças entre as experiências a seco e com humidade.....	4.12
4.2.3	<i>Declive inicial da curva</i>	4.13
4.2.4	<i>Conversão final do reagente sólido.....</i>	4.14
4.2.5	<i>Influência da temperatura e do teor em humidade no gás.....</i>	4.14
4.2.6	<i>Influência da concentração de HCl.....</i>	4.16
4.2.7	<i>Comparação da fase inicial das experiências a seco e com humidade.....</i>	4.18
4.3	MODELIZAÇÃO DOS RESULTADOS.....	4.19
4.3.1	<i>O 'modelo do grão'.....</i>	4.19
4.3.2	<i>Resistências possíveis.....</i>	4.19
4.3.2.1	Transferência de massa externa.....	4.19
4.3.2.2	Transferência de massa interna.....	4.20
4.3.2.3	Difusão no produto sólido	4.21
4.3.2.4	Reacção química.....	4.22
4.3.2.5	Combinação de resistências.....	4.23
4.3.3	<i>Reactor diferencial ou reactor de leito fixo?.....</i>	4.24

4.3.4	<i>Modelo dos RPAs em cascata</i>	4.25
4.3.4.1	Descrição do modelo	4.25
4.3.4.2	Simulações com o programa LFCASCATA	4.29
4.3.4.2.1	Número de RPAs (<i>N</i>):	4.29
4.3.4.2.2	Resistências dominantes:	4.30
4.3.4.2.3	Constante cinética e ordem da reacção	4.31
4.3.4.2.4	Difusividade efectiva do gás nas partículas do reagente sólido	4.34
4.3.4.2.5	Difusividade do gás no produto sólido	4.35
4.3.4.2.6	Evolução do comportamento da reacção ao longo do leito de partículas	4.36
4.3.4.3	Modelização das curvas experimentais	4.37
4.3.4.3.1	Determinação da resistência controlante	4.37
4.3.4.3.2	Determinação da difusividade no produto sólido para as experiências com humidade	4.38
4.3.4.3.3	Difusividade variável para as experiências com humidade	4.43
4.3.5	<i>Comparação com outros modelos</i>	4.47
4.3.5.1	Modelo de reactor diferencial	4.47
4.3.5.1.1	Modelização da fase inicial da curva	4.48
4.3.5.1.2	Modelização da curva completa	4.52
4.3.5.2	Modelo da concentração média	4.56
4.3.5.2.1	Regime Químico	4.56
4.3.5.2.2	Regime difusional	4.57
4.3.5.2.3	Modelização da fase inicial da curva experimental	4.59
4.3.5.2.4	Modelização da curva completa	4.61
4.3.6	<i>Experiências sem humidade</i>	4.64
4.4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	4.65
4.5	CONCLUSÕES	4.66
4.6	BIBLIOGRAFIA	4.68
5.	REACTOR CICLONE	5.1
5.1	INTRODUÇÃO	5.3
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO REACTOR CICLONE NA AUSÊNCIA DE REACÇÃO	5.3
5.2.1	<i>Eficiência de captura das partículas sólidas</i>	5.4
5.2.2	<i>Hidrodinâmica do escoamento do gás</i>	5.6
5.2.3	<i>Hidrodinâmica do escoamento das partículas sólidas</i>	5.11
5.3	ESTUDO EXPERIMENTAL	5.12
5.3.1	<i>Tratamento dos dados experimentais</i>	5.14
5.3.1.1	Determinação do caudal molar de HCl à entrada do reactor ciclone	5.14
5.3.1.2	Determinação da quantidade de cloretos presentes no produto sólido	5.15
5.3.1.3	Determinação do caudal médio de sólidos à entrada do reactor ciclone	5.15
5.3.1.4	Determinação da razão R/RE no interior do reactor ciclone	5.17
5.3.1.5	Determinação da quantidade total de HCl não removida pelo reactor ciclone	5.17

5.3.1.6	Balanço material ao cloro.....	5.18
5.3.1.7	Conversão do reagente sólido.....	5.20
5.3.1.8	Eficiência de remoção do HCl.....	5.20
5.3.2	<i>Resultados experimentais</i>	5.21
5.3.2.1	Reprodutibilidade das experiências.....	5.21
5.3.2.2	Evolução temporal dos resultados experimentais.....	5.23
5.3.2.2.1	Eficiência de remoção.....	5.23
5.3.2.2.2	Conversão do sólido.....	5.24
5.3.2.3	Influência da presença de humidade no gás.....	5.25
5.3.2.4	Influência da razão R/RE e da concentração de HCl.....	5.27
5.3.3	<i>Análises ao produto da reacção</i>	5.30
5.3.3.1	Análise por difracção de raios-X.....	5.30
5.3.3.2	Análise por microscopia electrónica de varrimento.....	5.31
5.4	MODELIZAÇÃO.....	5.33
5.4.1	<i>Estado transiente</i>	5.33
5.4.2	<i>Estado estacionário</i>	5.35
5.4.2.1	Balanço material ao reagente sólido.....	5.37
5.4.2.2	Balanço material ao reagente gasoso.....	5.39
5.4.2.2.1	Escoamento do gás em regime perfeitamente agitado.....	5.40
5.4.2.2.2	Escoamento do gás em regime pistão.....	5.42
5.4.2.3	Análise de sensibilidade ao modelo proposto.....	5.43
5.4.2.3.1	Influência do nº de RPAs (N).....	5.43
5.4.2.3.2	Influência da constante cinética k_s	5.45
5.4.2.3.3	Influência do tempo de residência do sólido t_{rs}	5.46
5.4.2.4	Comparação dos resultados experimentais com as previsões do modelo teórico.....	5.46
5.5	CONCLUSÕES.....	5.52
5.6	BIBLIOGRAFIA.....	5.54
6.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	6.1

APÊNDICES

A.I – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE ALGUNS DOS ROTÂMETROS UTILIZADOS.....	A3
A.II – CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA NO MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE CLORETOS EM SOLUÇÃO.....	A5
A.III – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE AZOTO A 77 K PARA CARACTERIZAÇÃO DA TEXTURA POROSA DO REAGENTE SÓLIDO.....	A7
A.III.1 – <i>Isotérmica de adsorção</i>	A7
A.III.2 – <i>Determinação da área superficial do sólido</i>	A7
A.III.3 – <i>Bibliografia</i>	A10
A.IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PARA AS EXPERIÊNCIAS NO REACTOR TUBULAR.....	A11

A.V – DIFUSIVIDADE MOLECULAR, DIFUSIVIDADE EFECTIVA E COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA O SISTEMA EM ESTUDO.....	A13
<i>A.V.1 – Difusividade molecular</i>	A13
A.V.1.1 – Correlações para gases não polares	A13
A.V.1.2 – Correlações para gases polares.....	A14
<i>A.V.2 – Difusividade efectiva</i>	A15
<i>A.V.3 – Coeficiente de transferência de massa</i>	A16
A.V.3.1 - Transferência de massa para a partícula.....	A16
A.V.3.2 - Transferência de massa para o grão.....	A18
<i>A.V.4 – Bibliografia</i>	A18
A.VI – MODELO CASCATA DE RPAs COM ACUMULAÇÃO	A19
A.VII – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PARA AS EXPERIÊNCIAS NO REACTOR CICLONE..	A23
A.VIII – LISTAGENS DOS PROGRAMAS DE COMPUTADOR ELABORADOS DURANTE ESTE TRABALHO.....	A25
<i>A.VIII.1 – Programa PHDATA (Basic)</i>	A25
<i>A.VIII.2 – Programa TD (Fortran 77)</i>	A37
<i>A.VIII.3 – Programa LFCASCATA (Fortran 77)</i>	A39
<i>A.VIII.4 – Programa LFCASCATACM (Fortran 77)</i>	A42
<i>A.VIII.5 – Programa MODLFY (Fortran 77)</i>	A45
<i>A.VIII.6 – Programa CRSSMOD1 (Fortran 77)</i>	A48
<i>A.VIII.7 – Programa CRSSMOD2 (Fortran 77)</i>	A50

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1 - Torre de chuveiro utilizada na lavagem de gases através de métodos húmidos.....</i>	<i>2.5</i>
<i>Figura 2.2 - Processo tradicional de lavagem de gases através de métodos húmidos utilizando compostos de cálcio como reagente alcalino.....</i>	<i>2.6</i>
<i>Figura 2.3 - Processo da dupla base para a lavagem de gases através de métodos húmidos.....</i>	<i>2.7</i>
<i>Figura 2.4 - Processo de lavagem de gases utilizando um secador 'spray'.....</i>	<i>2.8</i>
<i>Figura 2.5 - Ciclone de fluxo invertido.....</i>	<i>2.18</i>
<i>Figura 3.1 - Sistema de alimentação e regulação da corrente gasosa de azoto.....</i>	<i>3.4</i>
<i>Figura 3.2 - Sistema de alimentação e regulação da corrente gasosa de HCl.....</i>	<i>3.5</i>
<i>Figura 3.3 - Sistema de humedificação da corrente de azoto.....</i>	<i>3.6</i>
<i>Figura 3.4 - Sistema de controlo da temperatura.....</i>	<i>3.8</i>
<i>Figura 3.5 - Absorvedor de gases com câmara lateral.....</i>	<i>3.9</i>
<i>Figura 3.6 - Sistema de absorção do HCl antes da exaustão do gás.....</i>	<i>3.9</i>
<i>Figura 3.7 - Esquema do reactor tubular.....</i>	<i>3.11</i>
<i>Figura 3.8 - Diagrama da instalação experimental utilizada para a determinação da cinética da reacção.....</i>	<i>3.13</i>
<i>Figura 3.9 - Dimensões do reactor ciclone.....</i>	<i>3.14</i>
<i>Figura 3.10 - Esquema do reactor ciclone e respectivas correntes de entrada e saída.....</i>	<i>3.14</i>
<i>Figura 3.11 - Esquema do alimentador de poeiras Wright MK2.....</i>	<i>3.15</i>
<i>Figura 3.12 - Esquema da instalação correspondente à alimentação de partículas sólidas.....</i>	<i>3.17</i>
<i>Figura 3.13 - Sistema de detecção do HCl na corrente gasosa à saída do reactor ciclone.....</i>	<i>3.18</i>
<i>Figura 3.14 - Diagrama da instalação experimental utilizada para o estudo do reactor ciclone.....</i>	<i>3.20</i>
<i>Figura 3.15 - Diagrama de blocos do sistema de detecção de HCl.....</i>	<i>3.25</i>
<i>Figura 3.16 - Exemplo de uma curva experimental obtida pelo sistema de aquisição de dados numa experiência realizada com caudal constante de HCl ($M=2.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$, $T=130 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q=2.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{N.s}^{-1}$).....</i>	<i>3.26</i>
<i>Figura 3.17 - Comparação entre os valores experimentais e previstos pelo modelo teórico para as experiências ds1 e ds4.....</i>	<i>3.29</i>
<i>Figura 3.18 - Imagens das partículas do reagente sólido obtidas no microscópio electrónico.....</i>	<i>3.32</i>
<i>Figura 3.19 - Imagens obtidas no microscópio electrónico para as partículas do reagente sólido dispersas numa suspensão em etanol.....</i>	<i>3.32</i>
<i>Figura 3.20 - Distribuições granulométricas cumulativas para o Ca(OH)_2 obtidas pelos dois métodos utilizados.....</i>	<i>3.34</i>
<i>Figura 3.21 - Distribuição granulométrica das partículas de Ca(OH)_2 obtida por sedimentometria e respectiva aproximação log-normal.....</i>	<i>3.34</i>

Figura 3.22 - Distribuição de tamanho dos poros das partículas do reagente sólido obtida por

porosimetria de Hg ($F(dp) = \frac{\Delta Vp}{\Delta \log dp}$ com dp em Å) 3.36

Figura 4.1 - Resultados experimentais da velocidade inicial de reacção em função do caudal de gás 4.9

Figura 4.2 - Resultados experimentais obtidos para as experiências S504 ($X_{Bf}=5.3\%$) e S505

($X_{Bf}=3.0\%$) 4.10

Figura 4.3 - Resultados experimentais obtidos para as experiências H505 ($X_{Bf}=75.8\%$) e H506

($X_{Bf}=72.8\%$) 4.11

Figura 4.4 - Resultados experimentais para a fase inicial da curva para as experiências H505 e S504... 4.13

Figura 4.5 - Influência da temperatura e da concentração de água no gás na conversão final do sólido

para $[HCl] \cong 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$ 4.14

Figura 4.6 - Influência da temperatura e da concentração de água no gás no declive inicial da curva para

$[HCl] \cong 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$ 4.15

Figura 4.7 - Declive da curva experimental inicial em função da concentração de HCl à entrada do reactor

(○ - 0% H_2O ; ● - 6% H_2O) 4.16

Figura 4.8 - Conversão final do sólido em função da concentração de HCl à entrada do reactor (○ - 0%

H_2O ; ● - 6% H_2O) 4.17

Figura 4.9 - Representação esquemática do 'modelo do grão' para descrever uma partícula esférica porosa constituída por grãos esféricos não-porosos. 4.19

Figura 4.10 - Influência do nº de reactores em cascata na conversão do reagente sólido prevista pelo

modelo da cascata de RPAs: 4.30

Figura 4.11 - Curvas previstas pelo modelo dos reactores em cascata para três possíveis resistências

controlantes (RQ: $n=1$, $k_s=1 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$; RI: $D_{ef}=5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 4.30

Figura 4.12 - Curvas previstas pelo modelo dos reactores em cascata para duas possíveis combinações de

resistências (RQ+DP: $n=1$, $k_s=5 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, $D_s=2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; RI+DP: $D_{ef}=1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_s=2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 4.31

Figura 4.13 - Curvas previstas pelo modelo dos reactores em cascata para combinação das resistências à

reacção química e difusão no produto sólido para vários valores da constante cinética (k_s em m.s^{-1} , $n=1$, $D_s=2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 4.32

Figura 4.14 - Concentração de A à saída do reactor prevista pelo modelo da cascata de RPAs para

combinação das resistências à reacção química e difusão no produto sólido ($n=1$, $k_s>1 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $D_s=2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 4.33

Figura 4.15 - Curvas previstas pelo modelo dos reactores em cascata para combinação das resistências à

reacção química e difusão no produto sólido correspondentes a diferentes ordens da reacção ($k_s=5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{3n-2} \text{ mol}^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$, $D_s=2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 4.33

- Figura 4.16 - Curvas previstas pelo modelo dos reactores em cascata para combinação das resistências à transferência de massa interna e difusão no produto sólido para vários valores da difusividade efectiva (D_{ef} em $m^2.s^{-1}$, $D_s = 2 \cdot 10^{-12} m^2.s^{-1}$)..... 4.34
- Figura 4.17 - Curvas previstas pelo modelo dos reactores em cascata para vários valores da difusividade no produto sólido (D_s em $m^2.s^{-1}$, $n=1$, $k_s > 10^{-3} m.s^{-1}$ ou $D_{ef} > 5 \cdot 10^{-6} m^2.s^{-1}$)..... 4.35
- Figura 4.18 - Resultados previstos pelo modelo dos reactores em cascata para a concentração de A ao longo do leito de partículas ($C_{Ae} = 1.0 \cdot 10^{-2} mol.m^{-3}$, $n=1$ e $k_s > 1 \cdot 10^{-3} m.s^{-1}$ ou $D_{ef} > 5 \cdot 10^{-6} m^2.s^{-1}$, $D_s = 2 \cdot 10^{-12} m^2.s^{-1}$)..... 4.36
- Figura 4.19 - Resultados previstos pelo modelo dos reactores em cascata para a conversão do sólido obtida ao longo do leito de partículas ($n=1$, $k_s > 1 \cdot 10^{-3} m.s^{-1}$ ou $D_{ef} > 5 \cdot 10^{-6} m^2.s^{-1}$, $D_s = 2 \cdot 10^{-12} m^2.s^{-1}$)..... 4.36
- Figura 4.20 - Resultados experimentais e previstos pelo modelo dos RPAs em cascata para a fase inicial da reacção (experiências H501 e H504, parâmetros do modelo: $n=1$, $k_s > 1 \cdot 10^{-3} m.s^{-1}$ ou $D_{ef} > 5 \cdot 10^{-6} m^2.s^{-1}$) 4.37
- Figura 4.21 - Comparação entre as curvas experimentais e as curva teóricas previstas pelo modelo da cascata de RPAs para o valor óptimo de D_s para a experiência H507 4.40
- Figura 4.22 - Comparação entre as curvas experimentais e as curva teóricas previstas pelo modelo da cascata de RPAs para o valor óptimo de D_s para a experiência H903 4.41
- Figura 4.23 - Comparação entre os valores de D_s obtidos através do modelo da cascata de RPAs e os previstos pela equação (4.24) 4.43
- Figura 4.24 - Comparação entre as curvas experimentais e as curva teóricas previstas pelo modelo da cascata de RPAs considerando D_s variável com o tempo para a experiência H507..... 4.45
- Figura 4.25 - Comparação entre as curvas experimentais e as curva teóricas previstas pelo modelo da cascata de RPAs considerando D_s variável com o tempo para a experiência H503..... 4.45
- Figura 4.26 - Relação entre o parâmetro A e a humidade relativa do gás..... 4.47
- Figura 4.27 - Comparação entre a fase inicial da curva experimental (experiência H503) e as curvas teóricas para o modelo do reactor diferencial relativas às duas resistências possíveis (RQ com $n=1$ e $k_s = 1.8 \cdot 10^{-4} m.s^{-1}$; RI com $D_{ef} = 5 \cdot 10^{-8} m^2.s^{-1}$)..... 4.48
- Figura 4.28 - Determinação da ordem da reacção para a temperatura de 50°C através do modelo do reactor diferencial 4.51
- Figura 4.29 - Comparação entre as curvas experimentais e as curvas teóricas previstas pelo modelo do reactor diferencial para a experiência H507..... 4.54
- Figura 4.30 - Comparação entre os valores de D_s obtidos através do modelo do reactor diferencial e os valores previstos pela equação (4.24)..... 4.55
- Figura 4.31 - Concentração média no reactor calculada através da equação (4.40) em função do tempo para a experiência H501 ($C_{Ae} = 2.57 \cdot 10^{-2} mol.m^{-3}$)..... 4.58

Figura 4.32 - Comparação entre as curvas experimentais e as curvas teóricas previstas pelo modelo da concentração média para a experiência H1302	4.63
Figura 4.33 - Comparação entre os valores experimentais para D_s obtidos através do modelo da concentração média e os previstos pela equação (4.24)	4.64
Figura 5.1 - Valores experimentais da eficiência de captura de partículas no ciclone e valores previstos pela teoria de Mothes e Löffler (1988) considerando desaglomeração total	5.5
Figura 5.2 - Valores experimentais da eficiência de captura de partículas no ciclone e valores previstos pela teoria de Mothes e Löffler (1988) considerando aglomeração	5.6
Figura 5.3 - Escoamento do gás num ciclone: modelo proposto por Villiermaux (1980)	5.7
Figura 5.4 - Diagrama de blocos do sistema global em estudo	5.8
Figura 5.5 - Esquema do reactor ciclone	5.13
Figura 5.6 - Comparação dos resultados da eficiência do processo em função do tempo para experiências realizadas em condições operatórias semelhantes	5.22
Figura 5.7 - Evolução da conversão do sólido com o tempo	5.25
Figura 5.8 - Evolução da quantidade de iões H^+ no frasco lavador de gases à saída do reactor ciclone para a experiência cr9	5.26
Figura 5.9 - Influência da presença de humidade nas curvas da eficiência de remoção em função do tempo	5.26
Figura 5.10 - Variação da eficiência de remoção do HCl em estado estacionário com a razão R/RE	5.28
Figura 5.11 - Variação da conversão do sólido com a razão R/RE	5.29
Figura 5.12 - Variação das perdas de cloretos com a razão R/RE	5.29
Figura 5.13 - Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento de uma amostra resultante de uma experiência realizada na ausência de humidade	5.32
Figura 5.14 - Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento de uma amostra resultante de uma experiência realizada na presença de humidade	5.32
Figura 5.15 - Evolução proposta para a concentração de HCl à saída em função do tempo	5.34
Figura 5.16 - Resultados experimentais e modelo descrito pela equação (5.27)	5.35
Figura 5.17 - Comparação entre os resultados experimentais e o modelo proposto para a eficiência de remoção no ciclone em estado estacionário	5.50
Figura 5.18 - Comparação entre os resultados experimentais e o modelo proposto para a conversão do sólido capturado no ciclone	5.51
Figura A.I.1 - Curvas de calibração de alguns rotâmetros para a pressão absoluta de 2 atm	A3
Figura A.II.1 - Curva de calibração utilizada no método espectrofotométrico para determinação da quantidade de cloretos em solução	A5
Figura A.III.1 - Isotérmica de equilíbrio de adsorção de N_2 a 77 K numa amostra de reagente sólido	A8
Figura A.III.2 - Determinação da área superficial específica do reagente sólido pelo método B.E.T.	A9

Figura A.VI.1 - Curva prevista pelo modelo dos reactores em cascata considerando o termo de acumulação para combinação das resistências à reacção química e à difusão no produto ($n=1$, $k_s=1*10^{-3} m.s^{-1}$, $D_s = 2*10^{-12} m^2.s^{-1}$, $\epsilon_L=0.7$)..... A21

Figura A.VI. 2 - Curva prevista pelo modelo dos reactores em cascata considerando o termo de acumulação para combinação das resistências à transferência de massa interna e à difusão no produto ($D_{ef}=5*10^{-6} m^2.s^{-1}$, $D_s = 2*10^{-12} m^2.s^{-1}$, $\epsilon_L=0.8$)..... A22

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1.1: Valores limite de emissão de HCl provenientes da incineração de resíduos sólidos urbanos fixados pela Portaria nº 125/97 de 21 de Fevereiro.....</i>	<i>1.4</i>
<i>Tabela 3.1: Condições experimentais e resultados obtidos para as experiências de caracterização do sistema de detecção de HCl.....</i>	<i>3.29</i>
<i>Tabela 4.1: Resumo das experiências realizadas na ausência de humidade.....</i>	<i>4.6</i>
<i>Tabela 4.2: Resumo das experiências realizadas na presença de humidade.....</i>	<i>4.7</i>
<i>Tabela 4.3: Resumo das experiências realizadas para determinar a influência do caudal.....</i>	<i>4.9</i>
<i>Tabela 4.4: Valores estimados teoricamente para o coeficiente de transferência de massa externa em função do caudal de gás para a temperatura de 130 °C.....</i>	<i>4.21</i>
<i>Tabela 4.5: Valores estimados teoricamente para a difusividade efectiva do HCl nas partículas do reagente sólido para várias temperaturas.....</i>	<i>4.22</i>
<i>Tabela 4.6: Resultados das optimizações para obtenção do coeficiente de difusão no produto sólido através do modelo da cascata de RPAs.....</i>	<i>4.40</i>
<i>Tabela 4.7: Resultados da optimização conjunta de todas as experiências nas mesmas condições de temperatura e humidade relativa para obtenção do coeficiente de difusão no produto sólido através do modelo da cascata de RPAs.....</i>	<i>4.41</i>
<i>Tabela 4.8: Resultados das optimizações para obtenção do coeficiente de difusão no produto sólido variável através do modelo da cascata de RPAs.....</i>	<i>4.44</i>
<i>Tabela 4.9: Resultados da optimização conjunta de todas as experiências nas mesmas condições de temperatura e humidade relativa para obtenção do coeficiente de difusão no produto sólido variável através do modelo da cascata de RPAs.....</i>	<i>4.46</i>
<i>Tabela 4.10: Número de pontos em regime químico e valor da constante K_c para cada experiência.....</i>	<i>4.50</i>
<i>Tabela 4.11: Resultados dos ajustes efectuados para determinar a ordem da reacção segundo o modelo do reactor diferencial.....</i>	<i>4.51</i>
<i>Tabela 4.12: Constante cinética média para cada temperatura obtida através do modelo do reactor diferencial.....</i>	<i>4.52</i>
<i>Tabela 4.13: Resultados da modelização da curva completa através do modelo do reactor diferencial para todas as experiências com humidade.....</i>	<i>4.54</i>
<i>Tabela 4.14: Resultados da optimização conjunta de todas as experiências nas mesmas condições de temperatura e humidade relativa para obtenção do coeficiente de difusão no produto sólido através do modelo do reactor diferencial.....</i>	<i>4.55</i>
<i>Tabela 4.15: Resultados da determinação da ordem da reacção através do modelo da concentração média.....</i>	<i>4.60</i>
<i>Tabela 4.16: Comparação entre os valores de K_c / C_{Ae} experimentais e os previstos pelo modelo da concentração média.....</i>	<i>4.61</i>

<i>Tabela 4.17: Resultados da modelização da curva total através do modelo da concentração média para todas as experiências com humidade</i>	<i>4.62</i>
<i>Tabela 4.18: Resultados da optimização conjunta de todas as experiências nas mesmas condições de temperatura e humidade relativa para obtenção do coeficiente de difusão no produto sólido através do modelo da concentração média.....</i>	<i>4.63</i>
<i>Tabela 4.19: Resumo dos principais resultados da modelização das experiências com os três modelos testados</i>	<i>4.66</i>
 <i>Tabela 5.1: Eficiências de captura do reactor ciclone para as partículas de reagente sólido na ausência de reacção.....</i>	 <i>5.4</i>
<i>Tabela 5.2: Experiências realizadas e respectivas condições operatórias.....</i>	<i>5.14</i>
<i>Tabela 5.3: Comparação dos valores obtidos pelos dois métodos utilizados para determinação do caudal médio de sólidos alimentado ao ciclone.....</i>	<i>5.17</i>
<i>Tabela 5.4: Condições operatórias dos quatro grupos de experiências seleccionados para avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos.....</i>	<i>5.21</i>
<i>Tabela 5.5: Comparação dos resultados da conversão do sólido no ciclone e no filtro para experiências com humidade (cr20 e cr23) e sem humidade (cr13 e cr14)</i>	<i>5.27</i>
<i>Tabela 5.6: Resultados das simulações efectuadas com os programas CRSSMOD1 e CRSSMOD2 para vários valores do parâmetro N ($k_s=10 \text{ m.s}^{-1}$ e $t_{rs}=0.04 \text{ s}$).....</i>	<i>5.44</i>
<i>Tabela 5.7: Resultados das simulações efectuadas com os programas CRSSMOD1 e CRSSMOD2 para vários valores do parâmetro k_s ($N=50$ e $t_{rs}=0.04 \text{ s}$).....</i>	<i>5.45</i>
<i>Tabela 5.8: Resultados das simulações efectuadas com os programas CRSSMOD1 e CRSSMOD2 para vários valores do parâmetro t_{rs} ($N=50$ e $k_s=10 \text{ m.s}^{-1}$).....</i>	<i>5.46</i>
<i>Tabela 5.9: Resultados da optimização realizada para minimizar as diferenças entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo teórico.....</i>	<i>5.48</i>
<i>Tabela 5.10: Comparação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo para o valor óptimo do parâmetro k_s.....</i>	<i>5.49</i>
 <i>Tabela A.IV.1: Quadro resumo dos resultados experimentais para as experiências a seco</i>	 <i>A.11</i>
<i>Tabela A.IV.2: Quadro resumo dos resultados experimentais para as experiências com humidade</i>	<i>A.12</i>
<i>Tabela A.V.1: Difusividades moleculares para o sistema HCl/N_2 calculadas a partir de correlações válidas para gases não polares.....</i>	<i>A.14</i>
<i>Tabela A.V.2: Difusividades efectivas nas partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ calculadas a partir do 'Dusty Gas Model'</i>	<i>A16</i>
<i>Tabela A.V.3: Coeficientes de transferência de massa externa para a partícula estimados para a temperatura de 130°C.....</i>	<i>A17</i>
<i>Tabela A.VII.1: Resultados do tratamento dos dados experimentais - caudal de sólidos, razão R/RE e alguns dados intermédios necessários para o seu cálculo</i>	<i>A.23</i>
<i>Tabela A.VII.2: Resultados do tratamento dos dados experimentais - eficiências do processo e do reactor ciclone e alguns dados intermédios necessários para o seu cálculo.....</i>	<i>A.24</i>

NOMENCLATURA

Letras Latinas Maiúsculas

A	reagente gasoso
A	constante que relaciona o coeficiente de difusão do reagente gasoso no produto sólido com o tempo.....($\text{m}^2 \text{s}^{-2}$)
B	reagente sólido
C_A	concentração do reagente gasoso.....(mol m^{-3})
C_{Ae}	concentração do reagente gasoso à entrada do reactor.....(mol m^{-3})
C_{Aei}	concentração do reagente gasoso à entrada do i-ésimo RPA.....(mol m^{-3})
C_{Ai}	concentração do reagente gasoso no i-ésimo RPA.....(mol m^{-3})
C_{As}	concentração do reagente gasoso à saída do reactor.....(mol m^{-3})
C_{AI}	concentração do reagente gasoso à saída da parte do ciclone correspondente a escoamento pistão.....(mol m^{-3})
C_{A2}	concentração do reagente gasoso à saída da parte agitada do ciclone.....(mol m^{-3})
C_{AN}	concentração do reagente gasoso no N-ésimo RPA.....(mol m^{-3})
Cl_{AC}^-	quantidade de iões cloreto presente no sólido correspondente à fracção AC .. (mol)
Cl_C^-	quantidade de iões cloreto presente no sólido correspondente à fracção C (mol)
Cl_F^-	quantidade de iões cloreto presente no sólido correspondente à fracção F..... (mol)
D	produto sólido
D_{AB}	difusividade molecular.....($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{ABef}	difusividade efectiva da mistura gasosa.....($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{ef}	difusividade efectiva do reagente gasoso nas partículas do reagente sólido ... ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_K	difusividade de Knudsen.....($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
$\overline{D}_n$	diâmetro médio da distribuição em número das partículas do reagente sólido .. (μm)
D_p	diâmetro das partículas do reagente sólido.....(μm)
D_s	coeficiente de difusão do reagente gasoso no produto sólido.....($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{si}	coeficiente de difusão inicial do reagente gasoso no produto sólido($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{s0}	parâmetro da equação de Arrhenius relativo ao coeficiente de difusão do reagente gasoso no produto sólido.....($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
$\overline{D}_w$	diâmetro médio mássico das partículas do reagente sólido(μm)
E_{act}	energia de activação.....(kJ mol^{-1})
F^*	parâmetro estatístico
F_A	caudal molar de HCl à saída do reactor (mol s^{-1})
F_{Ae}	caudal molar de HCl à entrada do reactor..... (mol s^{-1})
F_{obj}	função objectivo
$HCl_{nr.}$	quantidade total de HCl não removida no reactor ciclone..... (mol)
Kc	inverso do tempo necessário para atingir conversão completa do reagente sólido em regime químico.....(s^{-1})
K_{HR}	constante que relaciona D_s com a humidade relativa

L	altura do leito de partículas(m)
M	amplitude do degrau aplicado na concentração do reagente gasoso à entrada do reactor.....(mol m ⁻³)
M_A	massa molar do reagente gasoso(kg mol ⁻¹)
M_B	massa molar do reagente sólido(kg mol ⁻¹)
M_i	concentração de HCl à entrada do reactor ciclone(mol m ⁻³)
M_{ss}	concentração de HCl à saída do reactor ciclone em estado estacionário.....(mol m ⁻³)
N	número de RPAs em cascata
N_A	número de moles de HCl presente na solução do borbulhador.....(mol)
$\dot{N}_{Be}$	caudal molar de reagente sólido à entrada do reactor ciclone.....(mol s ⁻¹)
$\dot{N}_{Bei}$	caudal molar de reagente sólido à entrada de cada RPA(mol s ⁻¹)
$\dot{N}_{Bi}$	caudal molar de reagente sólido à saída de cada RPA.....(mol s ⁻¹)
$\dot{N}_{Bcap,i}$	quantidade de reagente sólido capturado em cada RPA por unidade de tempo(mol s ⁻¹)
$\dot{N}_{Di}$	caudal molar de produto sólido à saída de cada RPA.....(mol)
$\dot{N}_{Dei}$	caudal molar de produto sólido à entrada do i-ésimo RPA(mol)
$\dot{N}_{Dcap,i}$	quantidade de produto sólido capturado em cada RPA por unidade de tempo(mol s ⁻¹)
P	pressão(Pa)
P/P_0	pressão relativa
Q	caudal total de gás.....(m ³ s ⁻¹)
Q_{s_e}	caudal mássico de sólidos à entrada do reactor ciclone.....(kg s ⁻¹)
Q/m	razão entre o caudal de gás e a massa de reagente sólido inicialmente presente no reactor.....(m ³ s ⁻¹ kg ⁻¹)
R	constante dos gases perfeitos.....(8.314 J.K ⁻¹ mol ⁻¹)
R	raio do grão esférico não poroso de reagente sólido(m)
R	razão entre as quantidades de Ca(OH) ₂ e de HCl alimentadas ao reactor ciclone(mol _{Ca(OH)₂} mol ⁻¹ _{HCl})
RE	razão estequiométrica entre as quantidades de Ca(OH) ₂ e de HCl (mol _{Ca(OH)₂} mol ⁻¹ _{HCl})
R_g	raio inicial do grão esférico não poroso de reagente sólido.....(m)
R_p	raio inicial da partícula esférica porosa de reagente sólido(m)
S	área superficial do reagente sólido(m ²)
S_B	área superficial específica do reagente sólido(m ² kg ⁻¹)
S_L	secção transversal do leito(m ²)
T	temperatura(°C ou K)
T_b	temperatura de ebulição normal(K)
X_B	conversão do reagente sólido
X_{Bf}	conversão do reagente sólido no final da experiência
V^a	quantidade de vapor adsorvida pelo sólido à pressão relativa P/P_0(m ³ kg ⁻¹)
V_m^a	capacidade da monocamada adsorvida à superfície do sólido.....(m ³ kg ⁻¹)
V_b	volume molar líquido à temperatura de ebulição normal(m ³ mol ⁻¹)
$V_{f.lav.}$	volume de solução presente no frasco lavador de gases(m ³)

V_L	volume total do leito de partículas no reactor.....	(m ³)
V_M	volume dos macroporos.....	(m ³ kg ⁻¹)
V_P	volume de poros no reagente sólido.....	(m ³ kg ⁻¹)
V_{part}	volume ocupado pelas partículas de reagente sólido no reactor tubular.....	(m ³)
V_T	volume total do ciclone.....	(m ³)
V_μ	volume dos microporos.....	(m ³ kg ⁻¹)

Letras Latinas Minúsculas

a_m	área ocupada por uma molécula de N ₂	(m ²)
b	coeficiente estequiométrico do reagente sólido	
c	constante na equação de B.E.T.	
d_{ent}	diâmetro hidráulico da secção de entrada do ciclone.....	(m)
dp	diâmetro dos poros do reagente sólido.....	(Å)
k	constante de Boltzmann.....	(1.380*10 ⁻²³ J K ⁻¹)
k_g	coeficiente de transferência de massa externa.....	(m s ⁻¹)
k_s	constante cinética da reacção química.....	(m ³ⁿ _{gas} mol ¹⁻ⁿ m ⁻² _{sólido} s ⁻¹)
m	massa inicial de reagente sólido.....	(kg)
m_f	massa de sólido presente no filtro no final de cada experiência.....	(kg)
$m_{f, Ca(OH)_2}$	massa de sólido presente no filtro no final de cada experiência expressa em termos do Ca(OH) ₂	(kg)
$\dot{m}_g$	massa gerada pela reacção no reactor ciclone por unidade de tempo.....	(kg s ⁻¹)
n	ordem da reacção	
$n_{Aconr}(t)$	quantidade de HCl consumida no reactor em cada instante de tempo.....	(mol)
n_{Bi}	número de moles de reagente sólido presentes em média no i-ésimo RPA.....	(mol)
n_{B0}	número de moles de reagente sólido inicialmente presente.....	(mol)
$n_{B,tot}$	número de moles de reagente sólido presentes no interior do reactor ciclone.....	(mol)
np	número de pontos correspondentes à fase inicial da curva experimental	
np_{RQ}	número de pontos experimentais correspondentes à fase de regime químico	
r	coeficiente de correlação	
$-r_A$	velocidade de desaparecimento do reagente gasoso.....	(mol m ⁻² _{sólido} s ⁻¹)
$(-r_{A,m})_{obs}$	velocidade de desaparecimento do reagente gasoso observada experimentalmente por unidade de massa de reagente sólido.....	(mol kg ⁻¹ _{sólido} s ⁻¹)
$-r_B$	velocidade de desaparecimento do reagente sólido.....	(mol m ⁻² _{sólido} s ⁻¹)
$-r_{Bi,m}$	velocidade inicial de desaparecimento do reagente sólido por unidade de massa de reagente sólido.....	(mol kg ⁻¹ _{sólido} s ⁻¹)
r_p	raio médio dos poros do sólido.....	(Å)
t	tempo.....	(s)
t_a	instante de tempo em que as partículas sólidas chegam ao reactor ciclone.....	(s)
t_{DP}	tempo necessário para se atingir a conversão X_B em regime controlado pela difusão no produto sólido.....	(s)
t_{exp}	duração total de uma experiência.....	(s)

t_{RE}	tempo necessário para se atingir a conversão X_B em regime controlado pela transferência de massa externa..... (s)
t_{RI}	tempo necessário para se atingir a conversão X_B em regime controlado pela transferência de massa interna..... (s)
t_{RQ}	tempo necessário para se atingir a conversão X_B em regime controlado pela reacção química..... (s)
t_{rs}	tempo de residência das partículas sólidas no ciclone..... (s)
t_{∞}	tempo de queda livre de uma partícula na vertical entre a entrada e a saída do ciclone..... (s)
u	velocidade superficial do gás (m s ⁻¹)
y	variável experimental
$\hat{y}$	variável modelizada
$y(t)$	resposta do eléctrodo para a quantidade de iões H ⁺ presentes na solução para cada instante de tempo..... (mol)
y_0	quantidade de iões H ⁺ presentes na solução no início da experiência..... (mol)
y_{exp}	valores experimentais obtidos da resposta do eléctrodo para a quantidade de iões H ⁺ presentes na solução..... (mol)
y_{mod}	resultados previsto pelo modelo relativos à resposta do eléctrodo para a quantidade de iões H ⁺ presentes na solução..... (mol)
z	posição em altura no leito de partículas (m)

Letras Gregas Maiúsculas

Ω_D	integral de colisão
------------	---------------------

Letras Gregas Minúsculas

α	razão entre os volumes molares do produto e reagente sólidos
α	fracção do caudal de gás que entra na zona do ciclone em escoamento perfeitamente agitado
α_Q	fracção do caudal total de gás que sai do alimentador de sólido e que é dirigido ao reactor ciclone
α_{valv}	fracção do caudal de gás à saída do reactor ciclone que é dirigido ao frasco lavador de gases
β	fracção do volume total do ciclone que se considera em escoamento pistão
χ_C	conversão do sólido capturado no reactor ciclone
χ_C^*	conversão do sólido capturado no ciclone baseada na quantidade total de HCl removido
χ_{Cmod}^*	conversão do sólido capturado no reactor ciclone prevista pelo modelo
χ_F	conversão do sólido capturado no filtro
ε	energia característica na equação de Lennard-Jones..... (J)
ε_L	porosidade do leito de partículas

ε_s	porosidade das partículas de reagente sólido
η	eficiência de remoção do HCl
η_{cap}	eficiência de captura das partículas sólidas em cada RPA
η_{rc}	eficiência de remoção do HCl no reactor ciclone
η_{rc}^*	eficiência corrigida de remoção do HCl no reactor ciclone
η_{ss}	eficiência de remoção global do HCl em estado estacionário
η_{ssmod}	eficiência de remoção do HCl no reactor ciclone em estado estacionário prevista pelo modelo
μ	viscosidade do gás.....(N s m ⁻²)
μ_p	momento dipolar do composto polar (D)
θ_{BE}	atraso do sistema de detecção de HCl..... (s)
ρ	massa volúmica do gás(kg m ⁻³)
ρ_{ap}	massa volúmica aparente das partículas do reagente sólido.....(kg m ⁻³)
ρ_B	densidade molar do reagente sólido.....(mol m ⁻³)
ρ_p	massa volúmica do sólido compactado no alimentador de poeiras(kg m ⁻³)
ρ_s	massa volúmica do sólido.....(kg m ⁻³)
σ_{AB}	diâmetro de colisão (Å)
σ_g	desvio padrão geométrico
τ	tempo de resposta do sistema de detecção de HCl..... (s)
τ_g	tempo de passagem do gás no ciclone..... (s)
τ_s	tortuosidade do sólido

Índices

A	reagente gasoso
B	reagente sólido
D	produto sólido
DP	regime controlado pela difusão do reagente no produto sólido
M	macroporos
RE	regime controlado pela transferência de massa externa
RI	regime controlado pela transferência de massa interna
RQ	regime controlado pela reacção química
e	entrada
exp	resultado experimental
i	inicial
f	final
g	grão
g	gás
max	máximo
min	mínimo
mod	resultado previsto por modelização
p	partícula

s	saída
sat	saturação
μ	microporos

Siglas

<i>HR</i>	Humidade Relativa
MSG A	Minlp Salcedo-Gonçalves-Azevedo Algorithm
N	Pressão e Temperatura Normais (273 K e 1 atm)
PTFE	politetrafluoretileno
<i>Rey</i>	Número de Reynolds
RPA	Reactor Perfeitamente Agitado
<i>Sc</i>	Número de Schmidt
ppm	partes por milhão em volume

1. Introdução

Sumário

Neste primeiro capítulo apresenta-se a motivação que deu origem a este trabalho, os principais objectivos deste estudo e a metodologia utilizada para os atingir.

Faz-se ainda uma referência à forma como esta tese está estruturada e organizada de modo a facilitar a sua consulta.

- 1.1 Motivação
 - 1.2 Objectivos e Metodologia Utilizada
 - 1.3 Organização e Estrutura da Tese
 - 1.4 Bibliografia
-

1.1 Motivação

Poluição atmosférica é a presença de matéria indesejada no ar, em quantidades suficientemente elevadas para produzir efeitos nefastos quer na saúde humana, nos animais, na vegetação ou em materiais expostos ao ar. Muitos dos poluentes atmosféricos são originados por fontes largamente fora do controlo humano. No entanto nas zonas mais densamente povoadas do globo, particularmente nos países mais industrializados, as actividades humanas constituem as principais fontes destes poluentes.

A eliminação das actividades humanas geradoras de emissões poluentes implicaria uma drástica diminuição do nível e qualidade de vida, por isso esta solução para o problema da poluição atmosférica é raramente considerada. Nos últimos anos tem-se verificado uma crescente preocupação com a procura de processos alternativos menos poluentes, vulgarmente designados por 'tecnologias limpas', mas para a grande maioria das situações essa alternativa ainda não foi encontrada, pelo menos com custos associados comparáveis aos dos processos tradicionais. Nestas situações recorre-se à utilização de tecnologias de tratamento 'fim-de-linha' dos gases para evitar a emissão dos poluentes atmosféricos para o ambiente.

Combustíveis fósseis como carvão e petróleo, assim como os resíduos sólidos urbanos, industriais ou hospitalares, contêm quantidades significativas de enxofre, azoto, halogéneos (particularmente cloro) e metais pesados. Durante a combustão deste tipo de materiais uma parte considerável destes seus componentes será transformada em emissões indesejadas de, por exemplo, SO_x (SO_2 e SO_3), HCl , HF , NO_x (essencialmente NO , NO_2 , N_2O), óxidos metálicos, CO e CO_2 . Estes gases poderão constituir uma importante contribuição para a degradação do ambiente local ou mesmo global.

Um dos efeitos nefastos dos gases ácidos como os óxidos de enxofre (SO_x), HCl ou HF são a formação das chuvas ácidas resultantes da absorção e/ou reacção química destes compostos com a água naturalmente presente na atmosfera. Ao atingirem a superfície terrestre as chuvas ácidas provocam alterações na composição química do solo e cursos de água, para além de causarem danos na vegetação, estruturas metálicas, monumentos ou

edifícios. Outros efeitos nefastos associados aos gases ácidos presentes na atmosfera, de entre os quais se destacam o HCl e HF pela sua toxicidade, são as agressões destes compostos às mucosas dos olhos e aparelho respiratório, podendo ter efeitos agudos e crónicos na saúde humana (De Nevers, 1995). Dos gases ácidos referidos são sem dúvida os SO_x os poluentes mais largamente estudados, estando as técnicas de dessulfurização já bastante desenvolvidas. Por essa razão restringiu-se o tema deste trabalho ao estudo da remoção de outros gases ácidos, mais concretamente o HCl, uma vez que as emissões deste composto têm vindo a aumentar devido à queima de resíduos urbanos e hospitalares (Michele, 1987; Uchida *et al.*, 1988; Startin *et al.*, 1993).

Segundo as regras da IUPAC de 1990, a designação correcta para o HCl é 'cloreto de hidrogénio'. No entanto este composto continua a ser mais largamente conhecido quer laboratorial quer industrialmente como 'ácido clorídrico'. Por esta razão ao longo deste trabalho adoptar-se-á esta última designação.

A legislação portuguesa impõe limites para as emissões de HCl provenientes da incineração de resíduos sólidos urbanos (ver Tabela 1.1), estando esses valores limite fixados pela Portaria nº 125/97, resultante da transposição da Directiva Comunitária nº 89/369/CEE. Os valores limite de emissão para o HCl fixados na legislação portuguesa variam aproximadamente entre os 30 e 150 ppm, dependendo da capacidade da instalação de incineração.

Tabela 1.1: Valores limite de emissão de HCl provenientes da incineração de resíduos sólidos urbanos fixados pela Portaria nº 125/97 de 21 de Fevereiro

Capacidade nominal da instalação de incineração	Limite de emissão de HCl
≥ 3 ton/h	50 mg/m ³ N
de 1 a 3 ton/h	100 mg/m ³ N
≤ 1 ton/h	250 mg/m ³ N

No que diz respeito aos tratamentos de 'fim-de-linha' utilizados na remoção de gases ácidos, tem-se verificado ultimamente um crescente interesse na tecnologia de lavagem de gases, devido em parte à cada vez mais apertada legislação ambiental, mas também à necessidade de aumentar a eficiência e intensidade destes processos e reduzir os custos associados a este tipo de tratamento. Dentro da lavagem de gases encontra-se nos últimos anos um nítido aumento da utilização de técnicas de lavagem a seco para instalações de pequena e média dimensão, que apresentam custos inferiores quer de capital quer operatórios em comparação com os tradicionais métodos húmidos (Heap, 1996). Nestes processos os reagentes alcalinos mais frequentemente utilizados são os compostos de cálcio, devido ao seu baixo custo e comprovada eficácia na remoção de gases ácidos, nomeadamente óxidos de enxofre e ácido clorídrico. Na lavagem a seco as partículas do sorbente são injectadas na corrente gasosa a purificar, sendo necessário um processo de despoeiramento do gás a jusante para remover essas partículas sólidas.

Os ciclones são despoeiradores centrífugos utilizados industrialmente desde 1886. São equipamentos de projecto simples, que acarretam baixos custos de investimento e manutenção e são facilmente adaptáveis a duras condições operatórias. O ciclone de fluxo invertido com entrada tangencial é o mais usado para o tratamento do gás em ambiente industrial (Li e Wang, 1989).

Seria certamente vantajoso do ponto de vista prático e económico se a lavagem do gás e o despoeiramento pudessem ter lugar na mesma peça de equipamento. As características de funcionamento de um ciclone permitem-lhe conjugar esta dupla função de câmara reaccional e despoeirador para vários tipos de reacção (Li, 1988).

1.2 Objectivos e Metodologia Utilizada

Pretende-se com este trabalho estudar a viabilidade de efectuar em contínuo a lavagem a seco de gases ácidos com despoeiramento simultâneo num reactor ciclone. Mais concretamente, é estudada a purificação de emissões contendo ácido clorídrico, utilizando como sorbente o hidróxido de cálcio sólido.

Numa primeira fase experimental do trabalho estuda-se laboratorialmente a reacção gás-sólido entre o HCl e o Ca(OH)_2 . Pretende-se assim determinar os principais parâmetros cinéticos desta reacção de modo a obter as condições operatórias mais favoráveis a este processo. Os resultados experimentais obtidos comparam-se com previsões de modelos teóricos relativos a reacções gás-sólido deste tipo de modo a ser possível prever o comportamento deste sistema reactivo em diversas condições.

Numa segunda fase estuda-se laboratorialmente o processo de lavagem a seco de um gás contendo ácido clorídrico num reactor ciclone. Verifica-se a capacidade de remoção do HCl pelas partículas sólidas de Ca(OH)_2 no reactor ciclone e estuda-se a influência das variáveis operatórias mais importantes na eficiência de remoção obtida. Desenvolve-se ainda um modelo teórico para prever a eficiência do processo de lavagem e comparam-se os resultados experimentais com os previstos por esse modelo.

1.3 Organização e Estrutura da Tese

Gostaria de salientar o facto de que este trabalho foi o primeiro sobre este assunto a ser realizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Por essa razão, e devido ao facto de ter uma componente experimental muito forte, pretende-se que esta tese esteja estruturada e pormenorizada de modo a poder ser uma referência para futuros trabalhos realizados nesta Faculdade e nesta área de investigação. Justifica-se assim a apresentação de algumas descrições mais pormenorizadas ao longo desta tese.

A tese está dividida em seis capítulos e oito apêndices.

No Capítulo 2 descreve-se em pormenor o funcionamento de um sistema de lavagem a seco de gases, focando as suas principais vantagens. Faz-se também uma extensa revisão bibliográfica dos trabalhos relacionados com este tema, mais especificamente daqueles que tratam a remoção de HCl com compostos de cálcio. Far-se-á ainda referência aos estudos encontrados relativos a reactores ciclone, focando as vantagens da sua utilização para este fim.

O Capítulo 3 apresenta a instalação experimental utilizada quer para a determinação dos parâmetros cinéticos quer para o estudo do reactor ciclone. Faz-se uma descrição pormenorizada do equipamento utilizado e do procedimento de trabalho adoptado. Referem-se os resultados de algumas experiências preliminares efectuadas para caracterizar o mais completamente possível o sistema experimental. Descrevem-se ainda os testes utilizados para caracterizar a granulometria e a estrutura porosa do reagente sólido e os resultados obtidos nessa caracterização.

No Capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos nas experiências realizadas para determinar a cinética da reacção em estudo. Avalia-se a forma como o comportamento da reacção é influenciado pelas condições experimentais e avançam-se algumas hipóteses explicativas para os fenómenos observados. Faz-se ainda uma modelização dos resultados experimentais recorrendo a três modelos teóricos diferentes e faz-se uma análise comparativa dos resultados obtidos por cada um deles.

O Capítulo 5 é dedicado ao reactor ciclone. Descrevem-se aí os resultados obtidos na caracterização do ciclone na ausência de reacção. Referem-se também os principais resultados das experiências de remoção do ácido clorídrico no reactor ciclone através da lavagem a seco do gás utilizando hidróxido de cálcio. Descreve-se ainda um modelo teórico desenvolvido para descrever este processo de remoção do HCl e compararam-se os resultados experimentais com os previstos pelo modelo.

Finalmente no Capítulo 6 apresentam-se as conclusões gerais do trabalho e referem-se algumas perspectivas de trabalho futuro relativas a este tema.

1.4 Bibliografia

- De Nevers, N. *Air Pollution Control Engineering*, McGraw Hill International Editions, New York, 1995.
- Heap, B.M. The Continuing Evolution and Development of the Dry Scrubbing Process for the Treatment of Incinerator Flue Gases, *Filtr. Sep.*, 33, p.2, 1996.
- Li, E.; Wang, Y. A New Theory of Cyclone Separators, *AIChE J.*, 35, p.666, 1989.
- Li, H.Z. *Le Cyclone Reacteur*, Dissertação de Doutoramento, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1988.
- Michele, H. Purification of Flue Gases by Dry Sorbents - Possibilities and Limits, *Int. Chem. Eng.*, 27, p.183, 1987.

Startin, A.J.; Dyke, P.H.; Withers, C.J. Acid Gas Treatment at a Cerafil Pilot Plant, in *Gas Cleaning at High Temperatures*, R.Clift e J.P.K.Seville (Ed.), Blackie, Glasgow, 1993.

Uchida, S.; Kamo, H.; Kubota, H. The Source of HCl Emission from Municipal Refuse Incinerators, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, p.2188, 1988.

2. Revisão Bibliográfica

Sumário

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica dos temas mais relevantes para o presente estudo.

É focado de uma forma geral o tema da lavagem de gases, referindo-se os principais métodos utilizados e as respectivas vantagens e desvantagens. Dá-se particular relevância aos processos de lavagem a seco, referindo a sua aplicação na dessulfurização de gases e na remoção de outros gases ácidos, em especial o HCl.

Faz-se ainda uma revisão dos principais conceitos relativos aos ciclones, focando os princípios do seu funcionamento, as suas propriedades como despoeiradores e diversas teorias existentes para prever o seu comportamento. Finalmente são referidos alguns estudos relativos à utilização de ciclones como reactores.

2.1 Lavagem de Gases

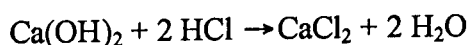
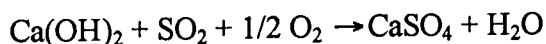
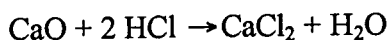
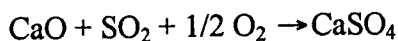
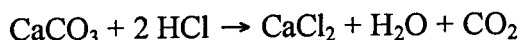
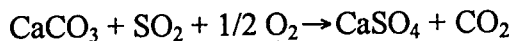
2.2 Ciclones

2.3 Bibliografia

2.1 Lavagem de gases

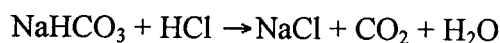
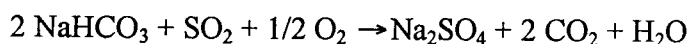
A purificação de emissões gasosas, em particular as que contêm gases ácidos, pode ser feita recorrendo à adição de um reagente alcalino através de processos de lavagem a seco, semi-seco e húmido. Num processo de lavagem a seco os poluentes gasosos são removidos através da adição de reagentes alcalinos no estado sólido, e os resíduos resultantes deste processo encontram-se também no estado sólido. Processos de lavagem semi-secos são aqueles nos quais os reagentes são adicionados ao gás na forma de uma solução líquida. A reacção química ocorre pelo menos parcialmente na fase líquida, mas a temperatura e o tempo de residência são seleccionados de modo a que os resíduos resultantes possam ser removidos da corrente gasosa no estado sólido. Nos processos a húmido os reagentes são adicionados no estado líquido, podendo os resíduos produzidos ser removidos do processo quer em solução quer no estado sólido.

Os reagentes mais largamente utilizados nos processos de lavagem de gases são os compostos de cálcio, nomeadamente CaCO_3 , CaO e Ca(OH)_2 , devido à sua comprovada eficácia neste tipo de tratamento e ao baixo custo que lhes está associado (Michele, 1987; Muzio e Offen, 1987; Heap, 1996). As principais reacções que ocorrem nestes processos de lavagem, relativamente ao SO_2 e HCl , são as seguintes:



A utilização de compostos de sódio nos processos de lavagem de gases, principalmente o NaHCO_3 , tem vindo a constituir uma interessante alternativa aos tradicionais compostos de cálcio uma vez que se conseguem atingir eficiências de remoção mais elevadas (Muzio e

Offen, 1987; McInnes e Van Royen, 1990; Dennis *et al.*, 1993; De Nevers, 1995; Heap, 1996). No entanto os custos associados a este reagente são mais elevados, as temperaturas de operação requeridas são mais elevadas e o resíduo final apresenta uma maior dificuldade de tratamento e deposição final (Michele, 1987; Kroll e Williamson, 1989; Dennis *et al.*, 1993; Heap, 1996). As principais reacções que ocorrem na lavagem dos referidos gases ácidos com NaHCO_3 são as seguintes:



Encontram-se ainda algumas referências a processos de lavagem de gases utilizando como reagente óxido de magnésio, particularmente nos métodos húmidos utilizados para remoção de SO_2 . Este processo tem a vantagem adicional de permitir a regeneração dos sais de magnésio produzidos, que são posteriormente reciclados para o processo de lavagem (Dennis *et al.*, 1993; Benítez, 1993). As eficiências de remoção do SO_2 atingidas neste processo são bastante elevadas, mas a sua utilização é limitada pela relativa complexidade operacional que lhe está associada.

A utilização de água do mar como líquido de absorção nos métodos húmidos e semi-secos poderá ser uma alternativa interessante para instalações situadas em zonas costeiras (McInnes e Van Royen, 1990; Ollero *et al.*, 1997). No entanto este método poderá originar problemas adicionais de corrosão no equipamento, pelo que são necessários revestimentos e materiais apropriados e dispendiosos.

2.1.1 Descrição de alguns processos de lavagem de gases

2.1.1.1 Métodos húmidos

Conforme já foi acima referido, nos métodos húmidos utilizados na lavagem de gases faz-se contactar o gás a purificar com um reagente alcalino na forma de uma solução líquida. Esse contacto é efectuado a temperaturas baixas, sendo normalmente o resíduo final um efluente líquido. Estes sistemas de lavagem são muito eficientes na remoção dos gases ácidos: as eficiências de remoção características são superiores a 90% mesmo quando a quantidade de reagente alcalino utilizada está próxima da razão estequiométrica (Dennis *et*

al., 1993). Aumentando a quantidade de reagente adicionado é possível atingir eficiências de remoção próximas dos 99%.

Os absorvedores mais frequentemente utilizados nos métodos húmidos de lavagem de gases são torres de chuva (McInnes e Van Royen, 1990; Dennis *et al.*, 1993; De Nevers, 1995), embora se encontrem também referências a torres de enchimento e torres de pratos. Na Figura 2.1 apresenta-se um esquema de uma torre de chuva típica utilizada na lavagem de gases.

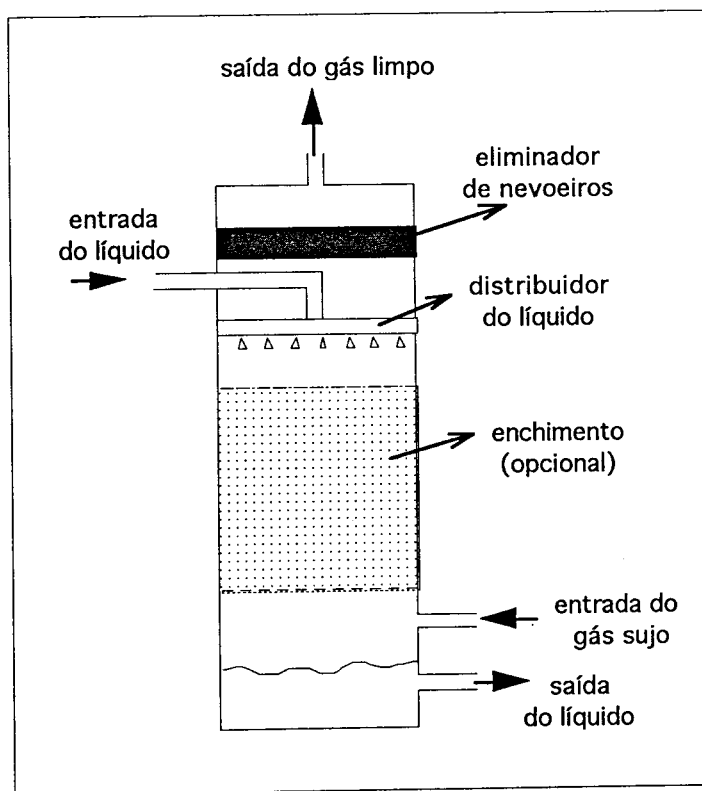


Figura 2.1 - Torre de chuva utilizada na lavagem de gases através de métodos húmidos

O princípio de funcionamento deste tipo de equipamento é muito simples: a mistura líquida contendo os reagentes alcalinos é atomizada no distribuidor de líquido existente no topo da coluna. Normalmente este distribuidor de líquido opera a pressões elevadas para conseguir produzir gotas de líquido muito pequenas, maximizando assim a área superficial disponível para contacto com o gás. O gás entra na coluna pela sua base e o contacto gás-líquido é feito em contra-corrente, podendo opcionalmente utilizar-se um enchimento na coluna para aumentar o tempo de passagem e a área de contacto. O gás limpo sai pelo topo da coluna, onde está colocado um eliminador de nevoeiros para remover gotículas de líquido

que eventualmente se encontrem dispersas no gás. A água residual é retirada na base da coluna, podendo ser reciclada no caso do resíduo ser sólido e separável por filtração. Usualmente estes sistemas de lavagem são precedidos pelo sistema de despoeiramento uma vez que a presença de partículas no gás poderá entupir a coluna, principalmente no caso de se utilizar um enchimento ou colunas de pratos (McInnes e Van Royen, 1990; Dennis *et al.*, 1993; De Nevers, 1995).

Recentemente tem-se verificado uma utilização crescente de lavadores em corrente cruzada em detrimento dos tradicionais lavadores em contra-corrente. As razões desta escolha estão relacionadas com os custos operatórios inferiores associados a esta técnica, sem prejuízo para as eficiências de remoção obtidas (Pederson e Bhattacharjee, 1997).

Na Figura 2.2 apresenta-se um esquema do processo tradicionalmente utilizado nos métodos de lavagem a húmido (McInnes e Van Royen, 1990; Dennis *et al.*, 1993; De Nevers, 1995; Gottschalk *et al.*, 1996).

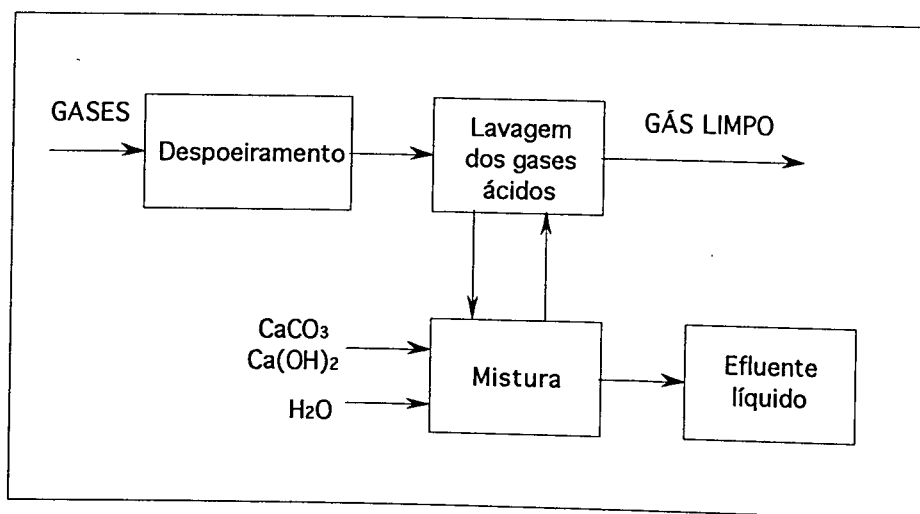


Figura 2.2 - Processo tradicional de lavagem de gases através de métodos húmidos utilizando compostos de cálcio como reagente alcalino

Como alternativa a este processo tradicional surge o processo da dupla base ('dual-alkali') (McInnes e Van Royen, 1990; Dennis *et al.*, 1993; De Nevers, 1995; Gottschalk *et al.*, 1996). Este processo tem a vantagem de produzir apenas um resíduo sólido, contrariamente aos outros métodos húmidos. Na Figura 2.3 apresenta-se um diagrama ilustrando as principais etapas deste processo. A absorção dos gases ácidos é efectuada numa solução de sais de sódio, como por exemplo NaHCO_3 e Na_2CO_3 , formando-se

essencialmente sulfato de sódio que, devido à sua elevada solubilidade, se mantém em solução. Esta solução é então regenerada para recuperação do sódio: através da adição de compostos de cálcio forma-se um precipitado de CaSO_4 e CaSO_3 , ficando em solução novamente NaHCO_3 e Na_2CO_3 . Os sólidos são removidos da solução num separador líquido-sólido, e vão constituir o único resíduo deste processo uma vez que a solução remanescente é reciclada para a etapa da absorção dos gases ácidos.

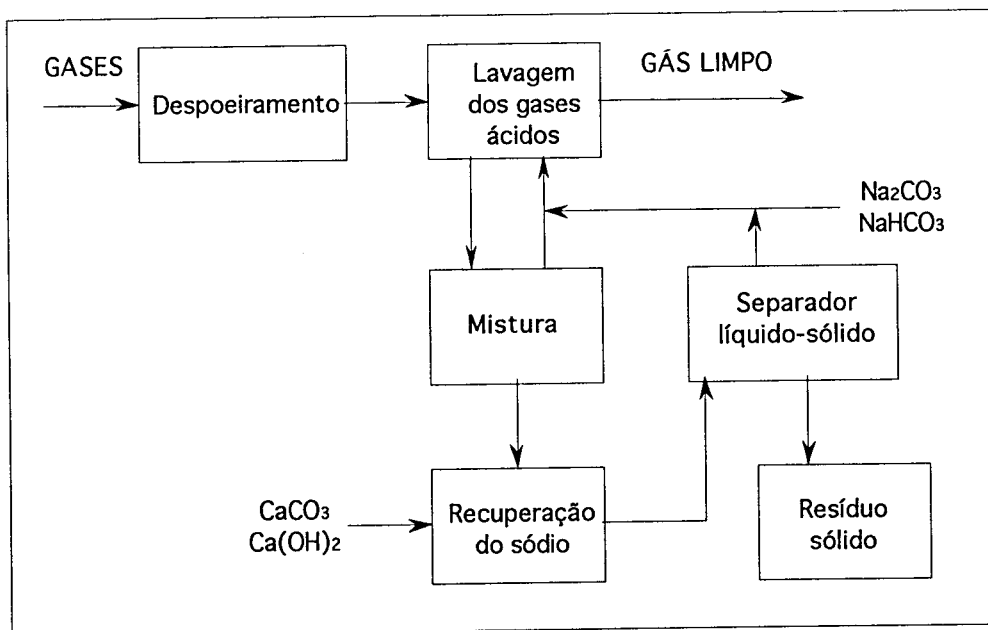


Figura 2.3 - Processo da dupla base para a lavagem de gases através de métodos húmidos

2.1.1.2 Métodos semi-secos

Nos métodos semi-secos utilizados para a lavagem de gases injecta-se sob a forma de uma névoa uma solução ou suspensão líquida contendo os reagentes alcalinos num absorvedor do tipo secador 'spray' onde estes irão contactar o gás a purificar. Os gases ácidos são removidos da corrente gasosa essencialmente através de mecanismos de absorção/reacção na fase líquida, podendo também ocorrer em menor escala a adsorção na superfície das partículas do reagente sólido. A temperatura no absorvedor é controlada de modo a que as gotículas de líquido sejam evaporadas, obtendo-se um resíduo final no estado sólido. Uma pequena percentagem das partículas sólidas obtidas fica retida no reactor, sendo a grande maioria delas transportada juntamente com o gás e removida no sistema de despoeiramento, que neste tipo de processos deverá estar situado a jusante do absorvedor,

e que normalmente são filtros de mangas ou electrofiltros. Na Figura 2.4 apresenta-se um diagrama esquemático deste tipo de sistema de lavagem de gases.

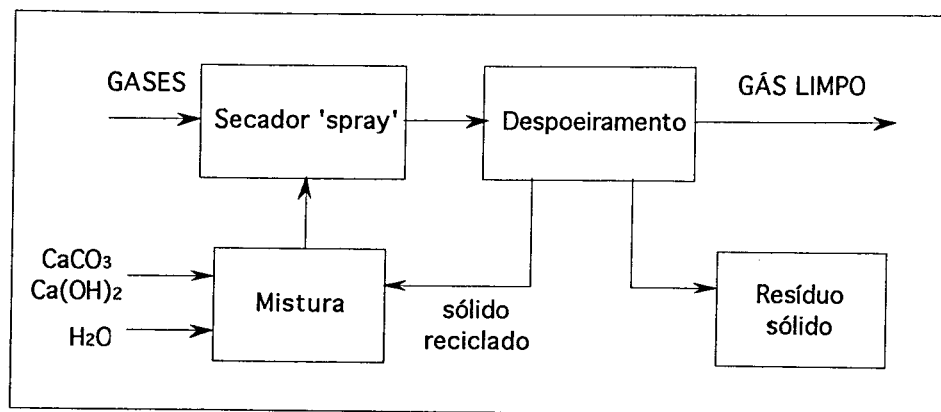


Figura 2.4 - Processo de lavagem de gases utilizando um secador 'spray'

Uma das etapas críticas no funcionamento deste tipo de processo é a injeção da solução no secador, que é feita normalmente recorrendo a atomizadores rotativos (Kroll e Williamson, 1989). As gotículas formadas devem ser o mais pequenas possível (10 a 100 μm de diâmetro) de modo a maximizar a área disponível para o contacto com o gás e também para assegurar que a evaporação do líquido seja completa (Kroll e Williamson, 1989; De Nevers, 1995). A solução a injectar no atomizador deve ser constituída por 25 a 30% em peso de sólidos (Kroll e Williamson, 1989; Dennis *et al.*, 1993; De Nevers, 1995). Uma carga de sólidos superior pode afectar a etapa da atomização da solução devido a entupimentos. Por outro lado, uma solução mais diluída implica uma maior quantidade de líquido a evaporar, e consequentemente maiores gastos energéticos.

A temperatura dos gases à entrada e saída do absorvedor deve ser rigorosamente controlada de modo a assegurar que a evaporação do líquido injectado seja total, evitando assim a presença de resíduos líquidos que poderão provocar problemas de corrosão no equipamento e afectar a eficiência do sistema de despoeiramento (Dennis *et al.*, 1993; De Nevers, 1995). No entanto a temperatura de operação não deve ser demasiado elevada uma vez que a eficiência de remoção dos gases ácidos aumenta quando a temperatura diminui, possivelmente devido ao facto de a baixas temperaturas a fase líquida coexistir com o gás durante mais tempo. Beneficia-se assim o processo de eliminação dos gases ácidos por absorção, caracterizado por velocidades de reacção mais elevadas (Kroll e Williamson, 1989;

De Nevers, 1995). São aconselhadas temperaturas à saída do absorvedor cerca de 10 °C acima da temperatura de saturação dos gases (Kroll e Williamson, 1989; Dennis *et al.*, 1993; De Nevers, 1995).

O sólido capturado no reactor e no sistema de despoeiramento pode opcionalmente ser parcialmente reciclado para o processo de lavagem dos gases, diminuindo assim o consumo de reagente fresco (Kroll e Williamson, 1989; McInnes e Van Royen, 1990; Dennis *et al.*, 1993; De Nevers, 1995).

Com os métodos semi-secos é possível obter eficiências de remoção muito próximas das obtidas nos sistemas húmidos, apesar de ser normalmente necessário um maior consumo de reagente sólido (McInnes e Van Royen, 1990; Dennis *et al.*, 1993).

2.1.1.3 Métodos secos

Os métodos de lavagem de gases a seco baseiam-se no princípio simples de injectar partículas sólidas do reagente alcalino directamente no gás a purificar. Os gases ácidos são removidos por adsorção e/ou reacção química na superfície dessas partículas sólidas. O sistema de despoeiramento, que deverá ser instalado a jusante da injeção do sólido, encarrega-se de remover as partículas sólidas parcialmente convertidas resultantes da etapa de lavagem do gás. Os resíduos produzidos através deste processo encontram-se no estado sólido.

A injeção do reagente sólido para lavagem de gases provenientes de processos de combustão/incineração pode ser feita em 4 localizações diferentes (Michele, 1987; Muzio e Offen, 1987; Dennis *et al.*, 1993; De Nevers, 1995): injeção directa no forno (a temperaturas da ordem dos 1100 a 1250 °C), devendo-se neste caso utilizar compostos à base de cálcio; injeção no permutador de calor onde se faz a recuperação energética (temperaturas de 450 a 550 °C), devendo neste caso utilizar-se Ca(OH)_2 ; injeção na tubagem condutora ao equipamento de controlo de partículas, sendo o reagente alcalino aconselhado neste caso Ca(OH)_2 com elevada humidade relativa do gás e devendo a temperatura do gás estar próxima da temperatura de saturação; injeção imediatamente antes do colector de partículas, devendo neste caso utilizar-se compostos de sódio a temperaturas entre 130 e 180 °C.

Segundo Heap (1996), um melhoramento importante nos processos tradicionais de lavagem a seco é a utilização de um reactor constituído por uma coluna vertical na base da qual existe uma constrição do tipo venturi onde é feita a injeção do reagente sólido. Este reactor, que deverá ser colocado a montante do sistema de despoeiramento, tem como objectivo promover a mistura homogénea das partículas do reagente com o gás e aumentar o tempo de contacto entre eles.

A reutilização do sólido capturado no sistema de despoeiramento para a etapa de lavagem do gás aumenta significativamente a performance deste tipo de processos. Quando comparados com os sistemas de lavagem a seco tradicionais, os processos com reutilização do sólido apresentam sistematicamente eficiências de remoção superiores associadas a menores consumos do reagente fresco (Martínez *et al.*, 1991; Heap, 1996).

Apesar de tradicionalmente os métodos de lavagem a seco estarem associados a eficiências de remoção dos gases ácidos relativamente baixas (da ordem dos 60 a 80%, segundo Dennis *et al.*, 1993), Heap (1996) refere que com os recentes progressos nesta tecnologia se atingem facilmente eficiências de remoção superiores a 90%.

2.1.1.4 Combinação de vários métodos

É possível encontrar referência a algumas aplicações práticas de sistemas de lavagem de gases constituídos em simultâneo por alguns dos métodos descritos acima (Benítez, 1993; Heap, 1996; Gottschalk *et al.*, 1996). Como exemplo cita-se o caso da injeção de reagentes sólidos imediatamente a montante do despoeirador, sendo este último seguido de um sistema de absorção com uma solução alcalina. Outro exemplo é o tradicional método de lavagem a seco precedido de uma etapa de condicionamento do gás que consiste no seu arrefecimento através da evaporação de água, aumentando o seu teor em humidade.

Segundo Heap (1996), esta combinação de vários métodos será a próxima etapa na evolução dos processos de lavagem de gases. Deste modo, e ainda segundo este autor, será possível atingir níveis de emissão extremamente baixos para gases ácidos, metais pesados e dioxinas, associados a um reduzido consumo de reagentes e consequentemente reduzida produção de resíduos.

2.1.2 Principais vantagens dos métodos de lavagem a seco

Historicamente o processo mais comum para remover gases ácidos de efluentes gasosos tem sido a lavagem através de métodos húmidos. Uma operação importante neste processo é o tratamento do efluente líquido que geralmente resulta desta lavagem. Enquanto que este pode não constituir um grande problema num complexo industrial equipado com uma estação de tratamento de águas residuais, pode significar um custo acrescido significativo para as instalações onde este sistema de tratamento não exista, como é o caso dos incineradores de resíduos sólidos.

Essa é uma das razões pela qual a lavagem a seco de gases, nomeadamente os que contêm poluentes ácidos, tem vindo a ser cada vez mais utilizada como técnica de controlo de emissões gasosas. Segundo alguns autores, este é mesmo o método preferencial para a lavagem de gases ácidos, particularmente para o tratamento de emissões provenientes de processos de incineração e/ou combustão, incluindo a incineração de resíduos domésticos e hospitalares (Heap, 1996). As principais vantagens dos métodos de lavagem a seco comparativamente aos outros métodos são referidas em seguida.

Em primeiro lugar, os métodos de lavagem a seco produzem apenas um resíduo sólido, facilitando assim o tratamento e deposição final dos resíduos resultantes deste processo de lavagem.

Os sistemas de lavagem a seco são de fácil operação e manutenção. Os problemas de corrosão do equipamento são minimizados pela ausência de reagentes no estado líquido. Estes sistemas de lavagem apresentam também uma grande capacidade de adaptação a normas de emissão mais restritas que eventualmente venham a ser exigidas, aumentando assim o tempo de vida útil deste tipo de instalação (Heap, 1996).

A aplicação de técnicas de lavagem a seco a baixas temperaturas (entre 80 e 200 °C) permite a recuperação da energia térmica do gás (Michele, 1987; Kroll e Williamson, 1989; Neathery, 1996; Heap, 1996). O arrefecimento do gás a montante do processo de lavagem a seco tem a vantagem adicional de permitir o arrefecimento de alguns compostos para temperaturas inferiores à sua temperatura de fusão, facilitando assim a sua captura posterior (Michele, 1987; Kroll e Williamson, 1989). O volume do gás a tratar é diminuído

com o seu arrefecimento, diminuindo também a capacidade necessária para o sistema de lavagem de gases (Kroll e Williamson, 1989).

O consumo de energia nos processos húmidos é elevado devido à significativa queda de pressão que se verifica no absorvedor e ao volume de líquido que é necessário recircular. Os custos operatórios associados aos métodos semi-secos são normalmente elevados devido à energia necessária para fazer a nebulização do líquido. Para além disso nestes métodos não é possível a recuperação da energia térmica da corrente gasosa uma vez que esta é necessária para a vaporização da solução injectada (Michele, 1987). Por estas razões a queda de pressão nos lavadores a seco é tipicamente cerca de 50% da que se verifica nos processos húmidos (Bhatia, 1989), e a energia necessária no manuseamento dos materiais é também consideravelmente mais baixa (Neathery, 1996).

As partículas do reagente sólido devem ser removidas do gás através de um sistema de despoeiramento apropriado (filtro de mangas ou electrofiltro), instalado a jusante do equipamento de lavagem a seco. A eliminação dos gases ácidos continua a decorrer neste processo de despoeiramento uma vez que o sólido é constituído por algum reagente ainda não convertido, sendo possível a continuação da reacção entre este reagente e os gases ácidos ainda presentes na corrente gasosa. Este processo tem ainda a vantagem de funcionar como atenuador de eventuais picos na concentração dos gases à saída do processo de lavagem. A eficiência de remoção adicional obtida é mais elevada no caso de se utilizar um filtro de mangas, apesar de também se observarem melhoramentos significativos em electrofiltros: Ollero *et al.* (1997) conseguiram obter eficiências adicionais próximas dos 10% num electrofiltro.

Verifica-se uma redução significativa dos metais pesados eventualmente presentes nos gases quando se aplicam métodos de lavagem a seco. Metais como mercúrio, cádmio, arsénio, zinco, antimónio e chumbo que se encontram na fase gasosa são adsorvidos na superfície dos compostos de cálcio usados na lavagem a seco, conseguindo-se atingir eficiências de remoção significativas especialmente a temperaturas inferiores a 200 °C (Otani *et al.*, 1986 e 1988; Michele, 1987; Kroll e Williamson, 1989; Lancia *et al.*, 1991).

É possível ainda através de métodos de lavagem a seco com Ca(OH)_2 reduzir as emissões de NO_x através da introdução de NaOH no sistema de lavagem (Chu e Rochelle, 1989).

A adição de carvão activado em pó ao sólido a ser injectado no sistema de lavagem a seco promove uma eficiente redução das emissões de dioxinas e furanos (Heap, 1996; Gottschalk *et al.*, 1996). A eficiência de remoção destes compostos será tanto maior quanto mais baixa for a temperatura de operação.

Nos métodos a seco não se verifica a existência da pluma visível à saída da chaminé característica dos métodos húmidos, melhorando o impacto visual da emissão.

O resíduo sólido resultante dos processos de lavagem a seco com compostos de cálcio não é considerado um resíduo perigoso e pode ser disposto num aterro apropriado. A reutilização deste resíduo como alimentação ao sistema de lavagem a seco é uma possibilidade que deve ser considerada já que as eficiências de remoção atingidas aumentam e há uma redução importante no consumo de reagente fresco (Michele, 1987; Klingspor, 1987; Offen *et al.*, 1987; Chu e Rochelle, 1989; McInnes e Van Royen, 1990; Martínez *et al.*, 1991; Dennis *et al.*, 1993; Heap, 1996). Alternativamente (Offen *et al.*, 1987; Kroll e Williamson, 1989), este resíduo pode ser utilizado como:

- estabilizador de efluentes líquidos ou de lamas, devido à sua elevada alcalinidade;
- material de construção para estradas e edifícios;
- matéria prima na produção de cimento;
- lã mineral.

Uma possível desvantagem da utilização das técnicas de lavagem a seco é o efeito que este processo pode ter no posterior despoeiramento do gás. De facto quando se introduz um processo de lavagem a seco a carga de partículas a remover é aumentada, o tamanho médio das partículas diminui e a sua resistividade eléctrica aumenta (Offen *et al.*, 1987), podendo qualquer destes efeitos diminuir a eficiência do sistema de despoeiramento existente.

2.1.3 Dessulfurização de gases utilizando métodos de lavagem a seco

A principal aplicação dos métodos de lavagem de gases tem sido a dessulfurização, ou seja, a redução das emissões de SO_2 . São numerosos os estudos publicados relativos à dessulfurização de gases através de métodos de lavagem a seco utilizando compostos de cálcio como reagente alcalino. No que diz respeito aos principais factores que influenciam as eficiências de remoção atingidas e a utilização do reagente sólido as conclusões destes trabalhos são genericamente concordantes e apresentam-se em seguida.

- Quanto ao tipo de reagente alcalino utilizado, conseguem-se atingir eficiências de remoção de SO_2 mais elevadas com Ca(OH)_2 do que com outros compostos de cálcio (Michele, 1987; Muzio e Offen, 1987; Peukert e Löffler, 1993).
- Relativamente à quantidade de reagente sólido injectado, quanto mais elevada for a razão entre a quantidade de sólido e a quantidade de SO_2 presente no gás, mais elevadas são as eficiências de remoção obtidas (Michele, 1987; Muzio e Offen, 1987).
- No que diz respeito à temperatura a que é feita a injeção do sólido, Hartman e Trnka (1993) realizaram experiências de dessulfurização com CaO e concluem que a conversão do sólido aumenta com a temperatura na gama de 170 a 500 °C. Outros autores referem aumentos significativos na conversão do reagente sólido (CaO) com a temperatura de operação entre 500 e 800 °C (Mura *et al.*, 1991; Peukert e Löffler, 1993). Para temperaturas superiores a 800 °C as eficiências de remoção obtidas com compostos de cálcio não são significativamente influenciadas pela temperatura (Muzio e Offen, 1987; Mura *et al.*, 1991). Chu e Rochelle (1989) concluem que para temperaturas inferiores a 130 °C a eficiência de remoção de SO_2 por partículas de Ca(OH)_2 aumenta quando a temperatura diminui. Por outro lado os resultados experimentais de Martínez *et al.* (1991) revelam que, mantendo fixa a humidade relativa do gás, a eficiência de captura do SO_2 com Ca(OH)_2 aumenta ligeiramente com a temperatura para temperaturas inferiores a 100 °C.
- Grande parte destes estudos revelam um aumento significativo da conversão do sólido e da eficiência de remoção obtida para humidades relativas do gás elevadas

(ver por exemplo Klingspor *et al.*, 1984; Michele, 1987; Muzio e Offen, 1987; Irabien *et al.*, 1990; Martínez *et al.*, 1991; Heap, 1996; Krammer *et al.*, 1997). Outra vantagem na elevação da humidade relativa do gás é o melhoramento nas eficiências de remoção de partículas obtidas no caso de se utilizar um electrofiltro como colector de partículas, devido à diminuição da resistividade eléctrica das mesmas (Muzio e Offen, 1987).

- Aumentando a área superficial específica do sólido obtém-se um melhoramento significativo das eficiências de remoção obtidas (Klingspor *et al.*, 1984; Muzio e Offen, 1987; Martínez *et al.*, 1991). Quanto mais pequenas forem as partículas do sólido mais elevadas são as eficiências de remoção, independentemente do tipo de sólido utilizado (Michele, 1987; Muzio e Offen, 1987; Mura *et al.*, 1991; Peukert e Löffler, 1993). É no entanto necessário fazer o balanço entre os custos inerentes à obtenção de partículas com granulometria mais fina e os melhoramentos obtidos na eficiência do processo de dessulfurização.

2.1.4 Remoção de HCl através de métodos de lavagem a seco

Recentemente tem-se verificado um interesse crescente na lavagem de gases contendo HCl devido ao aumento das emissões deste gás. As principais fontes de emissões gasosas de HCl são os incineradores de resíduos sólidos urbanos e hospitalares e os processos de queima de combustíveis fósseis. Os resíduos sólidos que mais contribuem para a emissão de HCl quando são incinerados são plásticos, borracha e couro (Uchida *et al.*, 1988). Os valores típicos de concentração de HCl nos gases à saída de incineradores de resíduos sólidos urbanos encontrados na literatura rondam os 750 ppm, enquanto que para o SO₂ as concentrações típicas rondam os 300 ppm (Michele, 1987; Verbeek *et al.*, 1987; Uchida *et al.*, 1988). Nos gases à saída de incineradores de resíduos hospitalares a concentração de HCl é mais elevada do que a de SO₂ (Startin *et al.*, 1993).

São ainda relativamente escassos os estudos realizados sobre a lavagem a seco de gases contendo HCl através da adição de compostos de cálcio. A maioria dos trabalhos publicados é referente a estudos laboratoriais realizados para avaliar a capacidade da reacção entre o HCl gasoso e as partículas sólidas de CaO (Uchida *et al.*, 1979; Daoudi e Walters,

1991(a) e 1991(b); Mura e Lallai, 1992; Gullett *et al.*, 1992; Weinell *et al.*, 1992) ou de Ca(OH)_2 (Karlsson *et al.*, 1981; Weinell *et al.*, 1992; Jozewicz e Gullet, 1995). Apenas se encontraram duas publicações referentes a estudos sobre a remoção de HCl realizados em instalações piloto de lavagem de gases, utilizando como reagente sólido partículas de CaO (Verbeek *et al.*, 1987) e Ca(OH)_2 (Startin *et al.*, 1993).

No que diz respeito aos estudos laboratoriais relativos à reacção entre o HCl gasoso e as partículas sólidas de CaO, as conclusões apontam para que a conversão do sólido atingida aumenta com a temperatura entre 150 e 600 °C (Uchida *et al.*, 1979; Daoudi e Walters, 1991(a) e 1991(b); Mura e Lallai, 1992; Gullett *et al.*, 1992). Segundo alguns autores (Daoudi e Walters, 1991(a) e 1991(b); Weinell *et al.*, 1992) para temperaturas superiores a 600 °C as conversões do sólido baixam, supostamente devido à ocorrência de fenómenos de sinterização no reagente sólido. Na maior parte destes trabalhos verifica-se um aumento significativo na conversão do sólido quando se aumenta a concentração inicial de HCl no gás (Uchida *et al.*, 1979; Daoudi e Walters, 1991(a) e 1991(b); Gullett *et al.*, 1992). Outro factor que, segundo estes estudos, afecta as conversões do reagente sólido é o tamanho inicial das partículas. Daoudi e Walters (1991(b)), Mura e Lallai (1992) e Gullett *et al.* (1992) referem que a conversão do sólido diminui quando se aumenta o tamanho das partículas, tendo na globalidade destes estudos sido percorrida a gama de diâmetros médios das partículas de 3 a 700 μm . Gullett *et al.* (1992) referem também que a conversão do sólido é mais elevada para valores elevados da área superficial específica inicial do sólido (gama estudada: 5 a 40 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

Os estudos relativos à lavagem de gases contendo HCl através da adição de partículas sólidas de Ca(OH)_2 revelam que as conversões deste reagente aumentam com a temperatura na gama de 150 a 400 °C (Karlsson *et al.*, 1981; Weinell *et al.*, 1992). Weinell *et al.* (1992) observaram que as conversões mais elevadas para o sólido se obtêm para temperaturas baixas (<150°C) com elevada concentração de humidade no gás. Estes autores referem ainda que para a mesma concentração de H_2O no gás as conversões de sólido são mais elevadas às temperaturas mais baixas. Para temperaturas inferiores a 150 °C e na ausência de humidade no gás as conversões do sólido são inferiores a 10 % (Karlsson *et al.*, 1981; Weinell *et al.*, 1992; Jozewicz e Gullet, 1995), revelando uma fraca utilização deste

reagente, o que poderá tornar economicamente inviável a utilização deste sistema para purificação de emissões contendo HCl. Weinell *et al.* (1992) referem ainda que variando os diâmetros médios das partículas de reagente sólido entre 2 e 20 μm não se detectaram diferenças significativas na conversão obtida. O mesmo se verificou quando a área superficial específica inicial das partículas foi variada entre 9 e 20 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Relativamente aos estudos da capacidade de remoção de HCl realizados em instalações piloto, Verbeek *et al.* (1987) concluem que é possível atingir eficiências de remoção elevadas (>90%) quando a quantidade de CaO alimentada é 2 a 5 vezes a quantidade estequiométrica. Startin *et al.* (1993) verificaram que se atingem eficiências de remoção de HCl mais elevadas a temperaturas inferiores a 170 °C quando se injectam partículas sólidas de Ca(OH)_2 em presença de humidade no gás. Estes autores observaram ainda um aumento nas eficiências de remoção com a quantidade de Ca(OH)_2 alimentada até ao valor correspondente a cerca de 10 vezes a quantidade estequiométrica, a partir do qual quase não se detectam melhorias. As eficiências de remoção do HCl obtidas por estes autores são superiores a 90 %.

2.2 Ciclones

Os ciclones são separadores gás-sólido de projecto simples que se caracterizam pelos baixos custos de capital e manutenção que lhes estão associados. Possuem também a capacidade de se adaptar a condições operatórias extremas, como por exemplo elevada carga de partículas no gás a despoeirar e temperatura e pressão elevadas. Estes factores fazem com que os ciclones sejam provavelmente o equipamento mais atractivo para remover partículas de gases (Heumann, 1991). No entanto apresentam eficiências de remoção baixas para partículas com dimensões inferiores a 5-10 μm , o que constitui um entrave à sua aplicação no controlo de emissões gasosas face às cada vez mais exigentes normas de emissão relativas às partículas mais finas.

2.2.1 Princípio geral de funcionamento de um ciclone de fluxo invertido

O ciclone de fluxo invertido com entrada tangencial é o mais utilizado para o despoeiramento de gases em ambiente industrial (Li e Wang, 1989). A Figura 2.5 mostra um ciclone de fluxo invertido típico.

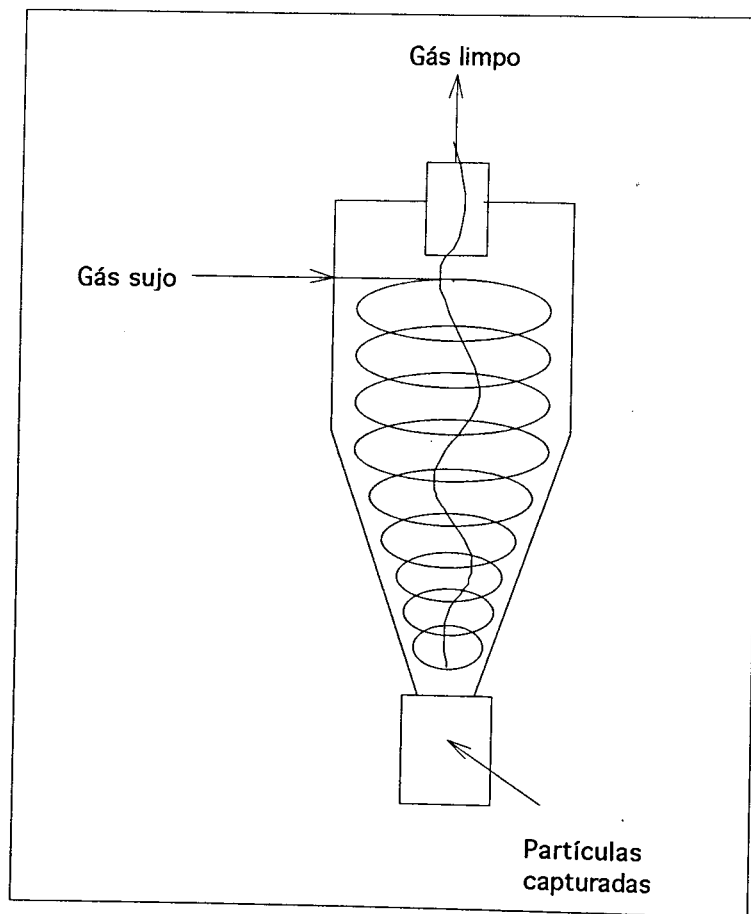


Figura 2.5 - Ciclone de fluxo invertido

Neste tipo de ciclones o gás sujo entra tangencialmente no topo e descreve um movimento descendente em espiral formando um vórtice descendente exterior. A secção cônica do ciclone constringe o vórtice descendente e o gás inverte a direcção do escoamento e sobe formando um vórtice ascendente interior, saindo finalmente pelo topo do ciclone. É no movimento descendente que se geram as forças centrífugas que actuam nas partículas e que fazem com que as mais grosseiras ou mais densas sejam atiradas contra as paredes interiores do ciclone, sendo então transportadas pelo vórtice descendente até à saída existente no fundo do ciclone. As partículas mais finas saem pelo topo do ciclone

juntamente com o gás, arrastando por vezes algumas partículas mais grosseiras que tenham reentrado no gás arrastadas pelo vórtice ascendente interior.

O projecto e desenvolvimento de ciclones é baseado quase exclusivamente em critérios experimentais, sendo sempre difícil provar matematicamente que tipo de geometria apresenta o projecto mais optimizado (Swift, 1961). Segundo Heumann (1991), uma regra básica a ter em conta ao projectar este tipo de equipamento é usar apenas ciclones cujas capacidades tenham já sido testadas em ciclones da mesma família, ou seja, com a mesma geometria. As famílias de ciclones são definidas através de uma série de parâmetros que relacionam as dimensões principais do ciclone com o seu diâmetro. As famílias mais comuns são as de Stairmand e Lapple (Licht, 1980). Recentemente Campos (1997) apresenta um interessante trabalho em que baseia o projecto de ciclones em técnicas de optimização numérica. Os ciclones cujas dimensões resultaram desta optimização numérica foram testados laboratorialmente, tendo este autor conseguido obter eficiências de captura de partículas finas (com diâmetros inferiores a 10 μm) significativamente superiores às conseguidas com ciclones da família Stairmand HE.

2.2.2 Teorias de ciclones

Seria de todo o interesse prático a partir dos dados da geometria do ciclone, condições de escoamento do gás e distribuição do tamanho das partículas à entrada, conseguir prever com rigor a eficiência global de captura e a curva de eficiência fraccional desse ciclone. São muitas as teorias de ciclones desenvolvidas ao longo dos anos, começando pela fórmula do diâmetro de corte de Lapple (1951) e a noção de partícula estática de Barth (1956) até à teoria semiempírica de Leith e Licht (1972), passando pela aproximação mais fundamental de Dietz (1981) e as teorias da difusividade finita de Mothes e Löffler (1988) e Li e Wang (1989).

Encontram-se na literatura alguns trabalhos que estudaram a aplicabilidade destas teorias comparando as suas previsões com resultados experimentais obtidos em ciclones de fluxo invertido laboratoriais ou em instalações piloto (Clift *et al.*, 1991; Bohnet e Lorentz, 1993; Salcedo, 1993; Hoffmann *et al.*, 1996; Salcedo e Fonseca, 1996; Salcedo e Coelho, 1999). Na generalidade as conclusões destes trabalhos apontam para que os melhores ajustes são

conseguidos com a teoria de Mothes e Löffler (1988). Esta teoria considera que o fluxo ciclónico se encontra dividido em três regiões distintas (com a possibilidade de alargar esta divisão a quatro regiões caso exista re-entrada de partículas no gás ao longo do seu percurso ascendente), e introduz a noção da difusividade finita da partícula (ou coeficiente de dispersão turbulenta), responsável pela existência de gradientes de concentração radiais no ciclone. Recentemente, Salcedo e Coelho (1999) alargam a aplicabilidade da teoria de Mothes e Löffler introduzindo uma correlação empírica que relaciona o coeficiente de dispersão turbulenta com as características das partículas, do escoamento no ciclone e da sua geometria. Através desta correlação é possível estimar o valor do coeficiente de dispersão turbulenta a esperar, e consequentemente a teoria de Mothes e Löffler pode ser utilizada para fins de projecto de ciclones com geometria arbitrária.

2.2.3 Reactor Ciclone

O ciclone pode ser utilizado como reactor para reacções do tipo gás-sólido, estando englobado nos reactores de leito transportado (Li, 1988). Este tipo de reactores está particularmente indicado para reacções rápidas devido aos tempos de residência curtos tanto para a fase sólida como para a fase gasosa. As principais vantagens da utilização deste reactor face aos tradicionais reactores de leito fluidizado são (Lédé *et al.*, 1986; Li, 1988): a possibilidade de efectuar em simultâneo e em contínuo a reacção e separação gás-sólido, as pequenas perdas de carga que estão associadas a este tipo de equipamento, a simplicidade da sua construção e manutenção, as condições favoráveis a uma eficiente transferência de massa e calor entre as fases gasosa e sólida e a rápida eliminação dos produtos gasosos, favorecendo o deslocamento do equilíbrio químico no sentido de uma maior conversão dos reagentes.

Estas características do reactor ciclone fazem com que o seu domínio de aplicação seja vasto. Algumas aplicações industriais de reactores ciclone são as reacções de pirólise e combustão de sólidos e líquidos, tratamento de minerais, produção de metais não-ferrosos, polimerização de isoolefinas e secagem de sólidos (Szekely *et al.*, 1976; Li, 1988). Segundo alguns autores a falta de conhecimento das leis fundamentais de funcionamento e extrapolação do reactor ciclone comparativamente a outros reactores gás-sólido mais usuais

(como por exemplo os reactores de leito fluidizado e leito fixo) é um dos principais factores limitantes ao alargamento da aplicação deste tipo de reactor (Szekely *et al.*, 1976; Li, 1988).

De facto são relativamente escassos os trabalhos científicos encontrados sobre reactores ciclone. Lédé *et al.* (1986) realizam um estudo experimental de pirólise de madeira num reactor ciclone de 0.028 m de diâmetro, tendo conseguido obter conversões praticamente completas. As conclusões deste trabalho revelam a eficiência e estabilidade obtidas no reactor ciclone, e referem a necessidade de realização de um estudo científico detalhado sobre o comportamento deste reactor. Esse estudo surge com a tese de Doutoramento de H.Z.Li (Li, 1988) onde se utilizam métodos clássicos da Engenharia das Reacções Químicas para caracterizar este tipo de reactor. Para o estudo da hidrodinâmica da fase gasosa este autor utiliza o método da determinação da distribuição dos tempos de residência através da injeção de um gás traçador no ciclone. Os ciclones estudados nesta fase do referido trabalho têm diâmetros compreendidos entre 0.028 e 0.30 m e o número de Reynolds do gás à entrada do reactor é variado entre 150 e 40000. Os resultados obtidos apontam para que, na gama de condições analisadas, o escoamento do gás no ciclone é caracterizado por uma zona em escoamento pistão seguida de uma zona agitada mais ou menos curto-circuitada, de acordo com o modelo proposto por Villermaux *et al.* (1980). Para efeitos de extrapolação dos resultados obtidos é sugerida uma correlação entre as fracções do volume e caudal correspondentes a cada uma das zonas acima referida e o número de Reynolds do gás à entrada do ciclone (Li, 1988; Lédé *et al.*, 1989). Relativamente à hidrodinâmica do escoamento da fase sólida, nos estudos realizados (Li, 1988; Lédé *et al.*, 1989) mais uma vez é utilizada a técnica da determinação da distribuição dos tempos de residência recorrendo agora a métodos ópticos. Os ciclones analisados variam de 0.028 a 0.40 m em diâmetro, as partículas injectadas no ciclone têm dimensões compreendidas entre $2 \cdot 10^{-4}$ e $1 \cdot 10^{-3}$ m e as condições do gás à entrada mantêm-se as mesmas do estudo anterior. Concluiu-se que, nesta gama de condições operatórias, o escoamento das partículas é muito próximo do escoamento pistão, estando o seu tempo de residência dependente do caudal de gás. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Lédé *et al.* (1987) num ciclone com 0.125 m de diâmetro.

A eficiência dos processos de transferência de calor e massa entre as paredes do ciclone e as fases gasosa e sólida são também estudadas por estes autores (Li, 1988; Lédé *et al.*, 1990; Lédé *et al.*, 1992(a)). As conclusões obtidas revelam que o reactor ciclone apresenta eficiências muito elevadas para a transferência de calor e massa na ausência de partículas sólidas, com uma óptima utilização da sua área disponível. Experiências realizadas em presença de partículas sólidas no interior do ciclone mostram que as trocas de calor se efectuam maioritariamente entre as paredes do ciclone e as partículas, mantendo uma eficiência muito elevada.

Encontram-se ainda referências relativas ao estudo do comportamento de duas reacções de decomposição térmica num reactor ciclone de 0.04 m de diâmetro (Li, 1988; Lédé *et al.*, 1992(b)). Os compostos estudados são o NaHCO_3 e o CaCO_3 . Os resultados obtidos são, segundo estes autores, bastante encorajadores, uma vez que se conseguem atingir conversões praticamente completas para o NaHCO_3 e superiores a 50% para o CaCO_3 . As conversões obtidas dependem evidentemente do tamanho das partículas do sólido a decompor. Estas experiências indicam ainda que a capacidade produtiva do reactor ciclone é muito elevada, podendo atingir $10 \text{ ton.m}^{-3}.\text{hr}^{-1}$ para o Na_2CO_3 .

As conclusões gerais dos estudos que aqui se resumem indicam que o reactor ciclone é um reactor com características únicas, especialmente indicado para reacções de decomposição térmica muito rápidas do tipo Sólido I $\rightarrow$ Sólido II + Gás. Essas características são resumidamente: baixos tempos de residência das partículas com a possibilidade de admitir grandes cargas de sólido; elevada eficiência na transferência de calor entre as partículas e as paredes do reactor; elevada eficiência na separação gás-sólido; escoamento pistão das partículas independentemente da sua concentração, indicado para reacções que necessitem de uma boa selectividade. O reactor ciclone torna possível realizar numa só operação o aquecimento dos reagentes, reacção química rápida e separação gás-sólido, em tempos globais da ordem de um segundo ou mesmo inferiores (Li, 1988; Lédé *et al.*, 1992(a) e 1992(b)).

2.3 Bibliografia

- Barth, W. Design and Layout of the Cyclone Separator on the Basis of New Investigations, *Brenstoff-Warme-Kraft*, 8, p.1, 1956.
- Benítez, J. *Process Engineering and Design for Air Pollution Control*, Prentice Hall, 1993.
- Bhatia, S.P. Dry Scrubbing of Kraft Recovery Furnace Stack Gases, in *Encyclopedia of Environmental Control Technology – Thermal Treatment of Hazardous Wastes*, Chap. 13, P.N. Cheremisinoff (Ed.), Gulf Publishing Company, Houston, p.343, 1989.
- Bohnet, M.; Lorenz, T. Separation Efficiency and Pressure Drop of Cyclones at High Temperatures, in *Gas Cleaning at High Temperatures*, R.Clift e J.P.K.Seville (Ed.), Blackie, Glasgow, 1993.
- Campos, J.A.G. *Projecto Optimizado de Ciclones de Fluxo Invertido: uma Nova Abordagem*, Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1997.
- Chu, P.; Rochelle, G.T. Removal of SO₂ and NO_x from Stack Gas by Reaction with Calcium Hydroxide Solids, *JAPCA*, 39, p.175, 1989.
- Clift, R.; Ghadini, M.; Hoffman, A.C. A Critique of Two Models for Cyclone Performance, *AIChE J.*, 37, p.285, 1991.
- Daoudi, M.; Walters, J.K. A Thermogravimetric Study of the Reaction Of Hydrogen Chloride Gas with Calcined Limestone: Determination of Kinetic Parameters, *Chem. Eng. J.*, 47, p.1, 1991.
- Daoudi, M.; Walters, J.K. The Reaction of HCl gas with Calcined Commercial Limestone Particles: the Effect of Particle Size, *Chem. Eng. J.*, 47, p.11, 1991.
- De Nevers, N. *Air Pollution Control Engineering*, McGraw Hill International Editions, New York, 1995.
- Dennis, R.A.; Ford, N.W.J.; Cooke, M.J. A Guide to Flue Gas Desulphurisation for the Industrial Plant Manager, *Trans.I.Chem.E.*, 71, p.280, 1993.
- Dietz, P.W. Collection Efficiency of Cyclone Separators, *AIChE J.*, 27, p.888, 1981.
- Duo, W.; Seville, J.P.K.; Kirkby, N.F.; Clift, R. Prediction of Dry Scrubbing Process Performance, in *Gas Cleaning at High Temperatures*, R.Clift e J.P.K.Seville (Ed.), Blackie, Glasgow, 1993.
- Gottschalk, J.; Buttmann, P.; Johansson, T. Modern Flue-Gas Cleaning System for Waste Incineration Plants, *Filtr. Sep.*, 33, p.383, 1996.
- Gullett, B.K.; Jozewicz, W.; Stefanski, L.A. Reaction Kinetics of Ca-Based Sorbents with HCl, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, p.2437, 1992.
- Hartman, M.; Trnka, O. Reactions between Calcium Oxide and Flue Gas Containing Sulfur Dioxide at Lower Temperatures, *AIChE J.*, 39, p.615, 1993.
- Heap, B.M. The Continuing Evolution and Development of the Dry Scrubbing Process for the Treatment of Incinerator Flue Gases, *Filtr. Sep.* 33, p.2, 1996.
- Heumann, W.L. Cyclone Separators: a Family Affair, *Chem. Eng.*, 6, p.118, 1991.
- Hoffman, A.C.; Groot, M.; Hospers, A. The Effect of Dust Collection System on the Flowpattern and Separation Efficiency of a Gas Cyclone, *Can. J. Chem. Eng.*, 74, p.464, 1996.
- Irabien, A.; Cortabitarte, F.; Viguri, J.; Ortiz, M.I. Kinetic Model for Desulfurization at Low Temperatures Using Calcium Hydroxide, *Chem. Eng. Sci.*, 45, p.3427, 1990.
- Jozewicz, W.; Gullett, B.K. Reaction Mechanisms of Dry Ca-Based Sorbents with Gaseous HCl, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, p.607, 1995.
- Karlsson, H.T.; Klingspor, J.; Bjerle, I. Adsorption of Hydrochloric Acid on Solid Slaked Lime for Flue Gas Clean Up, *JAPCA*, 31, p.1177, 1981.
- Klingspor, J.; Stromberg, A-M.; Karlsson, H.T.; Bjerle, I. Similarities between Lime and Limestone in Wet-Dry Scrubbing, *Chem. Eng. Process.*, 18, p.239, 1984.
- Klingspor, J. Improved Spray Dry Scrubbing through Grinding of FGD Recycle Material, *JAPCA*, 37, p.801, 1987.
- Krammer, G.; Brunner, Ch.; Khinast, J.; Staudinger, G. Reaction of Ca(OH)₂ with SO₂ at Low Temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, p.1410, 1997.

- Kroll, P.J.; Williamson, P. Application of Dry Flue Gas Scrubbing to Hazardous Waste Incineration, in *Encyclopedia of Environmental Control Technology – Thermal Treatment of Hazardous Wastes*, Chap. 12, P.N. Cheremisinoff (Ed.), Gulf Publishing Company, Houston, p.333, 1989.
- Lancia, A.; Musmarra, D.; Pepe, F.; Volpicelli, G. Removal of Mercury Vapours from Simulated Flue Gases of Municipal Solid Wastes Incineration, in *Proceedings of 1st International Conference on Combustion Technologies for a Clean Environment*, Vilamoura, 1991.
- Lapple, C.E. Processes Use Many Collection Types, *Chem. Eng.*, 58, p.144, 1951.
- Lédé, J.; Verzaro, F.; Antoine, B.; Villiermaux, J. Flash Pyrolysis of Wood in a Cyclone Reactor, *Chem. Eng. Process.*, 20, p.309, 1986.
- Lédé, J.; Li, H.Z.; Soullignac, F.; Villiermaux, J. Measurement of Solid Particle Residence Time in a Cyclone Reactor: A Comparison of Four Methods, *Chem. Eng. Process.*, 22, p.215, 1987.
- Lédé, J.; Li, H.Z.; Villiermaux, J. Le Cyclone Réacteur Partie I: Mesure Directe de la Distribution des Temps de Séjour de la Phase Gazeuse – Lois d'Extrapolation, *Chem. Eng. J.*, 42, p.37, 1989.
- Lédé, J.; Li, H.Z.; Soullignac, F.; Villiermaux, J. Le Cyclone Réacteur Partie II: Mesure Directe de la Distribution des Temps de Séjour de la Phase Solide – Lois d'Extrapolation, *Chem. Eng. J.*, 42, p.103, 1989.
- Lédé, J.; Li, H.Z.; Soullignac, F.; Villiermaux, J. Le Cyclone Réacteur Partie III: Mesure de l'Efficacité des Transferts de Chaleur et Matière entre les Parois et un Gaz Circulant Seul, *Chem. Eng. J.*, 45, p.9, 1990.
- Lédé, J.; Li, H.Z.; Soullignac, F.; Villiermaux, J. Le Cyclone Réacteur Partie IV: Mesure de l'Efficacité des Transferts de Chaleur entre les Parois et les Phases Gazeuse et Solide, *Chem. Eng. J.*, 48, p.83, 1992.
- Lédé, J.; Li, H.Z.; Villiermaux, J. Le Cyclone: Un Réacteur Chimique. Application à la Réaction de Décarbonatation de NaHCO_3 , *Can. J. Chem. Eng.*, 70, p.1132, 1992.
- Leith, D.; Licht, W. The Collection Efficiency of Cyclone Type Particle Collectors – A New Theoretical Approach, *AIChE Symp. Ser.*, 126, p.196, 1972.
- Li, E.; Wang, Y. A New Theory of Cyclone Separators, *AIChE J.*, 35, p.666, 1989.
- Li, H.Z.; *Le Cyclone Reacteur*, Dissertação de Doutorado, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1988.
- Licht, W. Air Pollution Control Engineering – Basic Calculations for Particulate Collection, *Marcel Dekker Inc.*, p. 233, 1980.
- Martínez, J.C.; Izquierdo, J.F.; Cunnil, F.; Tejero, J.; Querol, J. Reactivation of Fly Ash and Ca(OH)_2 Mixtures for SO_2 Removal of Flue Gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, p.2143, 1991.
- McInnes, R.; Van Royen, R. Dessulfurizing Fluegases, *Chem. Eng.*, 9, p.124, 1990.
- Michele, H. Purification of Flue Gases by Dry Sorbents - Possibilities and Limits, *Int. Chem. Eng.*, 27, p.183, 1987.
- Mothés, H.; Löffler, F. Prediction of Particle Removal in Cyclone Separator, *Int. Chem. Eng.*, 28, p.231, 1988.
- Mura, G.; Lallai, A.; Olla, P. On the Kinetics of Dry Desulfurization with Calcium Oxide, *Chem. Eng. J.*, 46, p.119, 1991.
- Mura, G.; Lallai, A. On the Kinetics of Dry Reaction between Calcium Oxide and Gas Hydrochloric Acid, *Chem. Eng. Sci.*, 47, p.2407, 1992.
- Muzio, L.J.; Offen, G.R. Dry Sorbent Emission Control Technologies – Part I: Fundamental Processes, *JAPCA*, 37, p.642, 1987.
- Neathery, J.K. Model for Flue-Gas Desulfurization in a Circulating Dry Scrubber, *AIChE J.*, 42, p.259, 1996.
- Offen, G.R.; MacElroy, M.W.; Muzio, L.J. Dry Sorbent Emission Control Technologies – Part II: Applications, *JAPCA*, 37, p.968, 1987.
- Ollero, P.; Salvador, L.; Canadas, L. An Experimental Study of Flue Gas Desulfurization in a Pilot Spray Dryer, *Envir. Prog.*, 16, p.20, 1997.

- Otani, Y.; Kanaoka, C.; Usui, C.; Matsui, S.; Emi, H. Adsorption of Mercury Vapor on Particles, *Env. Sci. Tech.*, 20, p.735, 1986.
- Otani, Y.; Emi, H.; Kanaoka, C.; Uchijima, I.; Nishimo, H. Removal of Mercury Vapours from Air with Sulfur Impregnated Adsorbents, *Env. Sci. Tech.*, 27, p.708, 1988.
- Pedersen, G.; Bhattacharjee, P.K. Scrubbers with a Level Head, *Chem. Eng.*, 11, p.130, 1997.
- Peukert, W.; Löffler, F. Sorption of SO₂ and HCl in Granular Bed Filters, in *Gas Cleaning at High Temperatures*, R.Clift e J.P.K.Seville (Ed.), Blackie, Glasgow, 1993.
- Salcedo, R.L.R. Collection Efficiencies and Particle Size Distribution from Sampling Cyclones - Comparison of Recent Theories with Experimental Data, *Can. J. Chem. Eng.*, 71, p.20, 1993.
- Salcedo, R.L.; Fonseca, A.M. Grade Efficiencies and Particle Size Distributions from Sampling Cyclones, in *Mixed-Flow Hydrodynamics - Advances in Engineering Fluid Mechanics Series*, Chap.23, P.Chheremisinoff (Ed.), Gulf Publishing Company, p.539, 1996.
- Salcedo, R.L.; Coelho, M.A. Turbulent Dispersion Coefficients in Cyclone Flow: an Empirical Approach, *Can. J. Chem. Eng.*, 77, 1999.
- Startin, A.J.; Dyke, P.H.; Withers, C.J. Acid Gas Treatment at a Cerafil Pilot Plant, in *Gas Cleaning at High Temperatures*, R.Clift e J.P.K.Seville (Ed.), Blackie, Glasgow, 1993.
- Swift, P. *Steam Heat Eng.*, 38, p.453, 1969.
- Szekely, J.; Evans, J.W.; Sohn, H.Y. *Gas-Solid Reactions*; Academic Press, New York, 1976.
- Uchida, S.; Kageyama, S.; Nogi, M.; Karakida, H. Reaction Kinetics of HCl and Limestone, *J. Chinese Institute of Chemical Engineers*, 10, p.45, 1979.
- Uchida, S.; Kamo, H.; Kubota, H. The Source of HCl Emission from Municipal Refuse Incinerators, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, p.2188, 1988.
- Verbeek, A.; Schmal, D.; van der Horst, C. Abatement of HCl and HF Emissions from Waste Incinerators by Injection of Hydrated Lime, in *Proceedings of the 2nd European Congress on Environmental Technology*, Amsterdam, p. 157, 1987.
- Villermaux, J.; Verzaro, F.; Lédé, J.; *Rev. Gen. Therm.*, n°227, p.861, 1980.
- Weinell, C.E.; Jensen, P.I.; Dam-Johansen, K.; Livbjerg, H. Hydrogen Chloride Reaction with Lime and Limestone: Kinetics and Sorption Capacity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, p.164, 1992.

3. Equipamento e Métodos Experimentais

Sumário

Neste capítulo apresenta-se a instalação laboratorial utilizada na parte experimental deste trabalho. Descreve-se em detalhe o equipamento utilizado e os procedimentos seguidos na realização das experiências laboratoriais.

Descrevem-se também algumas experiências preliminares realizadas com o objectivo de caracterizar a dinâmica da resposta do sistema de detecção de HCl. De acordo com estes resultados estabelece-se a metodologia a seguir no tratamento dos dados experimentais.

Apresentam-se ainda as análises efectuadas para a caracterização do reagente sólido e os correspondentes resultados obtidos.

3.1 Instalação Experimental

3.2 Procedimento Experimental

3.3 Caracterização da Dinâmica do Sistema de Detecção de HCl

3.4 Tratamento dos Dados Experimentais

3.5 Caracterização do Reagente Sólido

3.6 Bibliografia

3.1 Instalação Experimental

A parte experimental deste trabalho dividiu-se em duas fases distintas: inicialmente estudou-se num reactor tubular laboratorial a cinética da reacção gás-sólido não catalítica



e optimizaram-se as diferentes condições operatórias; numa segunda fase estudou-se o comportamento desta reacção num reactor ciclone, avaliando as potencialidades da aplicação deste sistema à limpeza contínua de gases contendo HCl. O procedimento seguido para a realização destes estudos experimentais consistiu basicamente em fazer contactar um gás contaminado com uma concentração conhecida de HCl com partículas sólidas de Ca(OH)_2 a diferentes temperaturas e condições de humidade. Para o estudo cinético essas partículas são dispostas num leito através do qual se faz passar o gás contaminado, enquanto que no reactor ciclone as partículas são injectadas em contínuo juntamente com o gás contaminado. Após reacção faz-se borbulhar o gás num frasco lavador de gases onde o HCl não reagido fica retido em solução, sendo o pH dessa solução medido em contínuo. Obtém-se então por balanço material a quantidade de HCl consumida no reactor em cada instante de tempo. Confirmam-se os resultados obtidos através de uma análise independente que consiste em quantificar, através de um método espectrofotométrico, os iões Cl^- presentes no sólido obtido no final de cada experiência.

A instalação experimental utilizada foi diferente em cada uma das fases experimentais, tendo no entanto em comum uma grande parte das peças de equipamento. Devido ao facto de o HCl ser um gás altamente tóxico toda a instalação experimental foi montada no interior de uma 'hotte' com ventilação adequada. A tubagem e as peças de equipamento que contactam com HCl são quase todas exclusivamente em politetrafluoretileno (PTFE) uma vez que este material é resistente ao elevado poder corrosivo do HCl. A instalação experimental foi projectada de modo a tornar o mais simples possível a alteração de variáveis operatórias tais como temperatura, caudal de gases e teor em humidade do gás.

Passa-se de seguida a uma descrição pormenorizada da instalação experimental, estando esta descrição dividida em três fases: equipamento comum às duas instalações, instalação experimental correspondente às experiências no reactor tubular e instalação experimental correspondente às experiências com o reactor ciclone.

3.1.1 Equipamento comum às duas instalações experimentais

3.1.1.1 Gases: características e sistema de regulação

O gás contaminado com HCl foi obtido através de uma mistura de duas correntes gasosas: uma é constituída por N_2 , podendo opcionalmente ser submetida a um processo de humificação; a outra é constituída por HCl gasoso com um elevado grau de pureza.

3.1.1.1.1 Azoto

É comercialmente conhecido como Azoto R, tendo um grau de pureza mínimo de 99.95% e uma quantidade máxima de água de 10 ppm. É fornecido em garrafas de cerca de 0.045 m^3 à pressão de 200 bar. Na Figura 3.1 apresenta-se um diagrama do sistema de alimentação e regulação desta corrente gasosa.

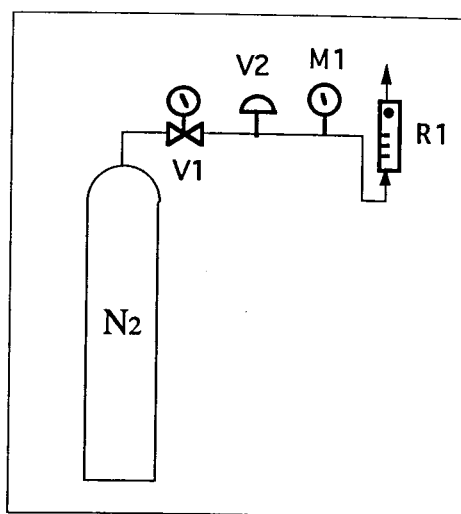


Figura 3.1 - Sistema de alimentação e regulação da corrente gasosa de azoto

A pressão à saída da garrafa é controlada por um manoredutor com válvula de regulação (válvula V1). O caudal é controlado por uma válvula de agulha (válvula V2), seguida de um manómetro (M1) e de um rotâmetro (R1). A gama de caudais deste gás foi de $1 \cdot 10^{-5}$ a

$5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{N.s}^{-1}$ para o estudo da cinética da reacção e de $2 \cdot 10^{-4}$ a $3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N.s}^{-1}$ para as experiências com o rector ciclone. No Apêndice I apresentam-se as curvas de calibração dos rotâmetros utilizados para regulação da corrente de azoto.

3.1.1.1.2 HCl

Adquiriu-se HCl gasoso, comercialmente designado por tipo N26, com grau de pureza mínimo de 99.6% (máximo de 10 ppm de água), fornecido em garrafas de 5 kg à pressão de 47 bar. Na Figura 3.2 apresenta-se um diagrama do sistema de alimentação e regulação da corrente gasosa de HCl.

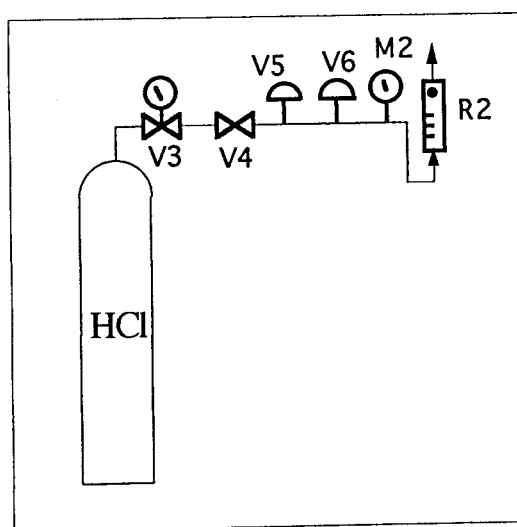


Figura 3.2 - Sistema de alimentação e regulação da corrente gasosa de HCl

À saída da garrafa de gás existe um manoredutor em Monel com válvula de regulação (V3), seguindo-se-lhe, por razões de segurança, uma válvula on-off (V4) em PTFE. O caudal deste gás é controlado através de uma válvula de agulha (válvula V6) seguida de um micro-rotâmetro em PTFE com flutuador de rubi da marca GILMONT (R2). A pressão no rotâmetro é medida por um manómetro (M2) situado a montante deste. A válvula de agulha e o manómetro são totalmente em aço inoxidável para minimizar os possíveis danos causados pelo enorme poder corrosivo do HCl. Uma vez que os caudais pretendidos para esta corrente gasosa são muito pequenos (da ordem dos $3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{N.s}^{-1}$) verificou-se que para conseguir estabilidade era necessário provocar uma grande perda de carga na válvula V6, o que a tornaria demasiado sensível a pequenas alterações. Instalou-se então uma outra

válvula de regulação em PTFE (válvula V5) situada a montante de V6, ficando assim dividida a perda de carga por estas duas válvulas.

A junção das duas correntes gasosas é feita simplesmente através de um adaptador em "T". Para ambos os ramais existe uma válvula anti-retorno a montante da junção. Todo o material (tubos, adaptadores e válvulas) a jusante é em PTFE, tendo os tubos 4×10^{-3} m de diâmetro interno. Para evitar a condensação do vapor de água no caso de o gás estar humidificado a junção das duas correntes gasosas é feita já no interior do forno controlador de temperatura (ver 3.1.1.3).

3.1.1.2 Sistema de humidificação

Este sistema é constituído por uma coluna de humidificação com 0.38 m de altura por 0.05 m de diâmetro onde a corrente gasosa de N_2 é borbulhada em água destilada (ver Figura 3.3). À saída da coluna de humidificação a temperatura e a humidade relativa do gás são medidas através de um higrómetro ROTRONIC. Estas duas peças de equipamento estão mergulhadas num banho de água termostaticado e agitado, sendo portanto possível controlar a humidade que se pretende atingir através da regulação da temperatura deste banho. A sonda do higrómetro está inserida numa caixa em acrílico que a mantém isolada da água do banho.

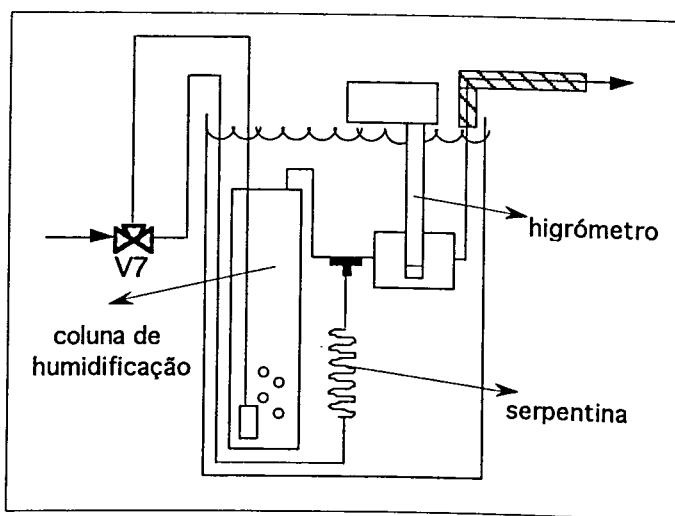


Figura 3.3 - Sistema de humidificação da corrente de azoto

Está também previsto um 'by-pass' ao sistema de humidificação através da regulação de uma válvula de três vias (válvula V7), que ou dirige a corrente gasosa para a coluna de humidificação ou a desvia para uma serpentina formada por cerca de 3 m de tubo submerso no banho termostatizado.

Nas experiências em que se pretende humidificar o gás é conveniente fazer o pré-aquecimento da tubagem a jusante do sistema de humidificação fazendo passar o gás pela serpentina submersa no banho durante alguns minutos. Toda a tubagem e válvulas a jusante deste sistema de humidificação estão revestidos com um isolamento térmico flexível de espuma elastomérica Armaflex (Armstrong). Deste modo tenta-se evitar a condensação do vapor de água, já que este fenómeno poderia provocar uma alteração não controlável do teor de humidade do gás. Para além disso a água eventualmente condensada poderia absorver o HCl gasoso após a junção das duas correntes, o que poderia constituir uma importante fonte de erro. Não é de esperar que a junção das duas correntes provoque um arrefecimento do gás aquecido no banho termostatizado uma vez que o caudal de HCl não ultrapassa 0.5% do caudal total.

3.1.1.3 Sistema de controlo da temperatura

Quer o reactor tubular quer o reactor ciclone estão colocados no interior de um forno isolado termicamente no exterior através de um revestimento Reinz - AFM 37. Este sistema foi adaptado de um antigo forno de cromatografia PERKIN-ELMER, Modelo F11, e dispõe de um controlo de temperatura extremamente preciso. Os gases entram no forno, é feita a junção das duas correntes gasosas, passando depois a mistura gasosa por uma serpentina de cerca de 8 metros de tubo, que tem por objectivo aquecer o gás até à temperatura desejada e homogeneizar o mais possível a sua composição. Através de um termopar K mediu-se em contínuo a temperatura no interior do forno. Na Figura 3.4 apresenta-se um diagrama deste equipamento. Realizaram-se algumas experiências preliminares medindo simultaneamente a temperatura no interior do forno e no interior do reactor tubular no decorrer da reacção. Para evitar o contacto do HCl presente no interior do reactor com o termopar este foi inserido num dedo de luva de aço inox revestido por uma camada de PTFE. Não se registaram diferenças entre as duas leituras do termopar, e consequentemente concluiu-se

que seria suficiente a leitura da temperatura no interior do forno. Não se registaram igualmente diferenças na temperatura no interior do reactor à medida que a reacção ocorre.

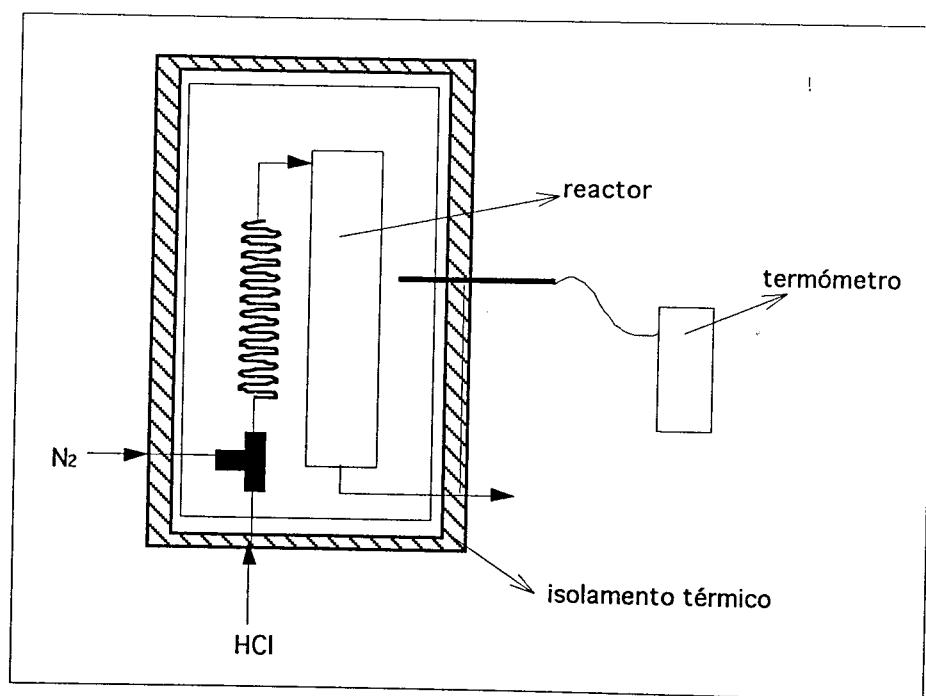


Figura 3.4 - Sistema de controlo da temperatura

3.1.1.4 Sistema de detecção do HCl à saída

A concentração de HCl à saída do reactor é determinada fazendo passar o gás num frasco lavador de gases onde está situado um eléctrodo METROHM que mede em contínuo o pH da solução. Para isso ser possível construiu-se um absorvedor em vidro (com cerca de 400 ml de capacidade) com um compartimento lateral isento de bolhas onde está submerso o eléctrodo (ver Figura 3.5). Há uma recirculação rápida do líquido provocada pela diferença de densidades das soluções presentes nos dois compartimentos do borbulhador, permitindo uma homogeneização da solução no seu interior. Um sistema semelhante foi também utilizado por Weinell *et al.*, 1992.

Nas experiências realizadas com humidade no gás verificou-se que por vezes ocorria a condensação do vapor de água no tubo de vidro no interior do frasco lavador. Este fenómeno pode ser explicado devido à existência de um azeótropo de máximo para o sistema HCl/H₂O (Eggars, 1964). Foi portanto necessário, para as experiências com humidade, colocar este frasco lavador no interior de um outro banho termostaticado,

regulando a sua temperatura para cerca de 5°C acima da do banho do sistema de humificação para evitar a condensação do vapor de água.

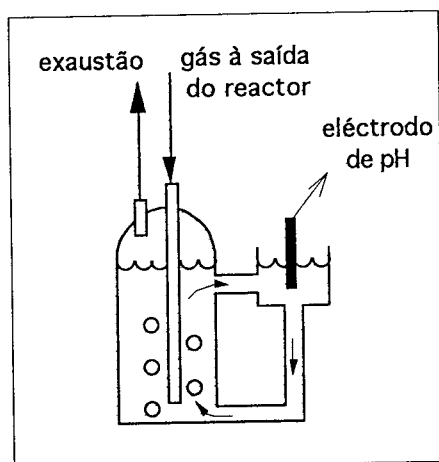


Figura 3.5 - Absorvedor de gases com câmara lateral

Durante a preparação de uma experiência, enquanto se aguarda a estabilização de caudais, pressões e temperaturas, é necessário desviar o gás do reactor. O mesmo acontece no final de cada experiência. Para isso a montante do reactor existe uma válvula de três vias (V8) que dirige opcionalmente o gás para o reactor ou para a exaustão. Como já foi referido, o HCl é um gás extremamente tóxico e como tal é conveniente removê-lo da corrente gasosa antes da exaustão impedindo-o de contaminar a atmosfera do laboratório. Para isso faz-se passar a corrente de gás num frasco lavador de gases em vidro, com cerca de 350 ml de capacidade, que contém água destilada e que retém o HCl por absorção (ver Figura 3.6).

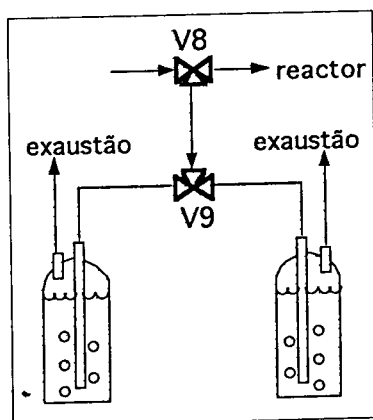


Figura 3.6 - Sistema de absorção do HCl antes da exaustão do gás

Colocaram-se dois frascos lavadores em paralelo, permitindo assim a fácil substituição destes quando a solução no seu interior se encontra saturada. Este sistema de absorção serve igualmente para determinar o caudal de HCl que está a chegar ao reactor. Para isso basta medir o pH da solução no interior do frasco lavador de gases no início e ao fim de um intervalo de tempo rigorosamente controlado (cerca de 3 a 5 minutos). Numa fase inicial este sistema serviu para calibrar o rotâmetro de HCl. Como se verificou experimentalmente que este rotâmetro não conseguia reproduzir os resultados com a fiabilidade necessária, o caudal de HCl foi sempre determinado por este método.

Foi verificada a eficiência de absorção do HCl num frasco lavador com 300 ml de água destilada. Para isso durante cerca de 20 minutos mediu-se o pH da solução de um segundo frasco lavador, colocado em série com o primeiro, enquanto se fazia borbulhar uma corrente de gás contendo HCl a um caudal de cerca de $1.27 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{N.s}^{-1}$. A quantidade de iões H^+ detectada no segundo borbulhador no final desses 20 minutos corresponde a menos de 0.1% da quantidade total alimentada ao primeiro borbulhador. Concluiu-se assim que a absorção do HCl por este sistema é praticamente completa para a gama de caudais de HCl utilizada neste trabalho.

3.1.1.5 Sistema de aquisição de dados

O eléctrodo de pH que se encontra na câmara lateral do borbulhador de gases está ligado a um transdutor de sinal, o qual está por sua vez em contacto com uma placa de aquisição de dados PC-LabCard PCL-711S. Um computador Topis HQ-286 equipado com um co-processador aritmético 287 regista o pH da solução no interior do borbulhador em função do tempo. Elaborou-se um programa em BASIC (programa PHDATA) que faz a aquisição de cerca de 350 valores de pH por segundo, calculando e registando em ficheiro o valor médio correspondente a cada segundo. Simultaneamente no écran do computador o programa vai traçando o gráfico da curva pH vs. tempo. A listagem deste programa encontra-se no Apêndice VIII.

3.1.2 Instalação experimental para determinação da cinética da reacção

Para além do equipamento descrito em 3.1.1 a peça fundamental desta instalação experimental é o reactor tubular. O reactor é um cilindro em PTFE de 0.05 m de diâmetro externo, 0.03 m de diâmetro interno e 0.30 m de altura. A cerca de 0.05 m do seu fundo existe um rebordo interior que serve de suporte ao cesto que contém as partículas sólidas. Este é formado embebendo um filtro de fibra de vidro GFA com 0.025 m de diâmetro numa suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em etanol previamente submetida a ultra-sons para desaglomerar o mais possível as partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Recorreu-se a esta técnica uma vez que assim se torna possível uma distribuição mais uniforme das partículas no interior do filtro. Este filtro é por sua vez colocado dentro de um cesto perfurado de PTFE com cerca de 0.01 m de altura, facilitando assim a sua colocação e remoção do interior do reactor.

A entrada do gás no reactor é feita lateralmente na sua parte superior (ver Figura 3.7). O gás percorre cerca de 0.25 m no reactor antes de atingir o leito de partículas, sendo em princípio essa distância suficiente para uniformizar o seu escoamento.

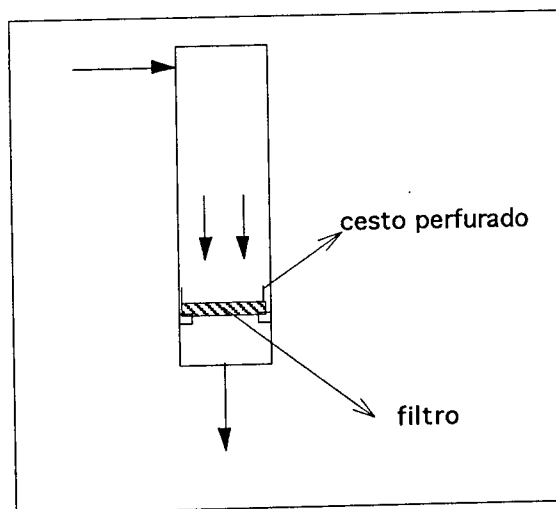


Figura 3.7 - Esquema do reactor tubular

No final de cada experiência o filtro é removido do interior do reactor e mergulhado em água destilada, dissolvendo-se assim o produto formado durante a reacção. A solução resultante é depois filtrada e analisada, determinando-se a quantidade de iões Cl^- aí presente através do método espectrofotométrico descrito em 3.2.3.

Na Figura 3.8 apresenta-se um esquema global da instalação utilizada para a determinação da cinética da reacção.

3.1.3 Instalação experimental para o estudo do reactor ciclone

Nestas experiências o gás contaminado com HCl contacta com as partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que estão a ser alimentadas em contínuo ao reactor ciclone. A eficiência de remoção do HCl atingida é calculada com base na análise do gás à saída do reactor ciclone através de um sistema semelhante ao descrito acima. As principais diferenças entre as duas instalações experimentais estão relacionadas com a alimentação em contínuo de partículas sólidas ao reactor ciclone e com algumas modificações que foi necessário introduzir devido ao facto de o caudal de gás a circular no reactor ciclone ser cerca de 10 vezes superior ao das experiências anteriores. Repare-se que este caudal total de gás Q é obtido através da junção de 2 correntes gasosas diferentes: uma fracção α_Q correspondente à corrente de gás contendo as partículas de reagente sólido, e uma fracção $(1 - \alpha_Q)$ correspondente à corrente gasosa de N_2 (com ou sem humedificação) e HCl. O caudal total de gás no reactor ciclone foi mantido em $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N.s}^{-1}$.

3.1.3.1 Reactor ciclone

O reactor utilizado nestas experiências foi um ciclone totalmente em PTFE, cujas dimensões se apresentam na Figura 3.9. Este ciclone é desmontável em três partes, facilitando assim a recolha do sólido capturado no seu interior e a sua limpeza.

A corrente do gás contaminado com HCl reúne-se com a corrente gasosa transportando as partículas sólidas imediatamente antes da entrada do reactor ciclone, prosseguindo então o contacto entre as duas no interior desta câmara reaccional. A maior parte das partículas sólidas são capturadas no ciclone, ficando retidas na base destinada para esse efeito. Verificou-se experimentalmente que a eficiência de captura das partículas no ciclone não é total devido às pequenas dimensões destas partículas. Sendo assim, o gás à saída deste reactor arrasta ainda algum sólido, que é removido fazendo passar a corrente gasosa através de um filtro GFA (Whatman) com 0.050 m de diâmetro. Este filtro está colocado num porta-filtros de PTFE.

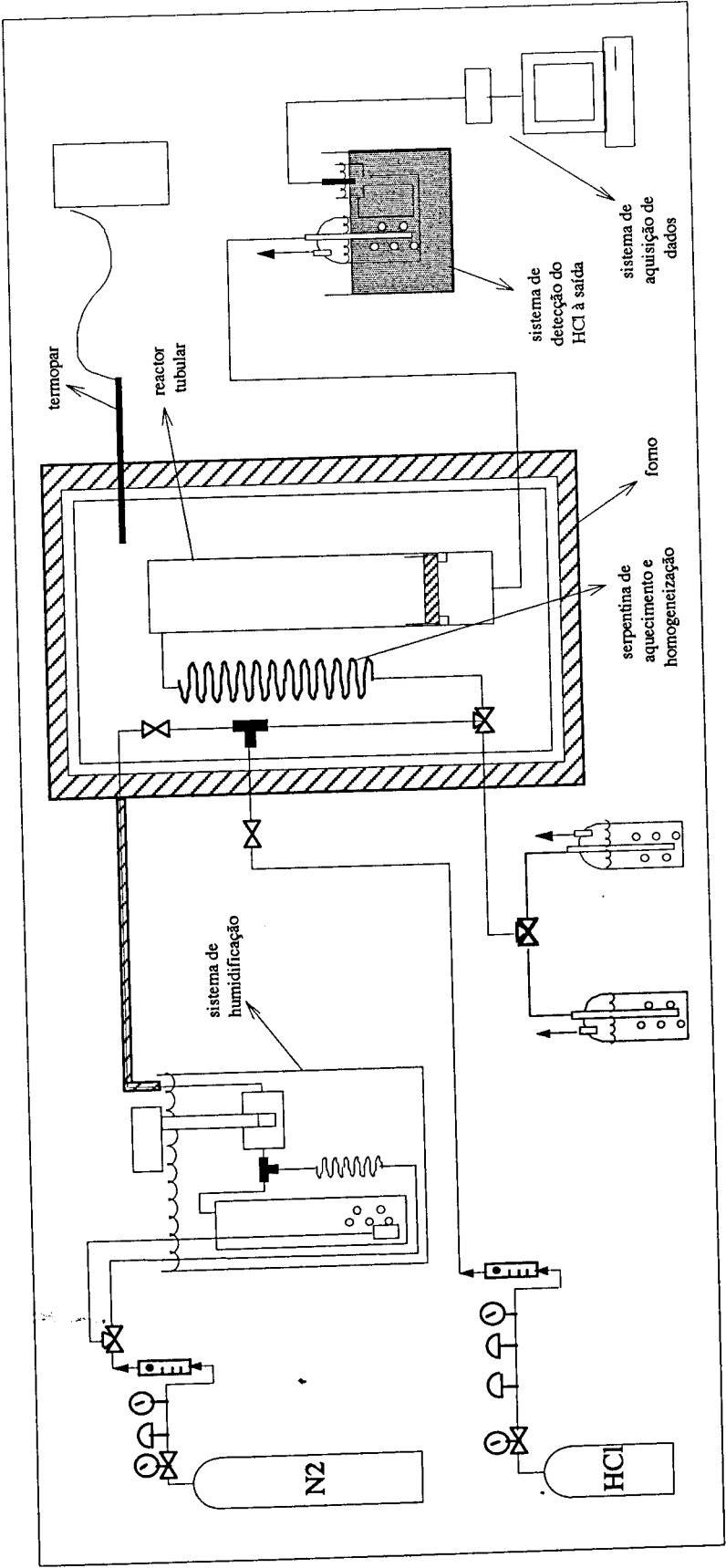


Figura 3.8 - Diagrama da instalação experimental utilizada para a determinação da cinética da reação

O filtro é rigorosamente pesado no início e final de cada experiência, após prévio condicionamento sob vácuo, obtendo-se assim a massa do sólido que escapa ao ciclone. Na Figura 3.10 apresenta-se esquematicamente esta parte da instalação experimental, que se encontra na totalidade no interior do forno.

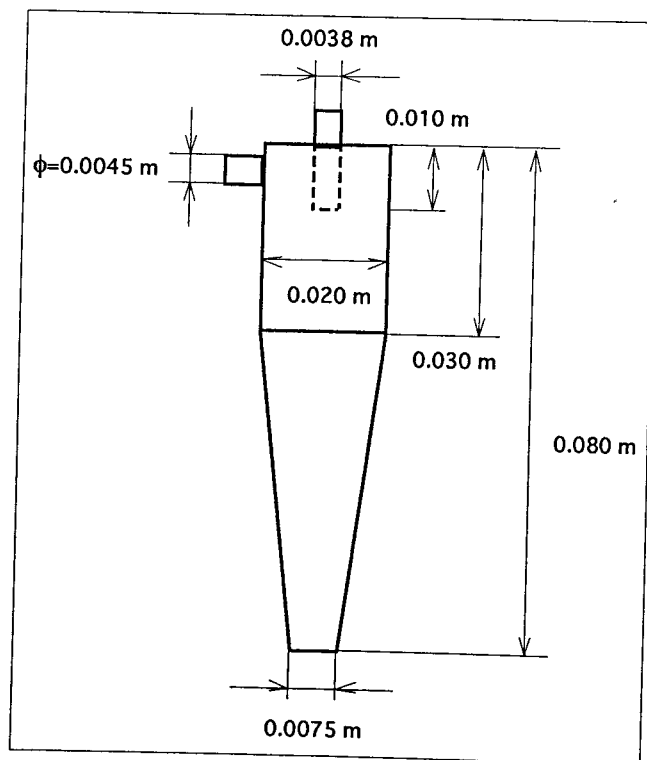


Figura 3.9 - Dimensões do reactor ciclone

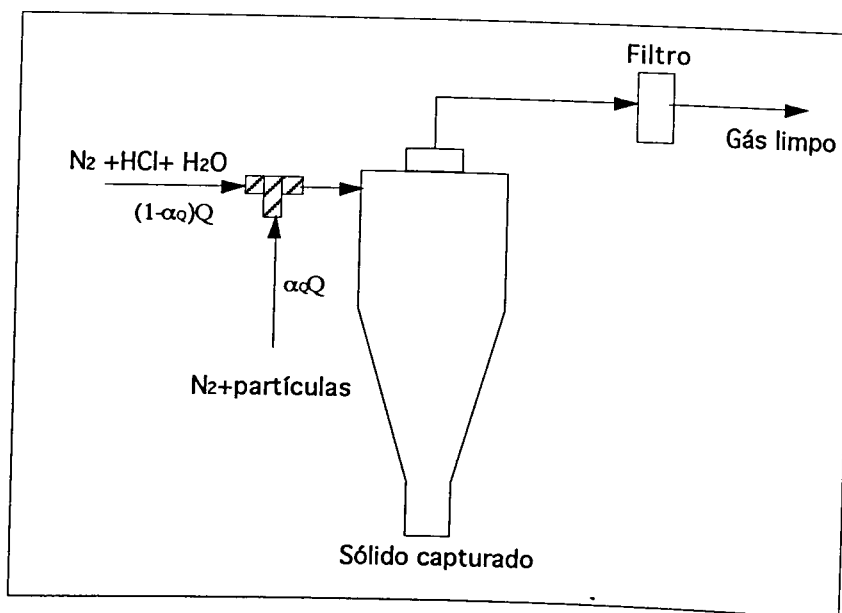


Figura 3.10 - Esquema do reactor ciclone e respectivas correntes de entrada e saída

3.1.3.2 Alimentação das partículas sólidas

A alimentação em contínuo de partículas sólidas de Ca(OH)_2 ao reaktor ciclone foi feita através de um alimentador de pó Wright MK2. Este alimentador foi escolhido devido à sua capacidade para alimentar pós facilmente aglomeráveis, como é o caso actual. Verificou-se através de uma série de experiências preliminares que um caudal do gás de arraste das partículas de $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N.s}^{-1}$ é adequado para a alimentação deste pó. O gás de arraste utilizado foi N_2 com as características já referidas anteriormente.

Na Figura 3.11 apresenta-se um esquema do alimentador de poeiras utilizado, mencionando os seus principais componentes.

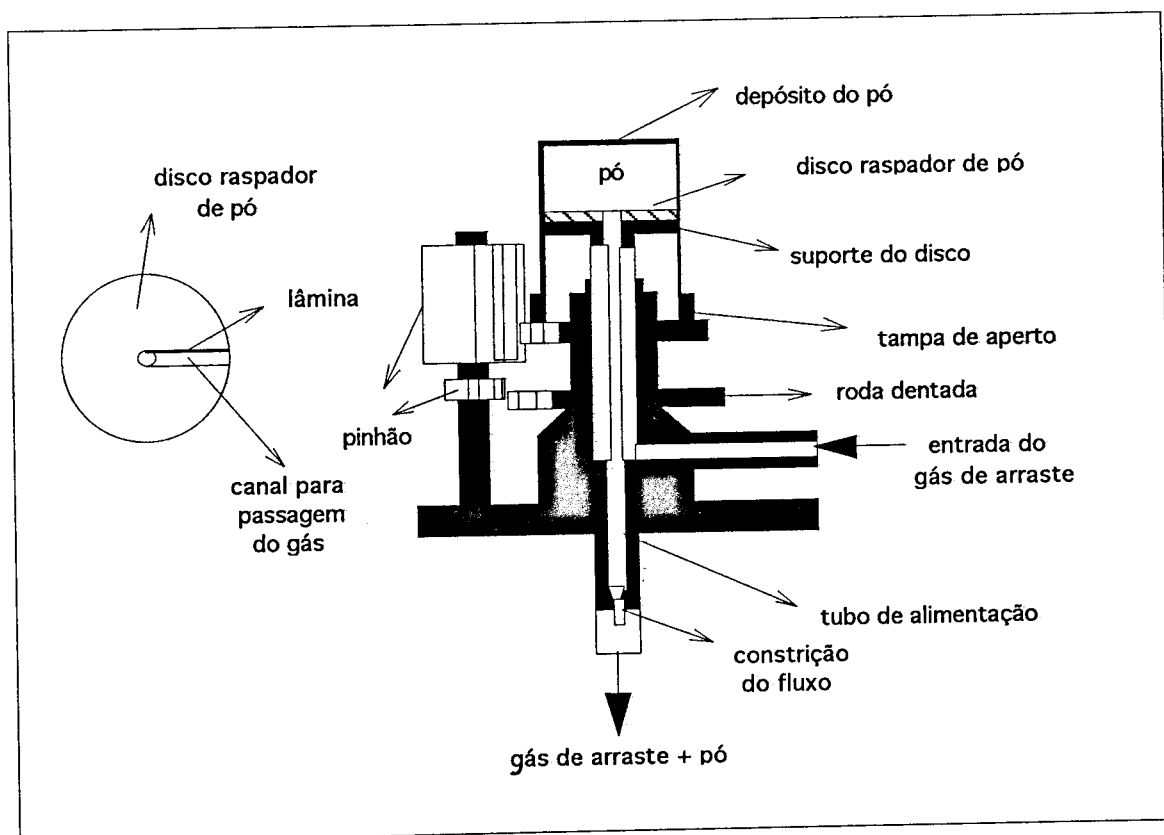


Figura 3.11 - Esquema do alimentador de poeiras Wright MK2

O princípio de funcionamento do alimentador de poeiras é relativamente simples: o pó é colocado num depósito com um volume efectivo de $4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ no qual é prensado através de uma prensa hidráulica a uma pressão da ordem dos 4300 kPa. A taxa de alimentação do pó é controlada por um motor eléctrico ao qual está acoplado um mecanismo que faz variar a velocidade de rotação do pinhão. Por sua vez esse pinhão está ligado a uma roda dentada

que transmite o movimento de rotação ao depósito do pó. O pó é deste modo raspado pela lâmina do disco raspador. O gás de arraste circula por um tubo que envolve o tubo de saída das poeiras. No final desse tubo há uma constrição do fluxo que tem como objectivo aumentar a velocidade do gás, provocando um choque entre as partículas. Através deste choque consegue-se uma quebra dos aglomerados e uma melhor dispersão das partículas. Verificou-se que ao fim de algumas utilizações o alimentador apresentava fugas do gás de arraste. Atendendo às dificuldades técnicas para resolver este problema, optou-se por fechar o alimentador numa caixa de acrílico perfeitamente estanque. Esta caixa possui uma tampa aparafusada que permite um acesso fácil ao alimentador e possui um manómetro que mede a pressão no seu interior. À medida que o gás escapa do alimentador pressuriza a caixa até igualar a pressão da alimentação (2 bar). Uma vez atingida esta pressão o alimentador deixa de perder gás, conseguindo-se assim normalizar o seu funcionamento. Por razões de segurança a caixa está ligada a uma válvula de escape que permite escoar rapidamente o gás do seu interior. Apesar das suas características especiais para pós aglomeráveis, encontra-se ainda uma quantidade apreciável de aglomerados de partículas a jusante do alimentador. Utilizou-se então um ciclone desaglomerador para remover os aglomerados mais grosseiros antes da alimentação do pó ao reactor ciclone. O ciclone desaglomerador é do tipo Stairmand HE com diâmetro de 0.70 m. Experiências anteriores (Salcedo e Fonseca, 1996) mostram que efectivamente este ciclone consegue capturar a maior parte dos aglomerados de partículas. Pela parte superior do ciclone desaglomerador sai então a corrente gasosa contendo as partículas sólidas a serem alimentadas ao reactor.

O gás condutor das partículas sólidas alimentado ao reactor ciclone constitui apenas uma fracção α_Q do caudal total de gás à saída do ciclone desaglomerador (que se mantém igual a $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N.s}^{-1}$). É então necessário dividir essa corrente gasosa em duas fracções, sendo uma delas alimentada ao reactor ciclone e a restante dirigida para a exaustão. A corrente gasosa dirigida para exaustão passa através de um filtro GFA (Whatman), com 0.050 m de diâmetro, para remoção das partículas sólidas, e o seu caudal, correspondente à fracção $(1 - \alpha_Q)$ do caudal total, é posteriormente controlado através de uma válvula de regulação seguida de um rotâmetro. É assim possível variar a quantidade de sólidos alimentada ao reactor ciclone por regulação do caudal da corrente gasosa dirigida para a exaustão.

A corrente gasosa contendo as partículas sólidas que vai ser alimentada ao reactor ciclone vai passar através de um tubo de cobre (com 0.01 m de diâmetro interno) envolvido numa fita térmica que aquece o tubo e o gás até à temperatura do forno. Deste modo quando se faz a junção das duas correntes à entrada do reactor ciclone estas encontram-se à mesma temperatura. Entre o tubo e a fita térmica colocou-se um termopar K ligado a um termómetro e a um regulador de temperatura.

Na Figura 3.12 apresenta-se um diagrama correspondente ao sistema de alimentação de sólidos que se acabou de descrever.

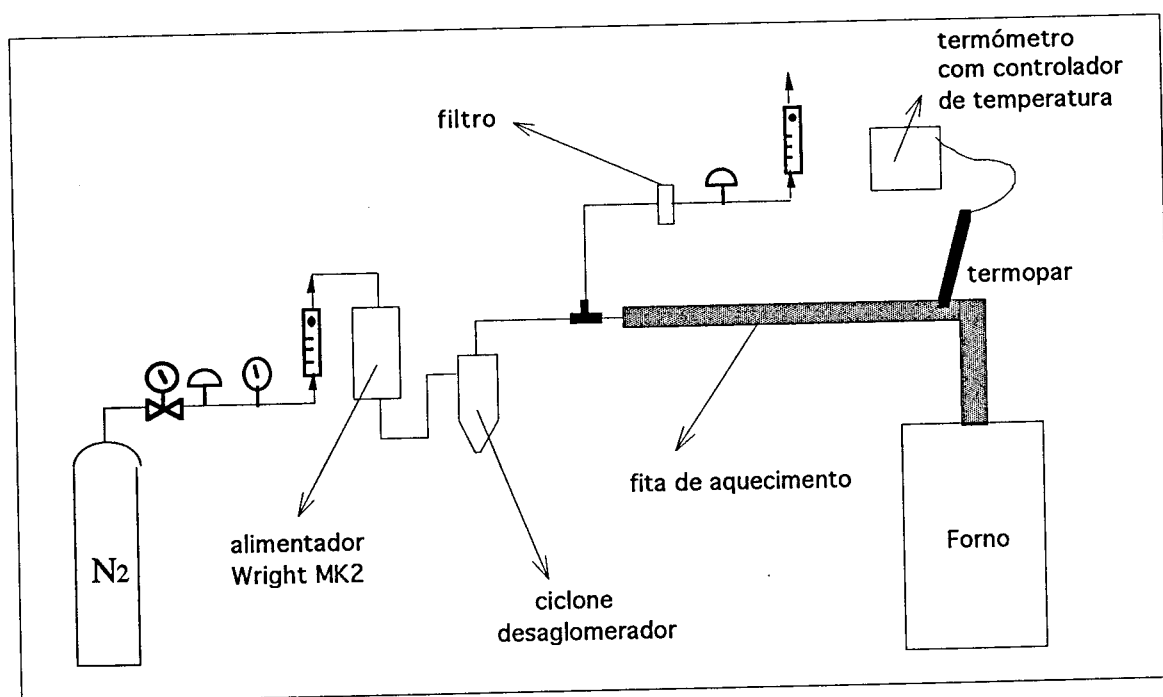


Figura 3.12 - Esquema da instalação correspondente à alimentação de partículas sólidas

3.1.3.3 Sistema de detecção do HCl à saída do reactor ciclone

Como já foi referido, à saída do reactor ciclone o gás passa através de um filtro GFA com o objectivo de eliminar as partículas sólidas que não foram capturadas no ciclone. Para se determinar a eficiência de remoção do HCl atingida no reactor ciclone é necessário quantificar o HCl presente no gás à saída. O caudal deste gás é de $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N.s}^{-1}$, valor demasiado elevado para permitir assegurar total absorção do ácido quando o gás é borbulhado no frasco lavador de gases com campânula lateral descrito em 3.1.1.4. Foi por isso necessário dividir esta corrente gasosa em duas fracções, sendo apenas uma delas

dirigida ao frasco lavador de gases. A quantidade de HCl que escapa ao reactor ciclone é então medida fazendo borbulhar uma fracção α_{valv} do caudal total do gás de saída no frasco lavador de gases com câmara lateral, na qual está mergulhado um eléctrodo que faz a medição em contínuo do pH da solução, enviando os resultados para o sistema de aquisição de dados. Na Figura 3.13 apresenta-se um esquema do sistema de detecção do HCl à saída do reactor ciclone.

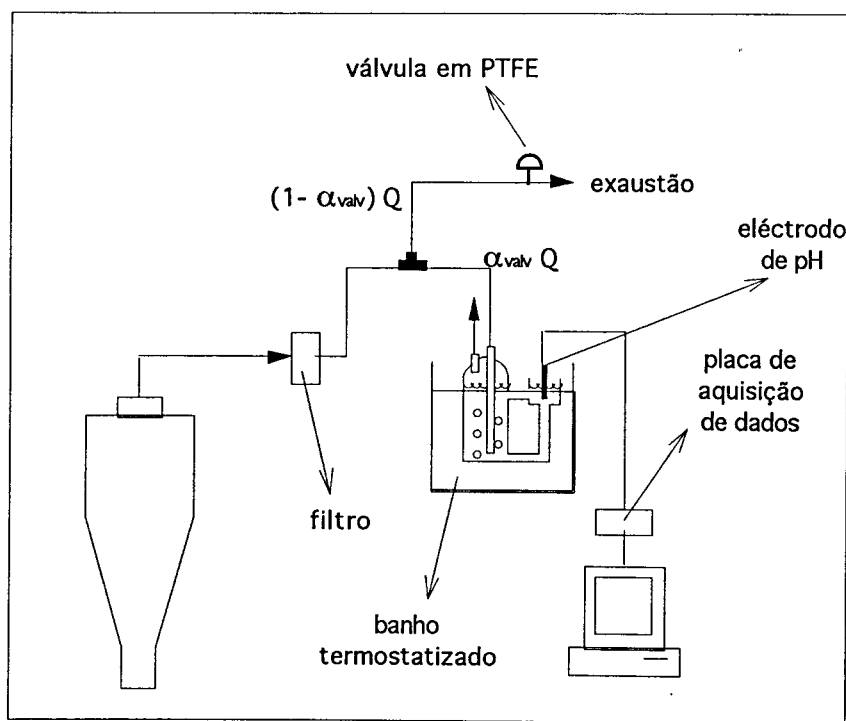


Figura 3.13 - Sistema de detecção do HCl na corrente gasosa à saída do reactor ciclone

A fracção α_{valv} foi regulada através de uma válvula em PTFE, mas devido às características deste material esta válvula não apresenta a fiabilidade necessária na reprodução das condições, tendo-se por isso procedido à determinação experimental do valor de α_{valv} em cada experiência. É possível medir o caudal de HCl que chega ao frasco lavador de gases na ausência de reacção fazendo o controlo do pH da solução durante um intervalo de tempo rigorosamente medido. A fracção α_{valv} é obtida fazendo a razão entre o caudal de HCl à entrada do lavador de gases e o caudal deste gás à entrada do reactor ciclone, previamente determinado conforme descrito em 3.1.1.4.

No final de cada experiência o sólido capturado no reactor ciclone é retirado, dissolvendo-se em água destilada. A solução resultante é depois filtrada e analisada, determinando-se a quantidade de iões Cl^- aí presente através do método espectrofotométrico a descrever em 3.2.3. O mesmo procedimento é utilizado para o sólido capturado no filtro à saída do ciclone.

Na Figura 3.14 apresenta-se um esquema global da instalação utilizada nas experiências com o reactor ciclone.

3.2 Procedimento Experimental

Em seguida faz-se uma descrição resumida do procedimento utilizado para a realização das experiências no reactor tubular e no reactor ciclone.

3.2.1 Experiências para determinação da cinética da reacção

Em primeiro lugar é feita a preparação dos cestos com os filtros e o Ca(OH)_2 , com uma antecedência de 24 a 48 horas. Para isso introduz-se um filtro GFA de 0.025 m de diâmetro em cada cesto. Depois estes são colocados na estufa a 105 °C durante cerca de uma hora e posteriormente removidos para um exsicador onde devem permanecer sob vácuo durante um período mínimo de 8 horas. Os cestos são então cuidadosamente pesados numa balança analítica com precisão de ± 0.1 mg. A suspensão de Ca(OH)_2 em etanol prepara-se com cerca de 10 g deste composto para 50 ml de etanol. Esta suspensão deverá ser submetida a um banho com ultra-sons durante cerca de 15 minutos, embebendo-se depois cada filtro com umas gotas dessa suspensão. Os cestos voltam à estufa a 105 °C e ao exsicador sob vácuo pelos períodos de tempo já referidos, sendo depois pesados na mesma balança. A massa de Ca(OH)_2 presente em cada filtro foi mantida próxima dos 20 mg. No começo de cada experiência propriamente dita ligam-se o forno e os banhos termostáticos, regulando-os para as temperaturas desejadas. Regula-se então a corrente gasosa de N_2 para o caudal e pressão pretendidos, devendo nesta altura o by-pass ao sistema de humificação estar activado. Quando se atingir o caudal e a estabilidade pretendidos pode-se iniciar a humificação do gás dirigindo-o para a coluna. Essa coluna deverá conter cerca de 0.25 m

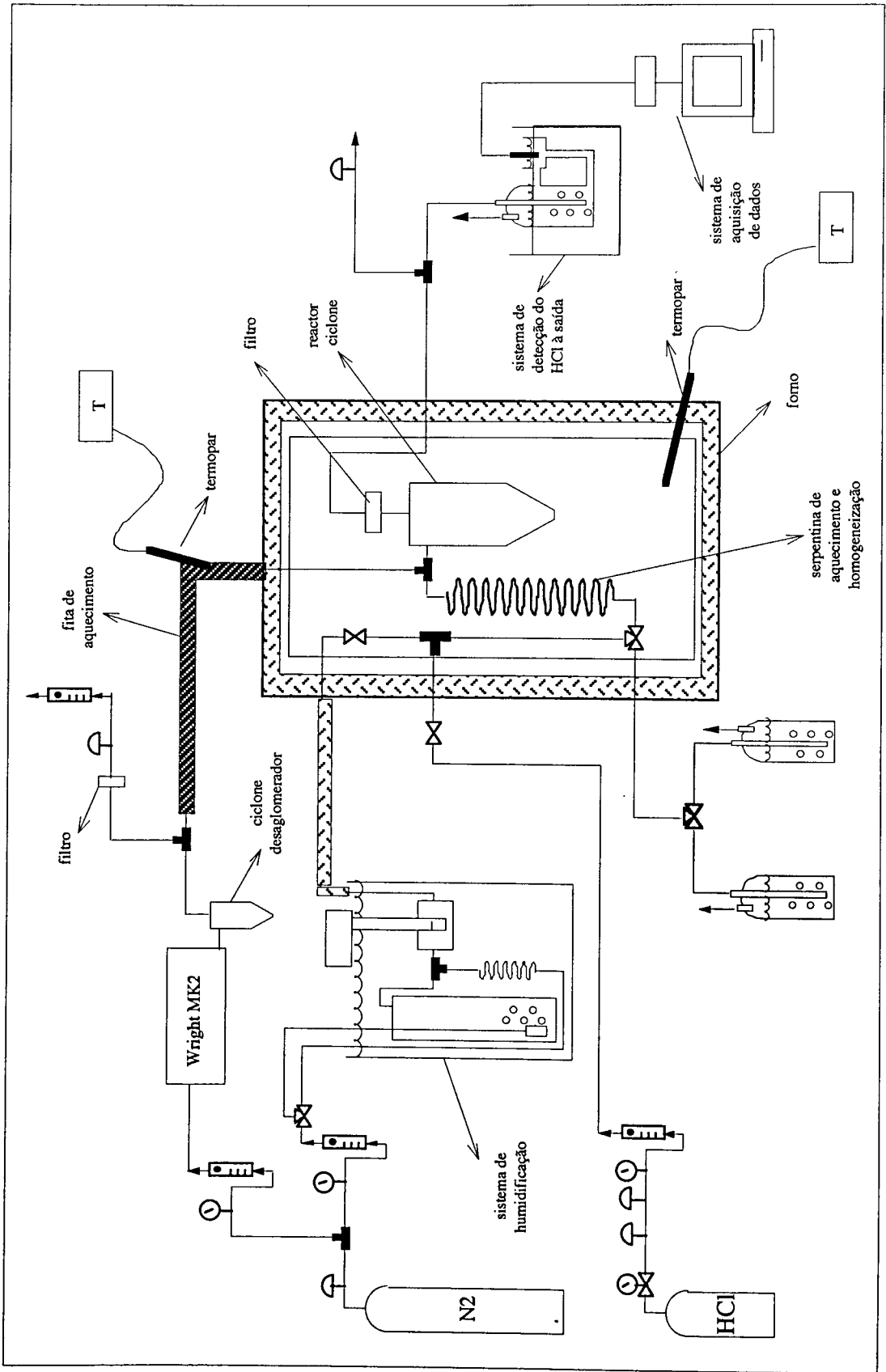


Figura 3.14 - Diagrama da instalação experimental utilizada para o estudo do reator ciclone

de altura de água destilada. É então necessário aguardar que a leitura de humidade no higrómetro estabilize. Como é evidente estes dois últimos passos não serão realizados nas experiências onde se pretenda gás seco.

Antes de ligar a garrafa de HCl deve-se assegurar que o escoamento não está dirigido ao reactor. Ajusta-se a pressão e o caudal pretendidos para a corrente de HCl através da regulação simultânea da válvula do manoredutor e da válvula de agulha; esta operação deve ser feita com muito cuidado uma vez que este sistema é muito sensível devido aos caudais pretendidos serem muito baixos; depois de conseguida a regulação que se pretende deve-se esperar cerca de 10 minutos para verificar a estabilidade do caudal e pressão.

Faz-se então a preparação do sistema de detecção do HCl: enche-se um borbulhador de câmara lateral com 320 ml de água destilada medidos com a ajuda de um balão de 250 ml, outro de 50 ml e uma pipeta volumétrica de 20 ml; coloca-se o eléctrodo (que deverá ter sido previamente calibrado) de modo a ficar imerso na solução da campânula lateral o mais profundamente possível sem tocar no vidro.

Pode-se então colocar o cesto contendo as partículas de Ca(OH)_2 no reactor. Para isso desaperda-se a tampa superior do reactor e coloca-se cuidadosamente o cesto com a ajuda de um arame; tapa-se novamente apertando bem a tampa de modo a garantir a não existência de fugas. A colocação do cesto no interior do reactor deverá ser feita imediatamente antes do início da experiência.

Dá-se início à aquisição de dados no computador e simultaneamente dirige-se a corrente gasosa para o reactor. Uma vez atingido o tempo máximo previsto, interrompe-se em simultâneo a aquisição de dados e a alimentação de gás ao reactor. O cesto é então retirado e é transferido para um copo com cerca de 20 ml de água destilada, sendo então retirado o filtro do seu interior. O copo é então tapado com parafilme, etiquetado e guardado até à análise da solução pelo método espectrofotométrico (ver 3.2.3).

Por último, é necessário proceder à limpeza de todo o sistema depois de fechar a garrafa de HCl. Para esse efeito deixa-se passar a corrente gasosa só com N_2 durante pelo menos 30 minutos. Através do controlo do pH da solução no frasco lavador de gases facilmente se verifica quando todo o HCl foi removido do sistema.

3.2.2 Experiências com o reactor ciclone

É necessário antecipadamente fazer a preparação do filtro a ser colocado à saída do reactor ciclone. Para isso seca-se o filtro na estufa a 105 °C durante cerca de 1 hora, permanecendo depois num exsicador sob vácuo durante pelo menos 8 horas. Ao fim deste tempo o filtro é pesado numa balança analítica e colocado no respectivo porta-filtros.

Para realizar uma experiência começa-se por ligar o forno e os banhos termostáticos, e regular a corrente gasosa de N_2 para o caudal e pressão pretendidos, quer para o ramal de alimentação do gás contaminado quer para o ramal de alimentação de sólidos. Inicia-se então a humificação do gás dirigindo-o para a coluna de humificação. Note-se que apenas é humidificado o N_2 do ramal de alimentação do HCl. Aguarda-se estabilidade na leitura de humidade no higrómetro. Liga-se a fita de aquecimento da tubagem da alimentação de sólidos e regula-se o controlador de temperatura para o valor desejado.

Os passos seguintes são a regulação da corrente gasosa de HCl para o caudal e pressão pretendidos e a preparação do sistema de detecção de HCl, utilizando os procedimentos já descritos na secção anterior. Uma vez atingida a estabilidade na corrente de alimentação de HCl, o caudal deste gás é medido a montante do reactor ciclone (ver 3.1.1.4). Faz-se então passar esta corrente (contendo N_2 , HCl e H_2O) pelo reactor ciclone, iniciando-se em simultâneo a aquisição de dados. O gás borbulha no frasco lavador de gases com um caudal correspondente a $\alpha_{valv}Q$, uma vez que parte deste caudal é desviado para exaustão à saída do reactor ciclone. Como ainda não está qualquer sólido presente no reactor, o caudal molar de HCl à saída do ciclone é igual ao caudal à entrada, F_{Ae} , sendo por essa razão o caudal detectado no frasco lavador de gases correspondente a $\alpha_{valv}F_{Ae}$. Utiliza-se este procedimento para determinar o valor de α_{valv} .

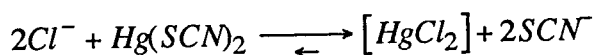
Decorridos cerca de 3 a 5 minutos desde o início da alimentação do gás contaminado ao reactor ciclone liga-se o alimentador de partículas, dando assim início à alimentação de reagente sólido. A experiência prolonga-se até se atingir o tempo máximo previsto, ao fim do qual se interrompe a aquisição de dados e a alimentação de sólidos e de gás contaminado ao reactor. O reactor ciclone é então desmontado, recolhendo-se o sólido presente no seu interior para um copo com água destilada. Recolhe-se também separadamente algum sólido

presente na tubagem imediatamente a montante do ciclone para determinar a extensão da reacção eventualmente ocorrida antes do reactor propriamente dito. O filtro à saída do ciclone é recolhido, seco, exsicado e pesado segundo o procedimento usual, sendo depois colocado em água destilada para dissolver o sólido aí retido. As três soluções aquosas assim obtidas são depois filtradas e analisadas quanto ao seu conteúdo em iões Cl^- por espectrofotometria de acordo com o método descrito em 3.2.3.

Faz-se finalmente a limpeza da instalação, de acordo com o procedimento já descrito anteriormente.

3.2.3 Determinação da concentração de cloretos por espectrofotometria

O método utilizado para quantificar os iões Cl^- em solução encontra-se descrito por Florence e Farrar (1971) e é indicado para analisar soluções contendo iões cloreto em concentrações muito pequenas (da ordem das partes por milhão). Este método consiste em fazer reagir o cloreto com excesso de tiocianato de mercúrio (II) em presença de nitrato de ferro (III). Dá-se então a formação de um complexo iónico entre os iões Cl^- e Hg^{2+} , com libertação dos iões tiocianato. Estes reagem então com os iões Fe^{3+} originando um complexo de ferro (III) de cor vermelha. As equações que traduzem as reacções químicas envolvidas no processo são:



Através de espectrofotometria mede-se a absorvância da solução resultante a um comprimento de onda de 460 nm, a qual se relaciona com a concentração de iões cloretos através de uma curva de calibração previamente traçada. Esta curva de calibração encontra-se no Apêndice II.

É necessário proceder previamente à preparação das soluções dos reagentes envolvidos. Estas são uma solução de tiocianato de mercúrio (II) saturada em etanol a 95% e uma solução de nitrato de ferro (III) que se obtém dissolvendo 15.1 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 55 ml de ácido perclórico a 60%, diluindo-se a solução resultante a 100 ml com água destilada.

O procedimento utilizado para traçar a curva de calibração é o seguinte: prepara-se uma solução padrão de NaCl com concentração $5.0 \cdot 10^{-4}$ M. Para 5 balões volumétricos de 25 ml medem-se com pipeta volumétrica 2.0 ml da solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e 2.0 ml da solução de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. Adicionam-se então a cada balão 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 e 20.0 ml da solução de NaCl medidos em pipeta volumétrica, enchendo depois os balões até à marca com água destilada. Prepara-se um branco nas mesmas condições substituindo a solução de NaCl por igual volume de água destilada. A absorvância da solução resultante a 460 nm deve ser medida contra o branco cerca de 5 minutos após a sua preparação. A absorvância da solução correspondente ao balão volumétrico ao qual foram adicionados 20.0 ml da solução padrão de NaCl corresponde à concentração de $5.0 \cdot 10^{-4}$ M de iões cloreto.

A análise das soluções cuja concentração em Cl^- se pretende determinar é feita exactamente do mesmo modo: pipetam-se 2.0 ml da solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e 2.0 ml da solução de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ para um balão volumétrico de 25 ml. Adicionam-se 20.0 ml da solução a analisar e dilui-se em água destilada até perfazer o volume de 25.0 ml. Mede-se a absorvância da solução resultante a 460 nm contra um branco, após decorridos 5 minutos. Através da curva de calibração determina-se a concentração em iões cloreto da solução problema.

Todas as medições de absorvância foram efectuadas num espectrofotómetro de feixe simples Spectronic 20D utilizando células de vidro com 0.01 m de trajecto óptico.

3.3 Caracterização da Dinâmica do Sistema de Detecção de HCl

Verificou-se experimentalmente que a resposta do sistema de detecção de HCl à saída do reactor, constituído pelo frasco lavador de gases e eléctrodo de pH, não é imediata nem linear com o tempo. Foi então necessário caracterizar experimentalmente a dinâmica da resposta desse sistema de modo a, através do tratamento de dados adequado, transformar essa resposta em valores da concentração de H^+ na solução do frasco lavador de gases correspondentes ao tempo real. O método utilizado para essa caracterização e os resultados obtidos apresentam-se em seguida.

Na Figura 3.15 apresenta-se um diagrama de blocos do sistema que se pretende caracterizar, com as respectivas variáveis de entrada e saída.

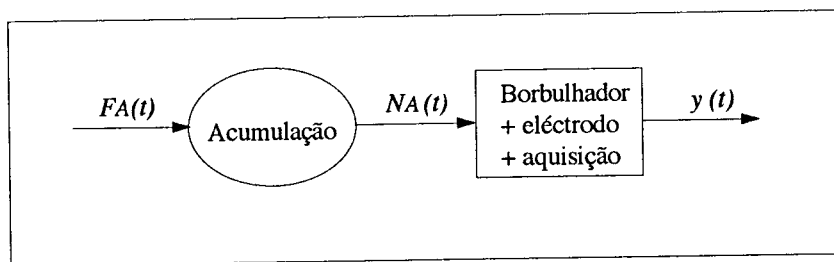


Figura 3.15 - Diagrama de blocos do sistema de detecção de HCl

À entrada deste sistema, que corresponde à saída do reactor, tem-se uma corrente gasosa com caudal total Q e com um caudal molar de HCl variável com o tempo, que se designará por $F_A(t)$. Faz-se borbulhar este gás no frasco lavador de gases, sendo todo o HCl transferido da fase gasosa para a fase líquida, havendo portanto uma acumulação de HCl na solução do borbulhador. Uma vez que essa transferência é completa (ver 3.1.1.4) o número de moles de HCl presente na solução do borbulhador em cada instante de tempo t , designado por $N_A(t)$, pode-se relacionar com o caudal molar de gás $F_A(t)$ à saída do reactor através da seguinte equação:

$$N_A(t) = \int_0^t F_A(t) dt \quad (3.1)$$

O pH da solução no interior do borbulhador é medido pelo eléctrodo, que está ligado ao sistema de aquisição de dados e regista a quantidade de HCl que o eléctrodo detecta no borbulhador em função do tempo, que se designará por $y(t)$.

Note-se que as variáveis designadas por $N_A(t)$ e $y(t)$ representam variáveis desvio uma vez que inicialmente a concentração dos iões H^+ na solução do borbulhador não é nula.

Para uma correcta interpretação dos resultados experimentais obtidos é fundamental conhecer a relação entre $F_A(t)$ e $y(t)$. Para isso estudou-se a resposta deste sistema para o caso mais simples, que corresponde a um caudal molar de HCl à entrada constante no tempo, ou seja $F_A(t) = M$. Realizaram-se então algumas experiências introduzindo uma variação em degrau no caudal de HCl à entrada do sistema. Nas experiências realizadas,

nove no total, variou-se o caudal de gás Q entre $2.4 \cdot 10^{-5}$ e $5.1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{N.s}^{-1}$ e a concentração de HCl no gás entre 1000 e 2500 ppm, procurando assim determinar a influência destes parâmetros nos resultados obtidos. Verificou-se genericamente que o gráfico dos valores experimentais de $y(t)$ em função do tempo apresenta uma zona de transição inicial, aproximando-se ao fim de algum tempo de uma recta com declive igual a M . Um exemplo da curva experimental obtida nestas experiências apresenta-se na Figura 3.16. Analisando essa figura conclui-se que a resposta deste sistema de detecção de HCl (borbulhador/eléctrodo) é típica de um sistema de 1ª ordem com atraso, caracterizado por uma constante de tempo τ e por um atraso θ_{BE} (Seborg *et al.*, 1989). Este sistema apresenta um ganho unitário uma vez que não há qualquer ampliação ou redução do sinal.

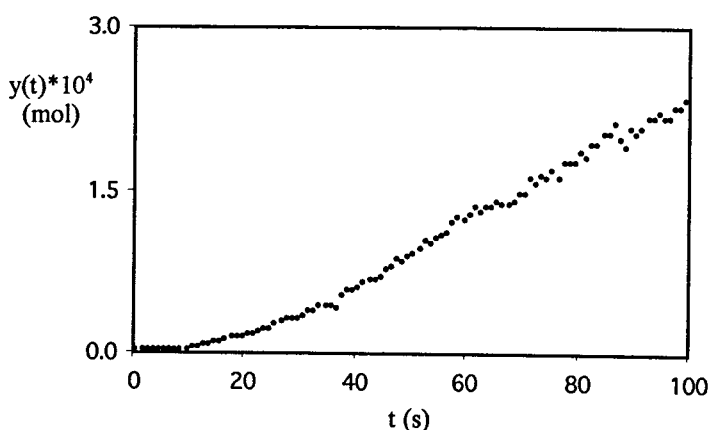


Figura 3.16 - Exemplo de uma curva experimental obtida pelo sistema de aquisição de dados numa experiência realizada com caudal constante de HCl ($M=2.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$, $T=130^\circ \text{C}$, $Q=2.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{N.s}^{-1}$)

Para determinar os valores de τ e θ_{BE} simulou-se matematicamente a resposta do modelo (sistema de 1ª ordem com atraso) a um degrau no caudal molar de HCl à entrada do sistema. A comparação entre os resultados simulados e os obtidos experimentalmente permite estimar os parâmetros deste modelo, τ e θ_{BE} . As equações relevantes são descritas em seguida.

Sendo então o sistema em estudo caracterizado por uma dinâmica de 1ª ordem, as transformadas de Laplace do sinal de entrada e saída do sistema (respectivamente $N_A(s)$ e $Y(s)$) estão relacionadas através da seguinte equação:

$$\frac{Y(s)}{N_A(s)} = \frac{1}{\tau s + 1} \quad (3.2)$$

A relação entre $F_A(t)$ e $N_A(t)$ descreve-se através da equação (3.1), e aplicando transformadas de Laplace a essa equação obtém-se:

$$N_A(s) = \frac{F_A(s)}{s} \quad (3.3)$$

Combinando as duas equações anteriores fica-se com uma relação entre a saída do reactor e a resposta do eléctrodo no domínio de Laplace:

$$\frac{Y(s)}{F_A(s)} = \frac{1}{s(\tau s + 1)} \quad (3.4)$$

Para o caso em que caudal molar de HCl à saída do reactor é constante

$$F_A(t) = M \quad (3.5)$$

obtém-se no domínio de Laplace:

$$F_A(s) = \frac{M}{s} \quad (3.6)$$

e

$$Y(s) = \frac{M}{s^2(1 + \tau s)} \quad (3.7)$$

podendo esta equação ser escrita na forma

$$Y(s) = \frac{M \cdot \tau^2}{1 + \tau s} + \frac{M}{s^2} - \frac{M \cdot \tau}{s} \quad (3.8)$$

Passa-se agora à inversão das transformadas de Laplace, voltando ao domínio do tempo t :

$$\hat{y}(t) = M \cdot t - M \cdot \tau * [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (3.9)$$

em que $\hat{y}(t)$ representa a resposta do modelo.

Como o sistema é caracterizado por um atraso θ_{BE} , a resposta prevista pelo modelo sofrerá uma translação no tempo de θ_{BE} unidades relativamente às condições da entrada, sendo assim definida como:

$$\hat{y}(t) = \begin{cases} 0, & t < \theta_{BE} \\ M^*(t - \theta_{BE}) - M^* \tau^* \{1 - \exp[-(t - \theta_{BE})/\tau]\}, & t \geq \theta_{BE} \end{cases} \quad (3.10)$$

Os valores dos parâmetros τ e θ_{BE} podem ser estimados como os que melhor ajustam as curvas experimentais. Para isso fez-se uma optimização a 3 parâmetros (M , τ e θ_{BE}) para minimizar o somatório do quadrado dos resíduos entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo. A função objectivo define-se então através de:

$$F_{obj} = \sum (\hat{y} - y)^2 \quad (3.11)$$

Utilizou-se o algoritmo de procura aleatória MSGA (Salcedo *et al.*, 1990; Salcedo, 1992). Os valores simulados pelo modelo não são agora a variável desvio $\hat{y}(t)$ mas sim $\hat{y}^*(t) = \hat{y}(t) + y(\theta_{BE})$, em que $y(\theta_{BE})$ é o valor experimental da resposta do eléctrodo para $t = \theta_{BE}$.

Para as optimizações utilizaram-se apenas os primeiros 250 pontos experimentais porque se verificou que:

- para a mesma experiência os valores de M obtidos variavam significativamente com o nº de pontos considerados, n , quando este era inferior a 200, mantendo-se aproximadamente constante a partir deste valor.
- fixando o valor de M como aquele encontrado para $n \geq 200$ os valores de τ e θ_{BE} são praticamente independentes de n .

Os resultados obtidos nestas optimizações estão resumidos na Tabela 3.1. Na Figura 3.17 apresenta-se o gráfico dos valores experimentais e do modelo obtidos para as experiências ds1 e ds4, que correspondem respectivamente ao melhor e pior valor da função objectivo obtida na optimização. Analisando essa figura pode-se verificar que o modelo testado representa bastante bem os resultados experimentais.

Tabela 3.1: Condições experimentais e resultados obtidos para as experiências de caracterização do sistema de detecção de HCl

EXP	Q (m ³ N.s ⁻¹)	M (mol.s ⁻¹)	τ (s)	θ_{BE} (s)	F_{obj} (mol) ²
ds1	2.4*10 ⁻⁵	1.33*10 ⁻⁶	14.3	12.4	6.04*10 ⁻⁹
ds2	2.8*10 ⁻⁵	2.81*10 ⁻⁶	11.7	8.7	2.50*10 ⁻⁸
ds3	2.8*10 ⁻⁵	2.89*10 ⁻⁶	8.76	10.7	2.39*10 ⁻⁸
ds4	2.8*10 ⁻⁵	2.90*10 ⁻⁶	7.92	13.7	4.46*10 ⁻⁸
ds5	2.8*10 ⁻⁵	2.97*10 ⁻⁶	5.05	11.7	3.09*10 ⁻⁸
ds6	3.0*10 ⁻⁵	1.47*10 ⁻⁶	6.70	10.1	6.11*10 ⁻⁹
ds7	3.0*10 ⁻⁵	1.70*10 ⁻⁶	14.1	13.1	1.21*10 ⁻⁸
ds8	3.0*10 ⁻⁵	3.02*10 ⁻⁶	6.33	11.8	3.94*10 ⁻⁸
ds9	5.1*10 ⁻⁵	3.55*10 ⁻⁶	12.7	11.1	3.02*10 ⁻⁸

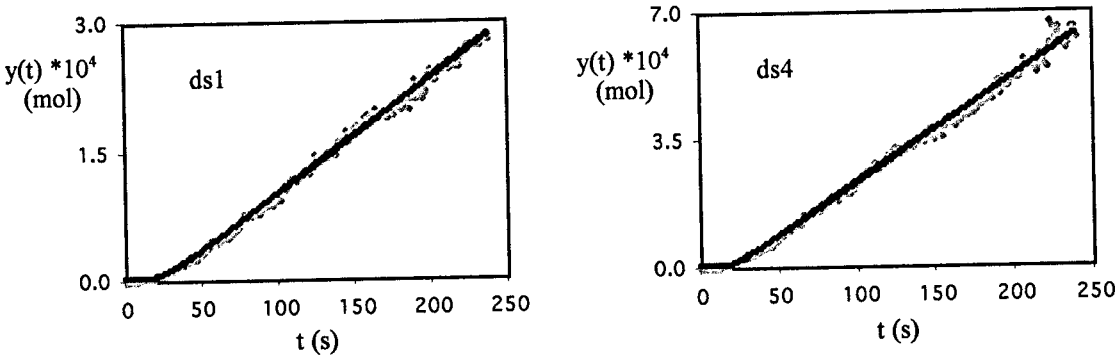


Figura 3.17 - Comparação entre os valores experimentais e previstos pelo modelo teórico para as experiências ds1 e ds4

Através de um teste de regressão linear verificou-se que não existe qualquer correlação estatisticamente significativa a um nível de significância de 5% entre os valores do caudal de gás (Q) ou do caudal molar de HCl à entrada (M) e as constantes de tempo (τ) ou os atrasos (θ_{BE}) deste sistema obtidos na modelização. Sendo assim podem-se considerar as experiências como replicados e assumir os valores médios dos parâmetros obtidos como representativos. Em conclusão, os valores médios dos parâmetros deste modelo e respectivos intervalos de confiança a 95% são os seguintes

$$\bar{\tau}=9.7\pm 2.7 \text{ (s)}$$

$$\bar{\theta}_{BE}=11.5\pm 1.2 \text{ (s)}.$$

Realizaram-se então novas optimizações, agora fixando τ e θ_{BE} nos valores médios apresentados acima, sendo portanto desta vez M o único parâmetro a optimizar. Verificou-se que os valores de M obtidos sofreram variações inferiores a 3% em média relativamente aos valores listados na Tabela 3.1. Quanto às funções objectivo desta nova optimização, verificou-se evidentemente um aumento nos seus valores, mas esse aumento foi em média inferior a 10%. Conclui-se assim que a qualidade dos ajustes praticamente não é afectada, verificando-se mais uma vez que o modelo testado representa bastante bem os resultados experimentais.

3.4 Tratamento dos Dados Experimentais

O tratamento dos dados obtidos no final de cada experiência, y em função de t , teve como objectivo obter os valores da quantidade de HCl convertida pela reacção em cada instante de tempo. Para isso foi necessário efectuar a subtracção do atraso do sistema aos dados originais e descontar o efeito do tempo de resposta até se obter o correspondente valor de N_A , ou seja, a quantidade de iões H^+ na solução no interior do borbulhador. A quantidade de ácido desaparecida em cada instante de tempo obtém-se então através de um balanço material.

Em primeiro lugar faz-se a subtracção do atraso θ_{BE} aos valores experimentais de t , o que corresponde a iniciar a contagem do tempo apenas quando $t = \theta_{BE}$, considerando apenas os valores experimentais posteriores a este instante.

Conforme ficou estabelecido na secção anterior, o sistema de detecção de HCl pode ser descrito através de um modelo de resposta de 1ª ordem. Sendo assim a relação entre as variáveis de entrada e saída, respectivamente $N_A(t)$ e $y(t)$, vem dada pela seguinte equação:

$$N_A(t) = y(t) + \tau \frac{dy(t)}{dt} \quad (3.12)$$

A partir dos valores experimentais de y para cada t é possível através da equação anterior obter o correspondente valor de N_A . As derivadas foram calculadas numericamente através de diferenças centradas:

$$\frac{dy(t)}{dt} = \frac{y(t+1) - y(t-1)}{2} \quad (3.13)$$

A quantidade de HCl consumida no reactor em cada instante de tempo, $n_{Aconr}(t)$, é a diferença entre o número de moles de HCl que estariam presentes no borbulhador caso não houvesse reacção e o número de moles que aí efectivamente se encontram:

$$n_{Aconr}(t) = F_{Ae} * t - N_A(t) \quad (3.14)$$

sendo F_{Ae} o caudal molar de HCl à entrada do reactor.

Os valores experimentais da conversão do reagente sólido ou da eficiência de remoção do HCl são facilmente obtidos a partir dos resultados da quantidade de HCl consumida pela reacção, $n_{Aconr}(t)$.

Elaborou-se um programa em Fortran 77 para efectuar o tratamento dos dados experimentais descrito acima. Este programa, intitulado TD, tem como variáveis de entrada os valores experimentais de y em função de $t + \theta_{BE}$ obtidos directamente do sistema de aquisição de dados. À saída apresenta em ficheiro os resultados de y , N_A e n_{Aconr} em função de t . A listagem deste programa encontra-se no Apêndice VIII.

3.5 Caracterização do Reagente Sólido

O reagente sólido utilizado neste estudo foi Ca(OH)_2 *pro analysi* da Riedel-de-Haen, (ref. 31219). Foram adquiridos 5 kg deste material, todos pertencentes ao mesmo lote, para garantir uniformidade ao longo de todas as experiências. Foi feita a caracterização deste sólido no que diz respeito à sua morfologia, granulometria e textura porosa. A descrição das análises efectuadas para esta caracterização e os resultados obtidos apresentam-se em seguida.

3.5.1 Caracterização da morfologia do sólido

A morfologia do sólido foi observada por microscopia electrónica de varrimento. Na Figura 3.18 pode-se constatar a existência de aglomerados de partículas, estando em média as suas dimensões compreendidas entre 30 a 100 μm . Verifica-se a existência de espaços

occos entre as partículas que constituem os aglomerados, sendo as dimensões desses espaços aparentemente da ordem de 1 μm ou inferiores.

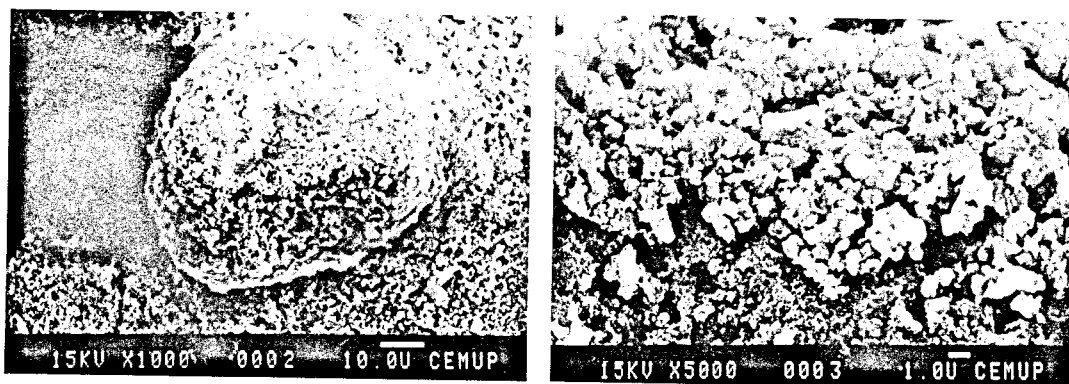


Figura 3.18 - Imagens das partículas do reagente sólido obtidas no microscópio electrónico

Numa tentativa de destruir esses aglomerados, preparou-se uma suspensão do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em etanol, a qual foi submetida a ultra-sons durante cerca de 15 minutos. Analisou-se esta suspensão no microscópio electrónico e as imagens obtidas (ver Figura 3.19) revelam que, embora ainda se encontrem alguns aglomerados de partículas, a maioria destes desapareceu para dar lugar a partículas individualizadas cujos tamanhos são inferiores a 1 μm .

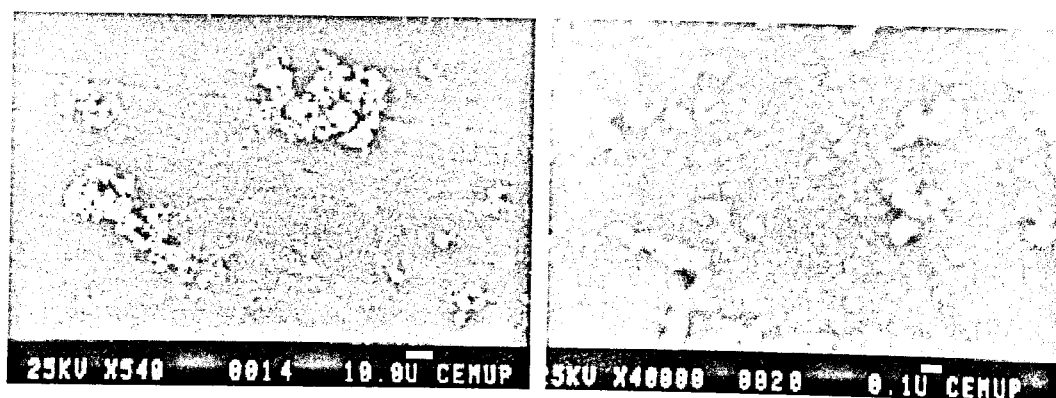


Figura 3.19 - Imagens obtidas no microscópio electrónico para as partículas do reagente sólido dispersas numa suspensão em etanol

3.5.2 Determinação da granulometria das partículas sólidas

Preparou-se uma suspensão das partículas em etanol, sendo esta suspensão submetida a ultra-sons durante cerca de 15 minutos para tentar promover a sua desaglomeração. A distribuição granulométrica das partículas nesta suspensão foi então determinada através de duas técnicas diferentes:

- Granulometria laser: baseia-se na difracção de uma radiação laser pelas partículas em suspensão, sendo a radiação difractada recolhida num detector. Os dados obtidos permitem obter a distribuição de tamanhos de partículas em volume. O aparelho utilizado nesta análise foi um granulómetro laser MALVERN Series 2600.

- Sedimentometria de raios-X: é uma técnica cujo princípio teórico se baseia na determinação da velocidade de sedimentação das partículas. Consiste em fazer circular uma suspensão através de uma célula de sedimentação com paredes de vidro. Um feixe de raios-X finamente colimado determina em cada instante a concentração de partículas ainda presentes nesta célula uma vez que esta se relaciona com a transmitância segundo a lei de Beer. As dimensões obtidas por este método são o diâmetro de Stokes (diâmetro de uma esfera que tenha a mesma velocidade terminal que a partícula em estudo no mesmo fluido). Esta técnica mede directamente a distribuição de tamanhos de partículas em massa. O aparelho utilizado nesta análise foi um sedimentómetro SEDIGRAPH 5100 da Micromeritics.

Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 3.20. As distribuições granulométricas obtidas pelas diferentes técnicas parecem estar razoavelmente de acordo entre si, excepto para diâmetros de partículas inferiores a cerca de 3 μm . Esta discrepância pode ser explicada pela menor sensibilidade do granulómetro laser nesta gama de diâmetros. A semelhança encontrada entre a distribuição granulométrica em volume e em massa leva a concluir que a forma das partículas é idêntica e independente das suas dimensões.

Na Figura 3.21 apresenta-se a distribuição granulométrica obtida pela técnica de sedimentometria. Uma vez que nos ciclones a captura das partículas está relacionada com a sua velocidade de sedimentação, serão estes dados os de maior interesse para o presente estudo.

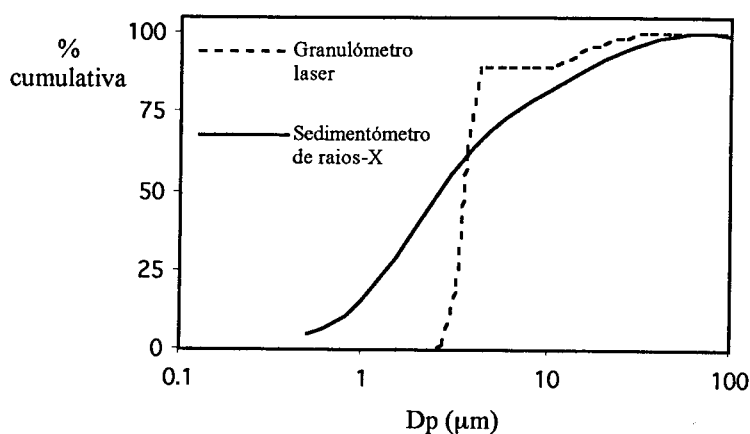


Figura 3.20 - Distribuições granulométricas cumulativas para o Ca(OH)_2 obtidas pelos dois métodos utilizados

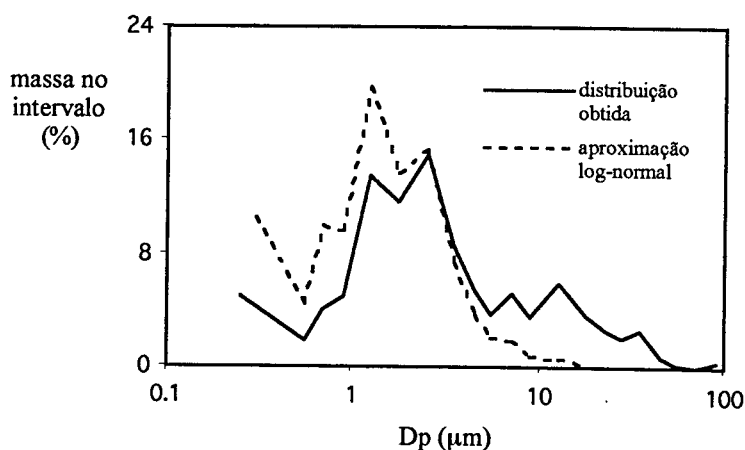


Figura 3.21 - Distribuição granulométrica das partículas de Ca(OH)_2 obtida por sedimentometria e respectiva aproximação log-normal

Analisando a Figura 3.21 verifica-se que existem algumas partículas grosseiras (com D_p entre 10 e 80 μm), mas tendo as partículas mais pequenas uma contribuição claramente dominante para a massa total. Aproximou-se a distribuição de tamanhos de partículas obtida a uma distribuição log-normal, que também se apresenta na Figura 3.21. O ajuste obtido foi razoável ($r^2=0.9843$) e os parâmetros da distribuição log-normal ajustada são: diâmetro médio mássico $\bar{D}_w=1.37 \mu\text{m}$; desvio padrão geométrico $\sigma_g=2.26$. A partir destes valores é possível estimar o diâmetro médio da correspondente distribuição em número ($\bar{D}_n$) através da seguinte equação (Salcedo, 1981):

$$\overline{D}_n = \frac{\overline{D}_w}{\exp[3 * (\ln \sigma_g)^2]} \quad (3.15)$$

obtendo-se o valor $\overline{D}_n = 0.20 \mu\text{m}$. Estes resultados estão de acordo com o que se observou no microscópio electrónico.

As análises de caracterização da granulometria das partículas sólidas que constituem a alimentação ao reator ciclone (ou seja, as partículas que escapam ao ciclone desaglomerador) revelaram em média resultados equivalentes aos descritos acima para a totalidade do sólido. Repare-se que as partículas analisadas quer num caso quer no outro estão em suspensão numa solução de etanol previamente submetida a ultra-sons. É portanto de esperar que a granulometria das partículas seja semelhante uma vez que de uma forma ou de outra a presença dos aglomerados foi reduzida.

3.5.3 Caracterização da textura porosa do sólido

3.5.3.1 Porosimetria de mercúrio

A distribuição de tamanhos de poros foi determinada através da realização de ensaios de porosimetria de Hg num porosímetro Poresizer 9320 da Micromeritics. A pressão máxima aplicada neste aparelho é da ordem dos $2 * 10^8 \text{ Pa}$, sendo portanto o diâmetro mínimo dos poros detectados por este aparelho de cerca de $70 \text{ \AA}$ (Figueiredo e Ramôa Ribeiro, 1989). O volume total de poros no sólido (V_p) determinado por esta análise foi de $4.42 * 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. A distribuição do tamanho de poros obtida nesta análise apresenta-se na Figura 3.22.

A massa volúmica aparente da amostra de sólido analisada, ρ_{ap} , foi determinada no mesmo equipamento por picnometria de Hg, tendo-se obtido o valor de $1.15 * 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Através destes valores é possível estimar a porosidade do sólido ε_s :

$$\varepsilon_s = 4.42 * 10^{-4} * \rho_{ap}$$

e obtém-se $\varepsilon_s = 0.51$.



(3.16)

A massa volúmica real do sólido, ρ_s , foi determinada por picnometria de hélio num picnómetro Accupyc 1330 da Micromeritics, tendo-se obtido o valor de $2.35 * 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

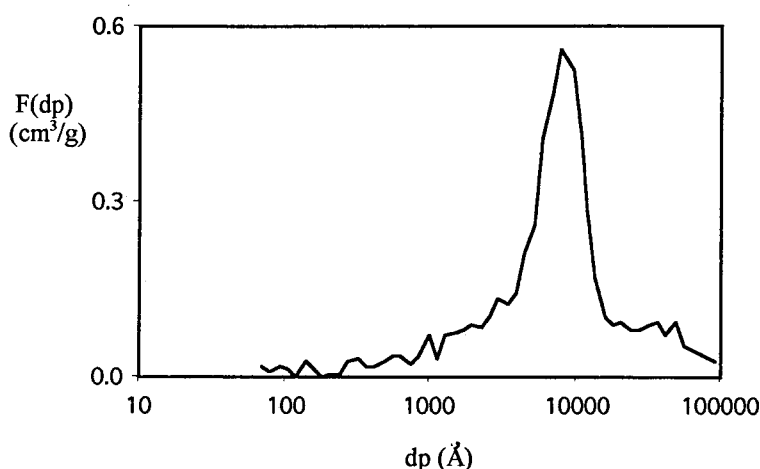


Figura 3.22 - Distribuição de tamanho dos poros das partículas do reagente sólido obtida por porosimetria de Hg ($F(dp) = \frac{\Delta V_p}{\Delta \log dp}$ com dp em Å)

Outra forma de estimar a porosidade do sólido ε_s é a partir dos valores de ρ_s e ρ_{ap} através de

$$\varepsilon_s = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_s} \quad (3.17)$$

Com a equação anterior obtém-se novamente o valor $\varepsilon_s = 0.51$, ficando deste modo patente a concordância entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos de análise.

3.5.3.2 Ensaios de adsorção de azoto a 77 K

A determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N_2 a 77 K no reagente sólido foi efectuada num aparelho OMNISORP 100CX. No Apêndice III apresentam-se os resultados obtidos e o tratamento dos dados efectuado.

A isotérmica obtida é do tipo II (Figueiredo e Ramôa Ribeiro, 1989), correspondente à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas. Este mecanismo ocorre em sólidos não porosos (não aplicável neste caso) ou em sólidos macroporosos. Atendendo a que os macroporos, segundo a classificação da IUPAC, têm diâmetros superiores a 500 Å, estas conclusões são no essencial compatíveis com as do ensaio de porosimetria de mercúrio.

Aplicou-se o método B.E.T. para a determinação da área superficial específica do sólido, S_B . O valor obtido foi de $9.5 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ (ver Apêndice III).

3.5.4 Conclusões

Em resumo, as partículas do reagente sólido apresentam uma porosidade da ordem dos 0.5, sendo predominantemente constituídas por macroporos com dimensões compreendidas entre os 1 000 e os 20 000 Å. O diâmetro médio dos poros, $\bar{d}_p$, pode ser estimado através dos valores de V_p e S_B admitindo uma geometria cilíndrica:

$$\bar{d}_p = \frac{4V_p}{S_B} \quad (3.18)$$

obtendo-se o valor de $\bar{d}_p \approx 2 \cdot 10^3$ Å.

Tendo em conta que as partículas individualizadas constituintes deste sólido são essencialmente submicrométricas, é de concluir que os macroporos detectados devem ser espaços vazios nos aglomerados por elas constituídos. Como não foram detectados microporos através da adsorção de N_2 , podemos supor que as partículas individuais são essencialmente não porosas. O facto de a área superficial específica S_B obtida nestas análises apresentar um valor relativamente baixo é mais um argumento a favor desta hipótese.

Pode-se estimar o tamanho médio das partículas não porosas através do valor de S_B e da massa volúmica real do sólido, ρ_s . Assumindo partículas esféricas de diâmetro médio D_p tem-se que

$$\frac{6}{D_p} = S_B * \rho_s \quad (3.19)$$

Substituindo na equação anterior os valores anteriormente determinados de $S_B = 9.5 \cdot 10^3$ m² kg⁻¹ e $\rho_s = 2.35 \cdot 10^3$ kg m⁻³, obtém-se uma estimativa do diâmetro médio das partículas esféricas não porosas $D_p \approx 0.3$ µm. Note-se que este valor é concordante com os resultados da distribuição granulométrica das partículas e com as observações no microscópio electrónico, validando assim a hipótese de o sólido ser essencialmente constituído por aglomerados de partículas não porosas, cujas dimensões podem ser bem representadas por esferas com diâmetro médio de 0.3 µm.

3.6 Bibliografia

- Eggars, D.F.; Gregory, N.W. *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, 1964.
- Figueiredo, J.L.; Ramôa Ribeiro, F. *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- Florence, T.M.; Farrar, Y.J. Spectrophotometric Determination of Chloride at the Parts-per-Billion Level by the Mercury(II) Thiocyanate Method, *Anal. Chim. Acta*, 54, p.373, 1971.
- Salcedo, R.L. *Chemical Separation in Electrostatic Precipitators*, Ph.D. Thesis, McGill University, Canada, 1981.
- Salcedo, R.L.; Gonçalves, M.J.; Azevedo, S.F. An Improved Random Search Algorithm for Non-Linear Optimisation, *Comp. Chem. Engng.*, 14, p.1111, 1990.
- Salcedo, R.L. Solving Nonconvex Nonlinear Programming and Mixed-Integer Nonlinear Programming Problems with Adaptive Random Search, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, p.263, 1992.
- Salcedo, R.L.; Fonseca, A.M. Grade Efficiencies and Particle Size Distributions from Sampling Cyclones, in *Mixed-Flow Hydrodynamics - Advances in Engineering Fluid Mechanics Series*, Chap.23, P.Chermisinoff (Ed.), Gulf Publishing Company, p.539, 1996.
- Seborg, D.E.; Edgar, T.F.; Mellichamp, D.A. *Process Dynamics and Control*, John Wiley & Sons, 1989.
- Weinell, C.E.; Jensen, P.I.; Dam-Johansen, K.; Livbjerg, H. Hydrogen Chloride Reaction with Lime and Limestone: Kinetics and Sorption Capacity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, p.164, 1992.
- Wright, B.M. A New Dust-Feed Mechanism, *J. Scientific Instrum.*, 27, p.12, 1950.

4. Estudo da Cinética da Reacção

Sumário

Neste capítulo são apresentados os principais resultados das experiências realizadas para a determinação da cinética da reacção entre o HCl gasoso e o Ca(OH)_2 sólido.

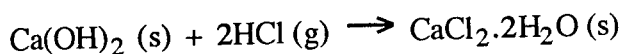
Avalia-se a forma como o comportamento da reacção é influenciado pelas condições experimentais, nomeadamente temperatura, humidade da corrente gasosa, caudal de gás e concentração de HCl. Avançam-se algumas hipóteses explicativas para os fenómenos observados.

Os resultados experimentais são depois modelizados recorrendo a três modelos teóricos diferentes e faz-se uma análise comparativa dos resultados obtidos por cada um deles. As eventuais diferenças encontradas são analisadas à luz da complexidade que cada um desses modelos acarreta.

- 4.1 Introdução
 - 4.2 Resultados Experimentais
 - 4.3 Modelização dos Resultados
 - 4.4 Discussão dos Resultados
 - 4.5 Conclusões
 - 4.6 Bibliografia
-

4.1 Introdução

Esta primeira fase experimental do trabalho tem como objectivo caracterizar o mais completamente possível o comportamento da reacção entre o ácido clorídrico gasoso e o hidróxido de cálcio sólido:



Com vista à posterior utilização deste sistema reactivo para a limpeza de gases contendo ácido clorídrico num reactor ciclone, pretende-se nesta fase experimental determinar quais as condições operatórias que mais favorecem esta reacção. Pretende-se ainda reunir os dados experimentais necessários para permitir, através da sua modelização, prever o comportamento desta reacção para diferentes situações.

Na literatura é possível encontrar alguns resultados experimentais e modelos propostos para este sistema reactivo. Karlsson *et al.* (1981) investigaram esta reacção entre 150 e 400°C num reactor laboratorial de leito fixo, com as partículas de Ca(OH)_2 dispersas numa camada de areia. Estes autores sugerem que a reacção é de 1ª ordem relativamente aos dois reagentes. Carminati *et al.* (1986) realizaram um estudo experimental numa instalação piloto com injeção de uma suspensão aquosa de Ca(OH)_2 numa corrente gasosa quente, tendo concluído que a ordem da reacção relativamente ao HCl é complexa, presumivelmente superior a um.

Weinell *et al.* (1992) estudaram o comportamento desta reacção num reactor diferencial numa gama alargada de temperaturas (60 a 1000 °C). Observaram que as conversões mais elevadas para o sólido foram obtidas para temperaturas superiores a 500°C ou para temperaturas baixas (<150°C) com elevada concentração de humidade no gás. Estes autores salientam a importância da presença de água na corrente gasosa para este sistema reactivo a baixas temperaturas, tendo verificado que variando a sua concentração de zero para 15% (em volume) a conversão de sólido obtida aumentou de 5% para praticamente 100%. Verificaram também que para a mesma concentração de H_2O no gás as conversões de sólido eram maiores às temperaturas mais baixas. Sugerem como explicação para este fenómeno a

formação de uma fase aquosa saturada que quebra as ligações cristalinas do produto expondo uma maior fracção de Ca(OH)_2 disponível para a reacção. Quanto à modelização dos resultados obtidos, estes autores aplicam o modelo do grão considerando que a composição do gás ao longo do reactor se mantém uniforme. Assumem que a resistência dominante é a difusão no produto sólido e obtêm assim valores para o respectivo coeficiente de difusão da ordem dos 10^{-13} a $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, com a correspondente energia de activação entre $10\text{-}15 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Duo *et al.* (1993) propõem um modelo matemático para simular a remoção de gases ácidos por lavagem a seco num leito de reagente sólido. Este modelo combina as equações de balanço ao gás no leito de sólido e em cada partícula de reagente, assumindo que estas são convertidas de acordo com o modelo do núcleo não reagido ('shrinking core'). Assume-se que a composição do gás está em estado pseudo-estacionário. Estes autores aplicam o modelo proposto aos resultados experimentais de Weinell *et al.* (1992). Concluem que as resistências dominantes no processo são a difusão no produto sólido para temperaturas baixas e a reacção química para temperaturas elevadas. Estimam que a constante cinética desta reacção é praticamente constante para a gama de temperaturas analisada ($100\text{-}250^\circ\text{C}$), da ordem dos $5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$. Estimam, para a mesma gama de temperaturas, valores para o coeficiente de difusão no produto sólido entre 10^{-14} e $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ com uma energia de activação de 19 kJ.mol^{-1} . Analisam ainda a sensibilidade dos resultados previstos aos principais parâmetros do modelo, tendo chegado à conclusão de que para valores da constante cinética e do coeficiente de difusão no estado sólido superiores respectivamente a 10^{-4} m.s^{-1} e $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ os resultados previstos pelo modelo se mantêm inalterados. Demonstram assim que, de acordo com este modelo, a partir destes valores o comportamento da reacção não depende destes dois parâmetros. Nenhuma explicação foi avançada por estes autores para este fenómeno. Repare-se ainda que o valor estimado para a constante cinética da reacção por estes autores é superior a 10^{-4} m.s^{-1} , caindo portanto na zona em que o modelo não é sensível.

Mais recentemente (Duo *et al.*, 1995) estes mesmos autores publicam um novo trabalho propondo um outro modelo mais simples aplicável aos dados experimentais de Weinell *et al.* (1992). A simplificação consiste em não considerar agora o balanço ao leito de sólido,

assumindo que a concentração do gás se mantém uniforme ao longo desse leito. Os resultados são modelizados através do modelo do grão considerando que cada partícula reage de acordo com o modelo do núcleo não reagido ('shrinking core'). A alteração mais significativa relativamente ao trabalho anterior é considerarem agora que a resistência à reacção é variável com o tempo, sendo nos instantes iniciais a reacção química e ao fim de algum tempo a difusão no produto sólido. Os resultados obtidos através deste modelo para o coeficiente de difusão no produto sólido mantêm-se dentro da gama 10^{-14} a $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, sendo a energia de activação agora encontrada mais elevada, $35.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Neste trabalho não são apresentados resultados relativos à constante cinética da reacção. Estes autores sugerem ainda uma nova teoria para a formação do produto sólido desta reacção: o modelo da '*cristalização e fractura*'. Segundo este modelo a camada de produto é formada por cristais e para que a reacção progrida é necessário quebrar a estrutura cristalina pré-existente uma vez que o volume molar do produto é superior ao do reagente. A reacção pára quando a energia necessária para quebrar os cristais já formados for superior à energia libertada pela reacção. Esta teoria é concordante com as observações experimentais de vários autores em condições de ausência de humidade na corrente gasosa: a reacção pára muito antes de se atingir a conversão completa do reagente sólido.

Jozewicz e Gullet (1995) estudam o mecanismo da reacção em questão num reactor diferencial na gama de temperaturas de 100 a 600 °C na ausência de humidade no gás. Observaram conversões muito baixas para o sólido (<10%) para as temperaturas mais baixas. O principal objectivo do seu trabalho é, no entanto, a identificação do produto formado, utilizando para isso técnicas como calorimetria diferencial e difracção de raios-X. Estes autores concluem que, nas condições experimentais por eles analisadas, se forma directamente o produto $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No entanto verificaram que este composto se combina com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ainda não convertido, formando uma solução sólida de $\text{CaClOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A formação desta solução sólida é gradual com o tempo, ou seja, analisando a mesma amostra do produto ao longo de várias horas estes autores encontraram uma percentagem crescente de $\text{CaClOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

De tudo o que ficou dito acima pode-se verificar que existem ainda bastantes lacunas a serem preenchidas quanto à reacção entre o HCl gasoso e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido. Essencialmente

Tabela 4.2: Resumo das experiências realizadas na presença de humidade

T (°C)	EXP	$C_{Ae} * 10^2$ (mol.m ⁻³)	[H ₂ O] (% volume)	HR (%)
50	H501	2.57	3.4	25
	H502	2.71	3.4	25
	H503	0.992	6.3	46
	H504	1.01	6.3	46
	H505	2.44	6.3	46
	H506	2.58	6.3	46
	H507	2.60	6.3	46
	H508	3.14	6.3	46
	H509	2.37	7.8	57
70	H701	2.45	3.4	7.4
	H702	2.56	3.4	7.4
	H703	1.11	6.3	14
	H704	2.39	6.3	14
	H705	2.53	6.3	14
	H706	3.18	6.3	14
	H707	2.47	11	24
	H708	2.32	11	24
90	H901	1.99	3.4	1.5
	H902	2.08	3.4	1.5
	H903	1.02	6.3	2.8
	H904	2.55	6.3	2.8
	H905	2.56	6.3	2.8
	H906	3.25	6.3	2.8
	H907	2.38	11	5.0
	H908	2.48	11	5.0
110	H1101	2.38	11	-
	H1102	2.40	11	-
130	H1301	2.09	11	-
	H1302	2.28	11	-

No final de cada experiência obtém-se um ficheiro de dados com a resposta do eléctrodo de pH para a concentração de iões H⁺ acumulados no frasco lavador de gases correspondente a cada intervalo de amostragem (um segundo) decorrido na experiência. Através do tratamento de dados descrito no capítulo anterior obtém-se os correspondentes valores experimentais da conversão do reagente sólido X_B em função do tempo. É ainda efectuada uma análise independente medindo a quantidade de cloretos presentes no sólido no final da experiência e calculando a correspondente conversão final de reagente sólido (X_{Bf}). No Apêndice IV apresentã-se um quadro resumo com os principais resultados obtidos para todas as experiências realizadas.

4.2.1 Experiências preliminares para avaliar a influência do caudal de gás

Para poder determinar os parâmetros cinéticos da reacção é necessário trabalhar em condições que eliminem a resistência à transferência de massa externa. Em princípio essas condições correspondem a valores elevados do caudal de gás. Realizaram-se então algumas experiências variando esse caudal entre $1.1 \cdot 10^{-5}$ e $5.2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{N.s}^{-1}$ e analisaram-se as diferenças encontradas relativamente à velocidade inicial da reacção $-r_{Bi,m}$, expressa por unidade de massa de reagente sólido inicialmente presente. Esta velocidade inicial deverá ser dependente do caudal caso a resistência à transferência de massa externa seja relevante. Todas estas experiências foram realizadas mantendo a mesma proporção entre os reagentes, ou seja mantendo a concentração de HCl à entrada (C_{Ae}) assim como a razão entre o caudal de gás e a massa inicial de reagente sólido (Q/m). Procuraram-se as condições mais favoráveis à existência de resistência à transferência de massa externa elevando ao máximo a temperatura (130°C) e a concentração de HCl no gás à entrada ($\approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$).

O cálculo de $-r_{Bi,m}$ é feito através do declive inicial da curva X_B vs. t :

$$-r_{Bi,m} = \frac{n_{B0}}{m} * \frac{dX_B}{dt} \Big|_{t \rightarrow 0} = \frac{1}{M_B} * \frac{dX_B}{dt} \Big|_{t \rightarrow 0} \quad (4.1)$$

em que n_{B0} é o número de moles de reagente sólido inicialmente presentes, m é a massa inicial de reagente sólido e M_B é a sua massa molar. O número de pontos np a considerar para o cálculo do declive inicial experimental foi estimado através de um procedimento estatístico que consiste no seguinte: para uma sequência crescente de valores de np faz-se um ajuste do tipo $\hat{y} = a + bx$ aos dados da curva X_B vs. t . Determinam-se os intervalos de confiança a 95% na ordenada na origem e, caso estes contenham o zero, faz-se um novo ajuste do tipo $\hat{y} = cx$. Calcula-se então o parâmetro (Himmelblau, 1970):

$$F^* = \frac{1}{np - 1} * \sqrt{\frac{\sum (\hat{y} - y)^2}{\sum y^2}} \quad (4.2)$$

Segundo este critério, o número de pontos a considerar será aquele cuja regressão apresentar o menor valor de F^* , penalizando-se assim as regressões com poucos pontos, mas beneficiando as regressões com menores resíduos.

Na Tabela 4.3 apresenta-se um resumo destas experiências e os respectivos resultados obtidos para a velocidade inicial $-r_{Bi,m}$. Na Figura 4.1 apresentam-se os valores experimentais da velocidade inicial $-r_{Bi,m}$ em função do caudal de gás.

Tabela 4.3: Resumo das experiências realizadas para determinar a influência do caudal

EXP	$Q \cdot 10^5$ ($\text{m}^3\text{N} \cdot \text{s}^{-1}$)	m (g)	$C_{Ae} \cdot 10^2$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	np	$-r_{Bi,m} \cdot 10^5$ ($\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$)
EXP1	1.11	0.0113	2.92	14	1.70
EXP2	1.40	0.0141	3.09	27	1.63
EXP3	1.88	0.0191	3.05	9	1.71
EXP4	2.00	0.0204	3.12	15	1.55
EXP5	2.20	0.0224	3.12	9	1.73
EXP6	2.84	0.0293	3.01	17	1.62
EXP7	3.87	0.0398	2.85	12	1.51
EXP8	5.10	0.0517	2.94	4	1.82
EXP9	5.18	0.0526	3.19	6	1.75

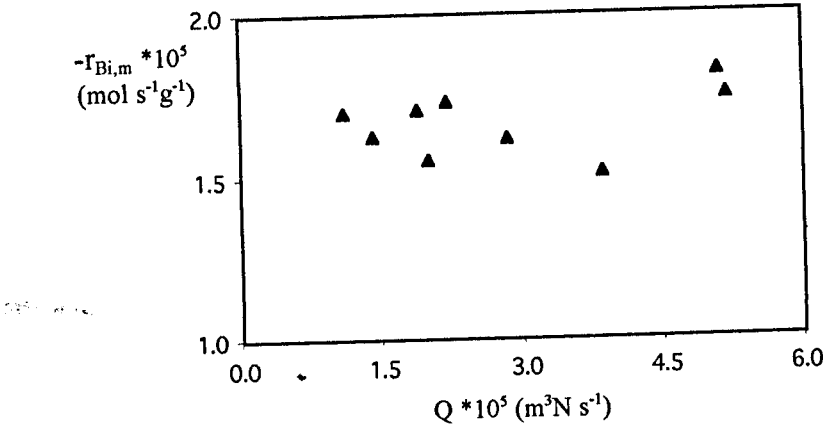


Figura 4.1 - Resultados experimentais da velocidade inicial de reacção em função do caudal de gás

Verificou-se que não existe qualquer correlação estatisticamente significativa a 5% de significância entre a velocidade inicial $-r_{Bi,m}$ e o caudal de gás, indicando que a velocidade inicial se pode considerar independente do caudal de gás nesta gama de caudais analisada.

4.2.2 Curvas experimentais típicas

As curvas experimentais da conversão do reagente sólido X_B em função do tempo apresentam todas uma forma semelhante, sugerindo a existência de dois períodos distintos para esta reacção: nos primeiros 10 a 20 s a reacção é muito rápida, com conversões praticamente completas de HCl. Passado este período inicial a velocidade da reacção diminui com o tempo, sugerindo a presença de limitações difusionais no produto sólido. No entanto essa diminuição da velocidade é muito mais intensa nas experiências a seco do que nas experiências com humidade.

Nas figuras 4.2 e 4.3 apresentam-se as curvas experimentais típicas obtidas respectivamente para as experiências a seco e com humidade. Em cada uma destas figuras são apresentados os resultados correspondentes a duas experiências realizadas em condições operatórias semelhantes de modo a que se possa constatar visualmente a semelhança entre os resultados obtidos, ou seja, uma indicação da sua reprodutibilidade.

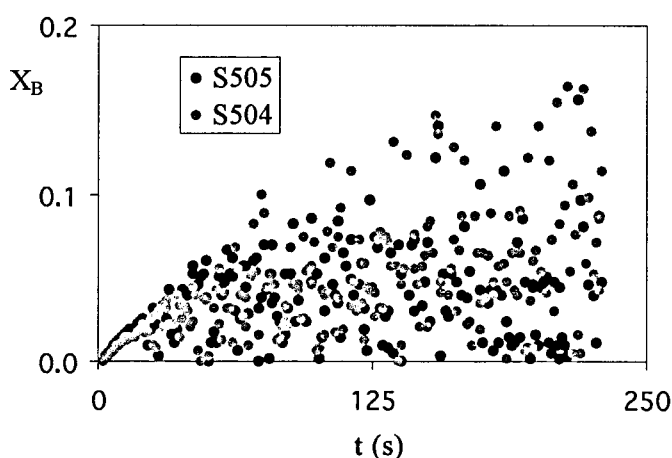


Figura 4.2 - Resultados experimentais obtidos para as experiências S504 ($X_{Bf}=5.3\%$) e S505 ($X_{Bf}=3.0\%$)

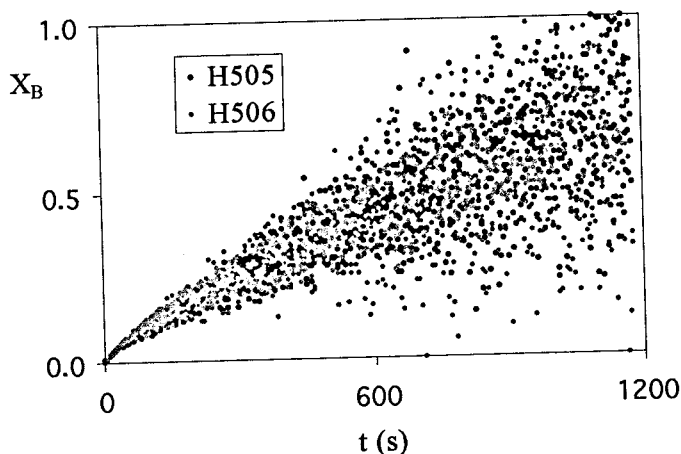


Figura 4.3 - Resultados experimentais obtidos para as experiências H505 ($X_{Bf}=75.8\%$) e H506 ($X_{Bf}=72.8\%$)

As figuras anteriores evidenciam alguns aspectos que devem ser analisados com mais detalhe: a elevada dispersão dos resultados experimentais obtidos, a reprodutibilidade das experiências e as diferenças encontradas entre os resultados a seco e com humidade.

4.2.2.1 Dispersão dos resultados experimentais

As curvas experimentais relativas à variação da conversão do reagente sólido com o tempo apresentam uma grande dispersão dos valores de X_B , principalmente para os valores mais elevados do tempo. Esta dispersão é devida ao tratamento de dados que é necessário para obter os valores de X_B . Recorde-se que os dados experimentais originais são os valores do pH da solução presente no frasco lavador de gases obtidos directamente do eléctrodo de pH. Recorde-se também que a resposta do sistema de detecção do HCl é caracterizada por um tempo de resposta τ já determinado no capítulo anterior. Designando por $y(t)$ e $N_A(t)$ respectivamente a quantidade de iões H^+ detectada pelo eléctrodo e aquela que efectivamente se encontra no frasco lavador de gases, então estas duas variáveis relacionam-se através da equação

$$N_A(t) = y(t) + \tau \frac{dy(t)}{dt} \quad (4.3)$$

Para o cálculo de $X_B(t)$ é necessário conhecer $N_A(t)$, e para isso é necessário o cálculo numérico da derivada $\frac{dy(t)}{dt}$. É precisamente este cálculo que introduz a dispersão

observada nos resultados obtidos. Repare-se que a dispersão é maior para os tempos mais elevados já que a sensibilidade do pH é menor para concentrações elevadas de iões H^+ . Por exemplo, uma variação da resposta do eléctrodo de pH de 2.01 para 2.00 corresponde a uma variação na concentração de H^+ de $9.77 \cdot 10^{-3}$ para $1.00 \cdot 10^{-2}$ M, enquanto que uma variação de pH de 5.01 para 5.00 corresponde a uma variação na concentração de H^+ de $9.77 \cdot 10^{-6}$ para $1.00 \cdot 10^{-5}$ M. Sendo assim um erro na detecção do pH de 0.01 unidades corresponde a um erro absoluto na concentração de H^+ muito maior para os valores baixos de pH.

Fizeram-se diversas tentativas para ultrapassar este problema da dispersão dos resultados obtidos, mas nenhuma se revelou eficaz. Por exemplo o uso de médias móveis para alisar os dados originais pouco diminuiu a dispersão observada e resultou na perda de alguma informação, tendo por isso sido rejeitado. Tentou-se ainda elevar o pH do frasco lavador de gases adicionando uma solução de NaOH, mas o problema da dispersão manteve-se, agora com maior incidência na fase inicial da curva. Sendo assim optou-se por 'aceitar' esta dispersão, uma vez que mesmo assim é possível tirar algumas conclusões quanto à forma da curva. Note-se ainda que os resultados da análise dos cloretos presentes no filtro permite confirmar a conversão máxima obtida em cada experiência, atenuando assim a perda de informação causada pela dispersão na fase final da curva.

4.2.2.2 *Reprodutibilidade das experiências*

Apesar da grande dispersão dos dados aí apresentados, as figuras 4.2 e 4.3 permitem concluir que os resultados experimentais são razoavelmente reprodutíveis quer para as experiências com humidade quer para as experiências a seco. O mesmo se pode concluir quanto à conversão final do sólido X_{Bf} , que apresentou valores perfeitamente dentro da mesma ordem de grandeza para as experiências consideradas como replicados (ver Apêndice IV).

4.2.2.3 *Diferenças entre as experiências a seco e com humidade*

É notória a diferença no comportamento da reacção observado nestas duas situações: no caso das experiências a seco a reacção pára de uma forma relativamente brusca para

conversões de sólido muito baixas (à volta dos 5%). Ao contrário, nas experiências com humidade na corrente gasosa atingem-se conversões praticamente completas do reagente sólido ao fim de cerca de 40 minutos de reacção. Um fenómeno semelhante foi já descrito por Weinell *et al.* (1992).

Repare-se ainda que, apesar das diferenças estabelecidas acima, o comportamento nos primeiros segundos da reacção é semelhante para ambos os casos. Veja-se a Figura 4.4, onde se apresenta a fase inicial das curvas experimentais correspondentes a duas experiências realizadas nas mesmas condições operatórias, exceptuando a presença de humidade.

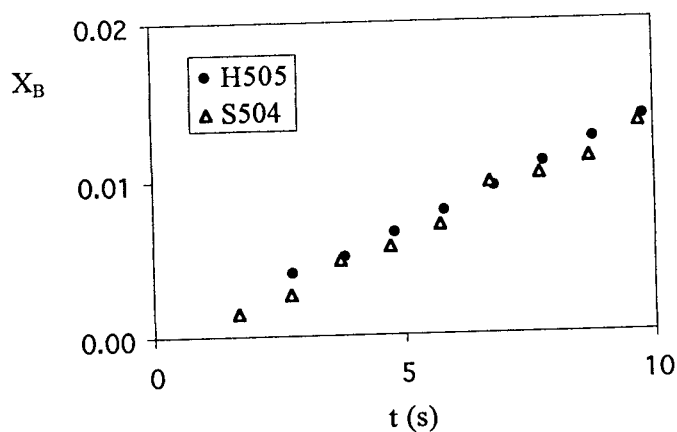


Figura 4.4 - Resultados experimentais para a fase inicial da curva para as experiências H505 e S504

De facto observa-se que os pontos experimentais das duas experiências são praticamente coincidentes, sugerindo que o mecanismo inicial da reacção é o mesmo independentemente da presença ou não de humidade. Voltaremos a este assunto na secção 4.2.7.

4.2.3 Declive inicial da curva

Calcularam-se os declives iniciais da curva X_B vs. t , correspondentes a cada experiência. O número de pontos experimentais a considerar para este cálculo foi determinado pelo método já descrito em 4.2.1. Os resultados obtidos apresentam-se no quadro resumo do Apêndice IV. Os valores obtidos para o declive inicial da curva variam entre $4 \cdot 10^{-4}$ e $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

4.2.4 Conversão final do reagente sólido

Os valores da conversão final do sólido X_{Bf} foram obtidos no final de cada experiência através da análise aos cloretos presentes no filtro. Os resultados obtidos encontram-se listados no Apêndice IV. Para as experiências sem humidade os valores de X_{Bf} oscilaram entre os 2 e 6%, enquanto que para as experiências realizadas na presença de humidade X_{Bf} variou entre os 25 e os 95%.

De um modo geral os valores de X_{Bf} estão próximos da média da parte final das curvas experimentais obtidas para X_B , demonstrando assim uma boa concordância entre os resultados dos dois métodos de análise utilizados.

4.2.5 Influência da temperatura e do teor em humidade no gás

Analisou-se o efeito da temperatura e concentração de água no gás na conversão final do sólido X_{Bf} e no declive da curva inicial. Os resultados obtidos apresentam-se nas figuras 4.5 e 4.6.

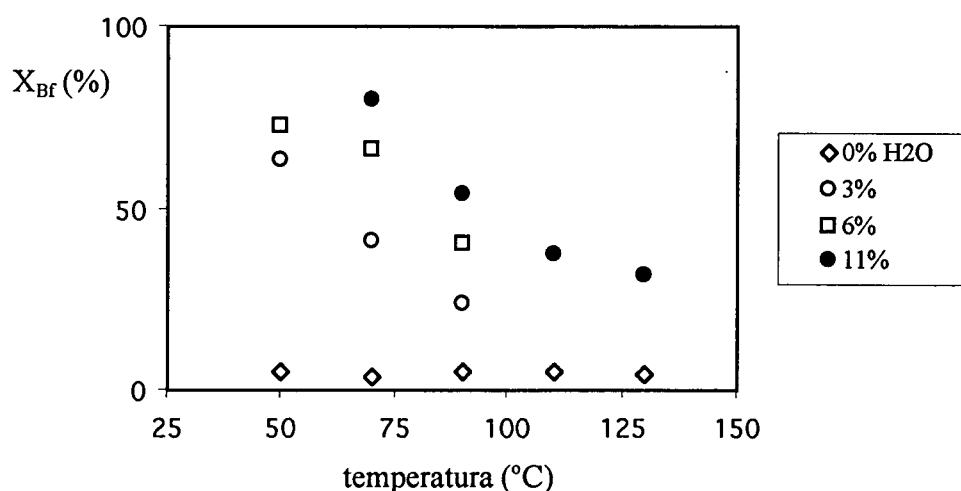


Figura 4.5 - Influência da temperatura e da concentração de água no gás na conversão final do sólido para $[HCl] \approx 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$

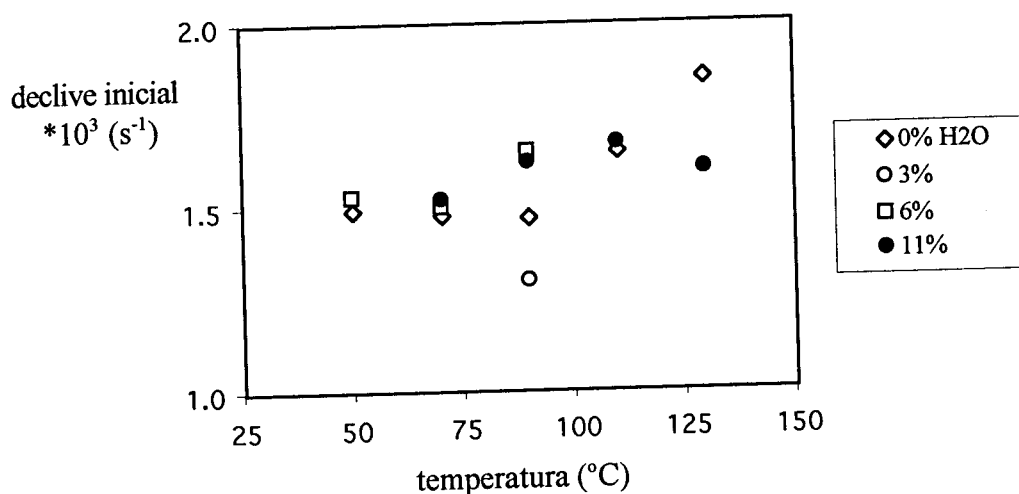


Figura 4.6 - Influência da temperatura e da concentração de água no gás no declive inicial da curva para $[HCl] \approx 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$

Pela análise da Figura 4.5 conclui-se que a temperatura tem uma influência importante no comportamento da reacção, conseguindo-se conversões mais elevadas a temperaturas mais baixas. O mesmo não se pode dizer relativamente ao declive inicial da curva (Figura 4.6) já que não se consegue detectar nenhuma tendência no comportamento desta variável com a temperatura ou a concentração de água no gás.

Voltando à Figura 4.5, verifica-se que a concentração de água no gás também afecta as conversões obtidas, mas o factor determinante no comportamento da reacção parece sem dúvida ser a conjugação destas duas variáveis, ou seja a humidade relativa do gás. Portanto é de concluir que quanto mais elevada for a humidade relativa maior será a extensão da reacção observada, indicando então que a presença de água no estado líquido é fundamental para permitir o progresso desta reacção. A humidade relativa é a razão entre a concentração de água no gás e aquela necessária para se atingir a saturação desse gás, sendo altamente dependente da temperatura. Note-se que, por exemplo, para a concentração de 6% (volume) de água no gás, a humidade relativa passa de 46% para 3% quando se eleva a temperatura de 50 para 90 °C. É ainda de referir a existência de um forte azeótropo de máximo para o sistema HCl/H₂O (Eggars, 1964). Só assim é possível explicar as conversões elevadas encontradas para temperaturas superiores a 100 °C, onde seria de excluir à partida a presença de água no estado líquido. A existência de um azeótropo de máximo permite a existência de uma fase aquosa líquida a temperaturas superiores à temperatura de ebulição

da água, e deverá provavelmente ser esta a situação que ocorre nas experiências realizadas a 110 e 130 °C.

4.2.6 Influência da concentração de HCl

Analizou-se a influência da concentração de HCl no gás à entrada do reactor na conversão final de sólido e no declive da curva inicial, quer para as experiências a seco quer para as experiências com humidade. Nas figuras 4.7 e 4.8 apresentam-se os resultados obtidos para as várias temperaturas estudadas.

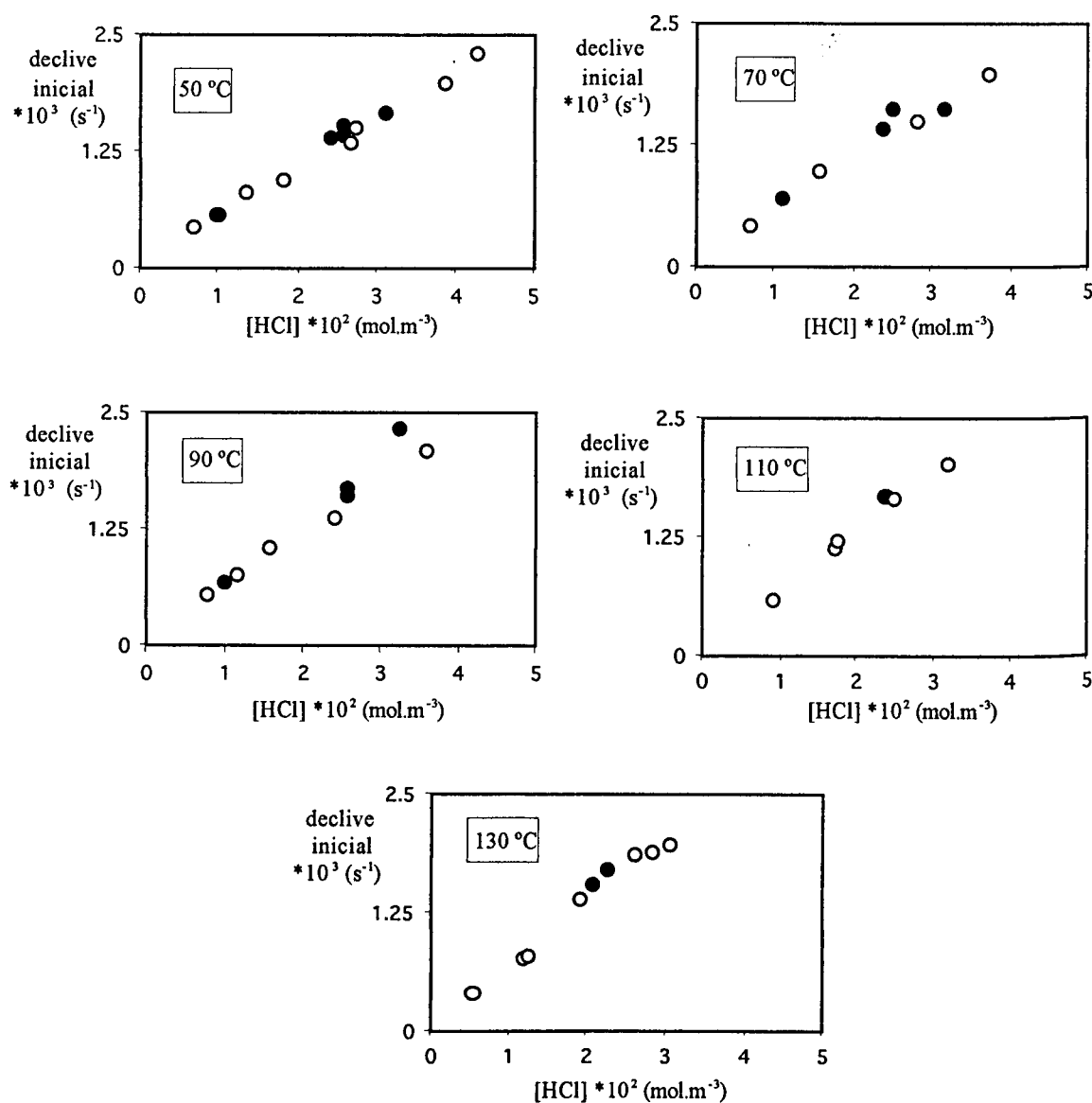


Figura 4.7 - Declive inicial da curva experimental de X_B vs. t em função da concentração de HCl à entrada do reactor (o - 0% H_2O ; ● - 6% H_2O)

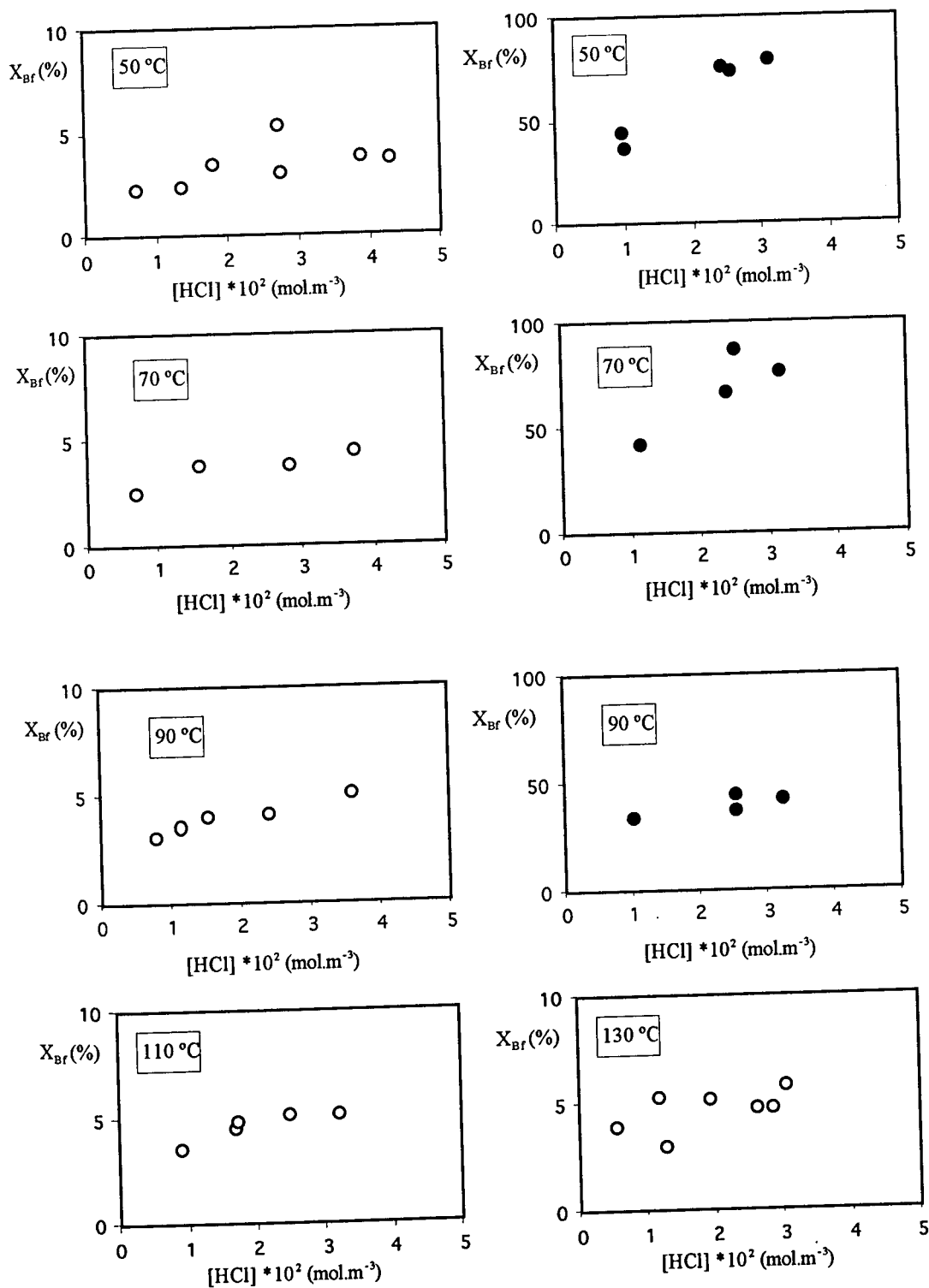


Figura 4.8 - Conversão final do sólido em função da concentração de HCl à entrada do reator
 (○ - 0% H₂O; ● - 6% H₂O)

Analisando as figuras anteriores conclui-se que, como seria de prever, a conversão final do sólido aumenta com o aumento da concentração de HCl no gás, sendo esse aumento mais nítido para as experiências com humidade. Quanto ao declive inicial da curva experimental,

observa-se uma forte dependência desta variável na concentração de HCl, sendo essa dependência praticamente linear para todas as temperaturas estudadas. Mais uma vez fica patente na Figura 4.7 a coincidência entre os declives iniciais da curva X_B vs. t para as experiências a seco e com humidade.

4.2.7 Comparação da fase inicial das experiências a seco e com humidade

Aplicou-se um teste estatístico aos resultados do declive inicial da curva para avaliar se as diferenças encontradas entre as experiências a seco e com humidade são estatisticamente significativas. Aplicou-se como teste de hipóteses um 'teste t ' assumindo que as populações são independentes e normalmente distribuídas (Peters e Timmerhaus, 1980). Os resultados indicam que, com excepção das experiências realizadas a 130°C, não há diferença estatisticamente significativa a um nível de significância de 5% entre os valores do declive inicial para os dois tipos de experiências. Quanto aos diferentes resultados encontrados a 130 °C pensa-se que o reduzido número disponível de experiências com humidade poderá ter influenciado a conclusão do teste, não parecendo ser relevante uma mais profunda análise destas diferenças.

Apesar de as diferenças observadas não serem estatisticamente significativas, verificou-se sistematicamente que os declives encontrados para as experiências a seco são ligeiramente inferiores aos correspondentes às experiências com humidade. Isto poderá ser explicado se tivermos em conta que, à luz das curvas experimentais típicas para ambos os casos, o bloqueio à reacção parece ser muito mais forte na ausência de humidade. Assim sendo, os declives encontrados na zona inicial da curva neste caso poderão estar já a contabilizar alguma limitação ao progresso da reacção.

Os resultados obtidos parecem então indicar que, apesar de o comportamento da reacção global ser substancialmente diferente na presença ou não de humidade, o mecanismo inicial da reacção é aparentemente o mesmo.

4.3 Modelização dos Resultados

4.3.1 O 'modelo do grão'

Para modelizar os resultados experimentais escolheu-se um modelo de reacções gás-sólido para reacções não-catalíticas e sólidos porosos conhecido como 'modelo do grão' (Szekely *et al.*, 1976). Esta escolha foi devida essencialmente a dois factores: por um lado, há uma semelhança entre os pressupostos deste modelo e a realidade física deste sistema reactivo. Por outro lado é um modelo relativamente simples e largamente utilizado na literatura para descrever reacções deste tipo (ver, por exemplo, Uchida *et al.*, 1979; Weinell *et al.*, 1992; Gullet *et al.*, 1992; Duo *et al.*, 1995). De facto, o 'modelo do grão' descreve as partículas porosas como aglomerados de grãos não porosos, sendo cada um deles convertido de acordo com o modelo do núcleo não reagido. Como foi visto no capítulo anterior, as observações por microscopia electrónica e a caracterização da estrutura porosa das partículas de Ca(OH)_2 utilizadas neste trabalho revelaram precisamente que estas são aglomerados de grãos mais pequenos praticamente não porosos. Na Figura 4.9 apresenta-se um esquema de uma partícula porosa descrita de acordo com o 'modelo do grão'.

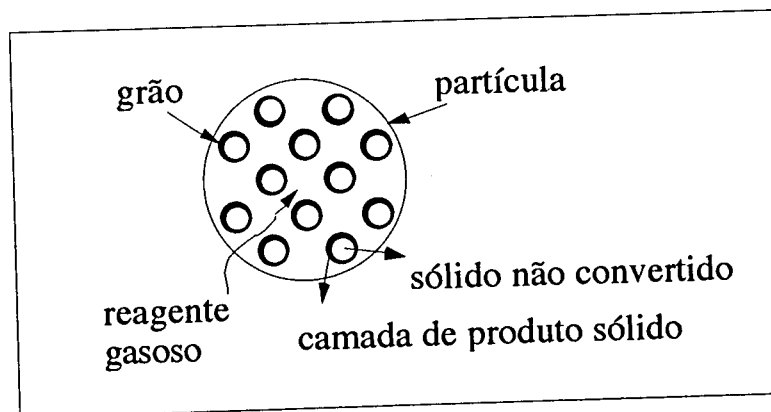
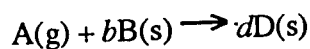


Figura 4.9 - Representação esquemática do 'modelo do grão' para descrever uma partícula esférica porosa constituída por grãos esféricos não-porosos.

4.3.2 Resistências possíveis

Considere-se a reacção irreversível de ordem n representada genericamente por



Assumir-se-ão as seguinte simplificações na descrição deste sistema reactivo:

- Sistema isotérmico.
- Difusividade efectiva nas partículas e difusividade no produto sólido uniformes para todo o leito de partículas.
- Partículas esféricas de raio inicial uniforme R_p ($R_p = 1.5 \cdot 10^{-5}$ m), constituídas por grãos esféricos de raio inicial uniforme R_g ($R_g = 1.5 \cdot 10^{-7}$ m).
- As partículas e os grãos mantêm-se esféricos com o decorrer da reacção.

O progresso da reacção poderá então estar a ser limitado por quatro possíveis resistências, que se descrevem em detalhe a seguir.

4.3.2.1 Transferência de massa externa

Existe um filme de gás a rodear quer as partículas quer os grãos e o reagente gasoso A terá que o 'atravessar' para chegar à superfície do sólido. A conversão de cada partícula ou grão em função do tempo t_{RE} no caso desta resistência ser dominante é dada pelas seguintes equações (Levenspiel, 1972):

$$\text{Partícula: } X_B = bk_{g,\text{partícula}}C_A * \frac{3}{R_p} * \frac{1}{(1 - \epsilon_L)\rho_B} * t_{RE} \quad (4.4 \text{ (a)})$$

$$\text{Grão: } X_B = bk_{g,\text{grão}}C_A * \frac{3}{R_g} * \frac{1}{(1 - \epsilon_s)\rho_B} * t_{RE} \quad (4.4 \text{ (b)})$$

em que k_g é o coeficiente de transferência de massa externa, C_A é a concentração do reagente A no gás, ϵ_L e ϵ_s representam respectivamente a porosidade do leito e a porosidade das partículas e ρ_B é a densidade molar de B . Analisando a equação anterior pode-se verificar que o tempo necessário para atingir uma determinada conversão de sólido X_B é muito superior no caso da partícula do que no caso do grão já que as partículas são 100 vezes maiores do que os grãos. Sendo assim a resistência à transferência de massa externa ao grão deverá ser desprezável face à da partícula. Por este motivo analisar-se-á aqui apenas o caso da resistência de transferência de massa externa à partícula.

Conforme descrito na secção 4.2.1, realizaram-se algumas experiências preliminares à temperatura de 130 °C que mostram que um aumento em cerca de 5 vezes no caudal de gás

não afecta a velocidade inicial da reacção. Este facto parece indicar que, na gama de caudais utilizados, não há evidência de limitações à transferência de massa externa, uma vez que o coeficiente de transferência de massa externa depende do caudal. De qualquer modo, e para confirmar este facto, estimou-se o valor deste parâmetro nas actuais condições experimentais através de correlações presentes na literatura. O procedimento utilizado está descrito no Apêndice V. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela seguinte.

Tabela 4.4: Valores estimados teoricamente para o coeficiente de transferência de massa externa em função do caudal de gás para a temperatura de 130 °C

$Q \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
$Re_{y_{particula}}$	0.0237	0.0475	0.0949	0.142	0.190
$k_{g,particula} \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	0.300	0.377	0.476	0.544	0.599

Analisando os dados da Tabela 4.4 pode-se verificar que, para a gama de números de Reynolds relativa às condições em que se realizaram as experiências, será de esperar alteração no valor de k_g com a velocidade do gás. Sendo assim, e uma vez que essa alteração não se reflectiu nas velocidades iniciais observadas experimentalmente, é de esperar que a resistência à transferência de massa externa não seja dominante nestas condições (Froment e Bischoff, 1990).

4.3.2.2 *Transferência de massa interna*

O reagente *A* terá que difundir nos poros da partícula de modo a atingir os grãos. Se esta resistência for dominante sobre as restantes, o tempo t_{RI} necessário para que se atinja a conversão X_B é dado pela seguinte equação (Szekely *et al.*, 1976):

$$t_{RI} = \frac{\rho_B R_p^3 (1 - \epsilon_s)}{18 b C_A D_{ef} R_g} * \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \right] \tag{4.5}$$

sendo D_{ef} a difusividade efectiva do reagente *A* nas partículas do sólido *B*. Este modelo assume que D_{ef} se mantém constante com o progresso da reacção. Esta aproximação poderá não ser realista se com o decorrer da reacção se verificarem importantes modificações na

estrutura do sólido, que poderão ser devidas quer ao bloqueio dos poros quer à abertura de novos poros, dependendo da razão entre os volumes molares do produto e reagente sólidos.

A difusividade efectiva de HCl nas partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi estimada através de alguns modelos encontrados na literatura. O procedimento utilizado está descrito no Apêndice V. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela seguinte.

Tabela 4.5: Valores estimados teoricamente para a difusividade efectiva do HCl nas partículas do reagente sólido para várias temperaturas

T	50°C	70°C	90°C	110°C	130°C
$D_{ef} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$3.09 \cdot 10^{-6}$	$3.33 \cdot 10^{-6}$	$3.58 \cdot 10^{-6}$	$3.82 \cdot 10^{-6}$	$4.06 \cdot 10^{-6}$

4.3.2.3 Difusão no produto sólido

Uma vez formado algum produto sólido D , este ficará, em princípio, ‘agarrado’ à superfície do grão. Sendo assim o reagente A terá que ‘atravessar’ essa camada, difundindo através dela. Se a reacção for controlada por esta resistência, então o tempo t_{DP} necessário para que se atinja a conversão X_B é dado pela seguinte equação (Szekely *et al.*, 1976)

$$t_{DP} = \frac{\rho_B R_g^2}{2bD_s C_A} * \left\{ \frac{\alpha - [(1 - X_B)(1 - \alpha) + \alpha]^{2/3}}{\alpha - 1} - (1 - X_B)^{2/3} \right\} \quad (4.6)$$

sendo D_s a difusividade efectiva do reagente A na camada do produto sólido e α a razão entre o volume molar dos sólidos D e B . Repare-se que esta equação já contempla a variação no tamanho do grão devido à formação do produto sólido.

Esta resistência não deverá ser significativa nos instantes iniciais da experiência uma vez que nessa fase ainda não há produto sólido formado. No entanto poderá ter um papel significativo com o avançar da experiência já que as difusividades efectivas de gases em sólidos são geralmente muito inferiores às difusividades efectivas em partículas porosas (Cussler, 1984).

4.3.2.4 Reacção química

Uma vez ultrapassadas todas as resistências referidas anteriormente, os reagentes A e B estão finalmente em contacto. Então dá-se a reacção química de acordo com a lei cinética:

$$-r_A = k_s C_A^n \quad (4.7)$$

em que $-r_A$ é a velocidade de desaparecimento de A por unidade de área de sólido B , k_s é a constante cinética da reacção química e n é a ordem da reacção. Se a reacção se encontrar então em regime químico, o tempo t_{RQ} necessário para que se atinja a conversão X_B é dado pela seguinte equação (Levenspiel, 1972):

$$t_{RQ} = \frac{\rho_B R_g}{b k_s C_A^n} * \left[1 - (1 - X_B)^{1/3} \right] \quad (4.8)$$

A comparação entre esta resistência e as anteriores é difícil sem conhecer a ordem da reacção e a sua constante cinética k_s . Note-se que para tempos de reacção curtos, correspondentes a conversões muito baixas, as resistências possíveis são apenas a reacção química e a transferência de massa interna, já que o produto sólido ainda não está presente. Existem vários critérios de comparação das resistências à transferência de massa interna e da reacção química (Szekely, 1969; Levenspiel, 1972; Froment e Bischoff, 1990). De entre estes seleccionou-se o critério de Weisz-Prater (Levenspiel, 1972) devido ao facto de ser baseado na velocidade observada experimentalmente. Segundo este critério a resistência à transferência de massa interna deve ser desprezada quando

$$\frac{(-r_{A,m})_{obs} \rho_{ap} (R_p/3)^2}{D_{ef} C_A} < 1 \quad (4.9)$$

sendo $(-r_{A,m})_{obs}$ a velocidade de desaparecimento de A observada experimentalmente, definida por unidade de massa de sólido B e ρ_{ap} a massa volúmica aparente de B , determinada no capítulo anterior ($\rho_{ap} = 1.15 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$). A equação (4.9) deverá ser aplicada às condições experimentais correspondentes a velocidade observada máxima, ou seja, à temperatura de 130 °C. As velocidades iniciais podem ser obtidas através do declive inicial da curva X_B vs. t . Aplicando este critério às condições de entrada do reactor

($C_A = C_{Ae}$), a 130 °C os valores experimentais de $\frac{(-r_{A,m})_{obs}}{C_{Ae}}$ são em média $1.9 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Nestas condições obtém-se $\frac{(-r_{A,m})_{obs} \rho_{ap} (R_p/3)^2}{D_{ef} C_A} \approx 0.014$, o que indica que para as condições de entrada no reactor a resistência controlante deste processo é a reacção química.

4.3.2.5 Combinação de resistências

Raramente uma única resistência poderá explicar a totalidade de uma curva experimental de X_B em função de t . Normalmente um modelo isolado poderá explicar determinadas fases dessa curva, mas entre estas fases haverá um regime transitório no qual poderão ser relevantes mais do que uma resistência em simultâneo. Nestes casos considera-se que as diversas resistências funcionam numa combinação em série, sendo então o tempo total necessário para atingir uma dada conversão X_B dado pela soma dos tempos relativos às resistências consideradas.

De acordo com o que ficou dito acima, é de esperar que esta reacção tenha como resistência dominante a difusão do reagente gasoso no produto sólido. No entanto nos instantes iniciais, devido à ausência deste último, a resistência dominante poderá ser a difusão nos poros do reagente sólido ou a reacção química, indicando o critério de Weisz-Prater que, para as condições de entrada no reactor, esta última deverá ser dominante. É de esperar então que a curva experimental possa ser descrita através de uma combinação de duas resistências: reacção química (ou difusão nos poros do sólido) seguida de difusão no produto sólido.

4.3.3 Reactor diferencial ou reactor de leito fixo?

Nas equações anteriores aparece o termo C_A , que representa a concentração do reagente A no gás. Só que esse termo não pode ser considerado uniforme em todo o reactor uma vez que se observam conversões praticamente totais de A , principalmente nos primeiros segundos de cada experiência. Por outras palavras, a concentração de saída (C_{As}) é consideravelmente menor do que a de entrada (C_{Ae}), chegando mesmo a ser nula para os instantes iniciais em algumas experiências. Este facto exclui a hipótese de tratar este reactor

como um reactor diferencial, ou seja, considerar que a concentração no reactor é uniformemente igual à concentração de entrada. É de salientar que a hipótese de reactor diferencial é usualmente aceite nos trabalhos encontrados na literatura (Uchida *et al.*, 1979; Weinell *et al.*, 1992; Duo *et al.*, 1995).

Por outro lado, a altura reduzida deste reactor também deixa algumas dúvidas sobre a aplicabilidade do conceito de 'reactor de leito fixo'. De facto, é possível estimar a altura deste leito (L) através de cálculos simples relacionando o volume ocupado pelas partículas aí presentes (V_{part}), a porosidade do leito (ε_L) e a secção transversal do reactor:

$$L = \frac{V_L}{S_{reactor}} = \frac{V_{part}/(1 - \varepsilon_L)}{\pi * (1.5 * 10^{-2})^2} \quad (4.10)$$

O termo V_{part} pode-se obter através do quociente entre a massa de sólido presente no leito ($m \approx 20$ mg) e a massa volúmica aparente desse sólido ($\rho_{ap} = 1.15 * 10^3$ kg.m⁻³). O valor de ε_L não é conhecido, mas é sem dúvida superior à porosidade do sólido $\varepsilon_s = 0.5$. Admitindo que $\varepsilon_L = 0.7$ obtém-se $L \approx 8 * 10^{-5}$ m. Sabendo que o diâmetro médio das partículas é aproximadamente 30 μ m, chega-se à conclusão que este 'leito' é constituído por 2 ou 3 camadas de partículas. Se juntarmos a este facto a complexidade das equações que descrevem uma reacção gás-sólido deste tipo num reactor de leito fixo, então somos definitivamente levados a tentar encontrar soluções alternativas, não só numa tentativa de simplificar o esforço de cálculo necessário como também de encontrar uma situação que se aproxime mais da realidade física que se tenta modelizar. Optou-se então por tentar modelizar este leito através de uma cascata de RPAs, numa aproximação mais simplista. De seguida descreve-se este modelo em mais detalhe, assim como os resultados obtidos na modelização.

4.3.4 Modelo dos RPAs em cascata

4.3.4.1 Descrição do modelo

Com este modelo pretende-se aproximar o 'leito fixo' a um conjunto de N reactores perfeitamente agitados (RPAs) em série. Em cada um destes reactores a concentração C_{Ai}

é uniforme, mas variável com o tempo. A concentração de A à entrada de cada RPA (C_{Aei}) será igual à concentração de saída do reactor que o antecede. Exceptua-se evidentemente o primeiro reactor para o qual a concentração de entrada será C_{Ae} . A equação de balanço ao reagente A no i -ésimo RPA é descrita por:

$$QC_{Aei}(t) = QC_{Ai}(t) + \frac{1}{b} \frac{m}{M_B N} \frac{dX_B(t)}{dt} + \frac{\varepsilon_L V_L}{N} \frac{dC_{Ai}(t)}{dt} \quad (4.11)$$

em que V_L representa o volume total do leito e $\frac{m}{M_B N}$ é o número de moles de reagente B inicialmente presentes no reactor i . Assume-se que a massa de reagente B está uniformemente distribuída no leito, quer radialmente quer axialmente. O volume do leito pode-se estimar através de

$$V_L = \frac{m}{(1 - \varepsilon_L) \rho_{ap}} \quad (4.12)$$

Para grãos esféricos a conversão do sólido (X_B) relaciona-se com o raio R de cada grão através da equação

$$X_B(t) = 1 - \left(\frac{R(t)}{R_g} \right)^3 \quad (4.13)$$

Da equação anterior obtém-se

$$\frac{dX_B(t)}{dt} = -\frac{3}{R_g^3} R^2(t) \frac{dR(t)}{dt} \quad (4.14)$$

Substituindo as expressões anteriores na equação (4.11) obtém-se

$$C_{Ai}(t) = C_{Aei}(t) + \frac{3m}{QM_B N b R_g^3} * R^2(t) * \frac{dR(t)}{dt} - \frac{\varepsilon_L m}{QN(1 - \varepsilon_L) \rho_{ap}} * \frac{dC_{Ai}(t)}{dt} \quad (4.15)$$

A relação existente entre t , $R(t)$ e $C_{Ai}(t)$ depende do regime predominante e é descrita pelas equações (4.5), (4.6) e (4.8). Atendendo à equação (4.13) obtém-se então:

Regime químico:

$$t_{RQ} = \frac{\rho_B R_g}{bk_s C_{Ai}^n(t)} * \left[1 - \frac{R(t)}{R_g} \right] \quad (4.16)$$

Regime controlado por difusão nos poros:

$$t_{RI} = \frac{\rho_B R_p^3 (1 - \epsilon_s)}{18b C_{Ai}(t) D_{ef} R_g} * \left[1 - 3 \left(\frac{R(t)}{R_g} \right)^2 + 2 \left(\frac{R(t)}{R_g} \right)^3 \right] \quad (4.17)$$

Regime controlado por difusão no produto:

$$t_{DP} = \frac{\rho_B R_g^2}{2b D_s C_{Ai}(t)} * \left\{ \frac{\left[\alpha - \left(\frac{R(t)}{R_g} \right)^3 (1 - \alpha) + \alpha \right]^{2/3}}{\alpha - 1} - \left(\frac{R(t)}{R_g} \right)^2 \right\} \quad (4.18)$$

A parcela $\frac{\epsilon_L V_L}{N} * \frac{dC_{Ai}(t)}{dt}$ na equação (4.11) representa o termo de acumulação em cada RPA, que se espera que seja desprezável face às outras parcelas na medida em que o volume de cada um destes reactores é muito pequeno. De qualquer modo compararam-se os resultados previstos através deste modelo considerando ou não o termo de acumulação e constatou-se que efectivamente a introdução deste termo não afecta os resultados obtidos. Por este motivo, e tendo ainda em conta que o esforço de cálculo é bastante menor quando se despreza o termo de acumulação, apresenta-se aqui apenas o procedimento utilizado na ausência desse termo. No Apêndice VI apresenta-se o procedimento seguido nas simulações em que a parcela relativa à acumulação foi considerada, assim como a comparação entre os resultados obtidos em ambos os casos.

O procedimento utilizado para obter a curva teórica da conversão X_B em função do tempo para a cascata de RPAs, desprezando o termo de acumulação, foi o seguinte:

- A expressão de $C_{Ai}(t)$ dada pela equação (4.15) simplifica-se neste caso para

$$C_{Ai}(t) = C_{Aei}(t) + \frac{3m}{QM_B N b R_g^3} * R^2(t) * \frac{dR(t)}{dt} \quad (4.19)$$

Substitui-se então esta equação na equação correspondente à resistência dominante, (4.16), (4.17) ou (4.18) e obtém-se uma equação diferencial em t e R .

- A relação entre R e t é obtida através da integração numérica da equação diferencial referida no ponto anterior. Para a integração numérica utilizou-se a sub-rotina SFLINT (Faria e Azevedo, 1996). Esta sub-rotina utiliza o método de Runge Kutta/Fehlberg para resolução de equações diferenciais de 1ª ordem (Chapra e Canale, 1985). O passo de integração escolhido nesta simulação correspondeu ao tempo de amostragem experimental de 1 segundo para facilitar a posterior comparação entre os resultados do modelo e os experimentais. Este passo mostrou-se adequado para a integração numérica.
- Obtém-se então para cada RPA o valor de R correspondente a cada segundo, e a partir deste valor calcula-se a correspondente conversão do sólido X_B . A concentração à saída de cada RPA é então calculada através da seguinte equação (forma integrada da equação (4.19)):

$$C_{Ai}(t) = C_{Aei}(t) - \frac{m}{bQM_B N} * (X_B(t) - X_B(t-1)) \quad (4.20)$$

- No final obtém-se uma lista dos valores obtidos para a concentração à saída de cada RPA em cada segundo, assim como a conversão do sólido B em cada RPA também para cada segundo.
- Uma vez que se assume uma distribuição uniforme do sólido B , a conversão global X_B calcula-se, para cada instante de tempo, através do somatório das conversões em cada reactor obtidas no ponto anterior dividido pelo número de RPAs.

Elaborou-se um programa em Fortran 77 para realizar o procedimento descrito acima. O programa intitula-se LFCASCATA e a sua listagem encontra-se no Apêndice VIII. As variáveis de entrada são as seguintes:

- Número de RPAs;
- Parâmetros cinéticos: ordem da reacção e constante cinética;
- Difusividade efectiva nas partículas e difusividade no produto sólido;
- Concentração à entrada do reactor, massa inicial de reagente B e caudal de gás.

O utilizador deverá definir no programa qual(uais) a(s) resistência(s) dominante(s). O ficheiro de resultados elaborado pelo programa é uma listagem dos valores da conversão de reagente sólido (X_B) e da concentração à saída do reactor (C_{As}) para cada instante de tempo.

4.3.4.2 Simulações com o programa LFCASCATA

Simularam-se algumas curvas teóricas obtidas através deste modelo fazendo variar os principais parâmetros que o caracterizam. A influência desses parâmetros nos resultados previstos pelo modelo apresenta-se de seguida. As simulações que se vão apresentar foram efectuadas mantendo as variáveis experimentais nos seus valores típicos: $C_{Ae}=1*10^{-2}$ mol.m⁻³, $m=2*10^{-5}$ kg, $Q=3*10^{-5}$ m³.s⁻¹. É no entanto de referir que se verificou a influência destes três parâmetros, cobrindo toda a gama experimental de cada um deles, mas concluiu-se que nada haveria a acrescentar ao que vai ser discutido em seguida.

4.3.4.2.1 Número de RPAs (N):

Como seria de prever, verificou-se que a conversão prevista pelo modelo aumenta à medida que aumenta o número de reactores em cascata (ver Figura 4.10). No entanto esta influência deixa praticamente de se notar para valores de N superiores a 5-6, independentemente dos valores dos restantes parâmetros do modelo. Considerou-se então $N=10$ nas simulações que se seguiram e na modelização das curvas experimentais.

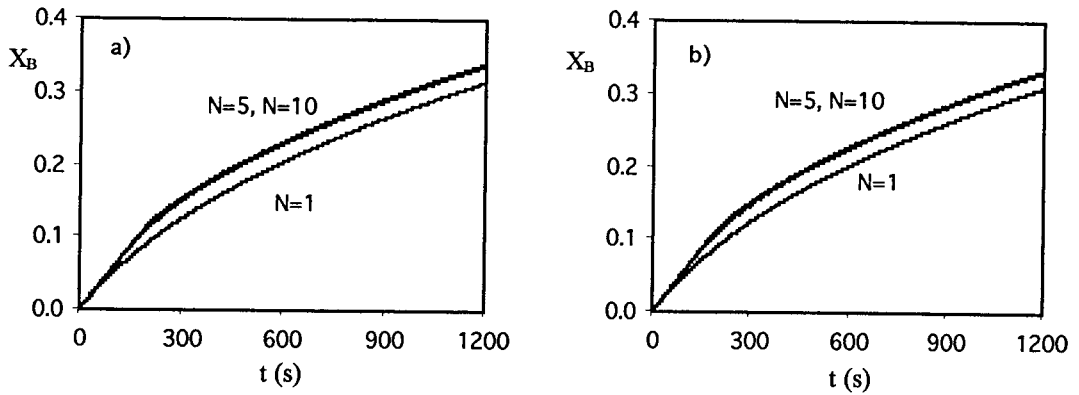


Figura 4.10 - Influência do nº de reactores em cascata na conversão do reagente sólido prevista pelo modelo da cascata de RPAs:

- a) curva obtida considerando combinação das resistências por reacção química e difusão no produto sólido ($n=1$, $k_s=1 \text{ m.s}^{-1}$, $D_s=2*10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)
 b) curva obtida considerando combinação das resistências por transferência de massa interna e difusão no produto sólido ($D_{ef}=5*10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $D_s=2*10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

4.3.4.2.2 Resistências dominantes:

Simularam-se as curvas teóricas previstas por este modelo para as possíveis resistências dominantes. Os resultados obtidos apresentam-se nas figuras 4.11 e 4.12.

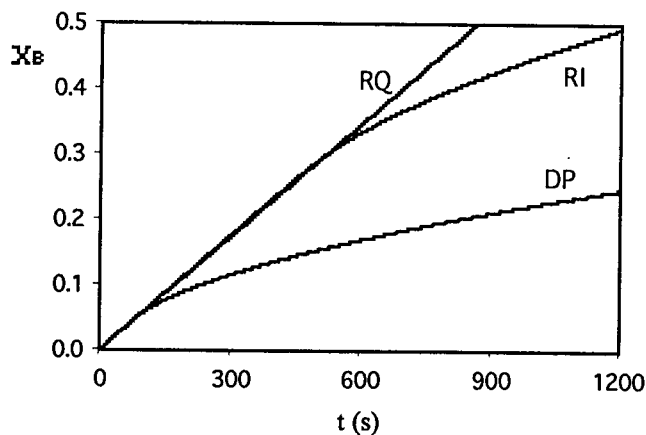


Figura 4.11 - Curvas previstas pelo modelo dos reactores em cascata para três possíveis resistências controlantes (RQ: $n=1$, $k_s=1*10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$; RI: $D_{ef}=5*10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$; DP: $D_s=1*10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

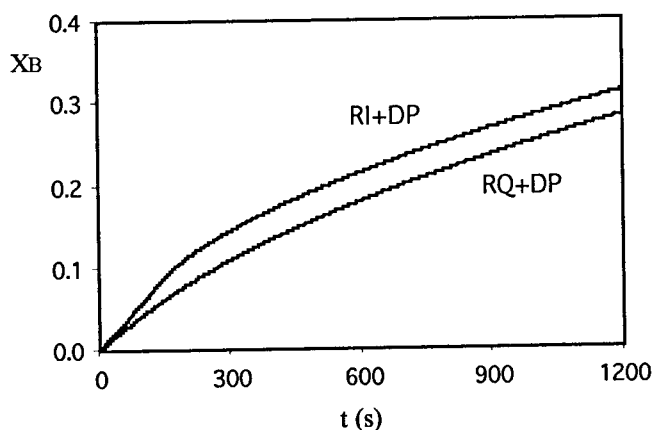


Figura 4.12 - Curvas previstas pelo modelo dos reatores em cascata para duas possíveis combinações de resistências (RQ+DP: $n=1$, $k_s=5 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, $D_s=2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$; RI+DP: $D_{ef}=1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $D_s=2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

Observando a Figura 4.11 pode-se concluir que nem a resistência à reacção química nem a resistência à transferência de massa interna podem isoladamente explicar a forma das curvas experimentais. Na Figura 4.12 pode-se verificar que qualquer uma das combinações de resistências apresentadas origina curvas teóricas cuja forma é semelhante à das curvas obtidas nas experiências com humidade. Isto indica que nestas condições operatórias, como já se tinha previsto na secção 4.3.2.5, a reacção em estudo deve ser controlada por uma destas duas combinações de resistências. Repare-se que, no entanto, nenhuma destas curvas teóricas prevê a paragem total da reacção que se observou nas experiências a seco. Deverá então existir um fenómeno adicional ainda não considerado que está a influenciar o comportamento da reacção nesse caso.

4.3.4.2.3 Constante cinética e ordem da reacção

A influência da constante cinética k_s e da ordem da reacção foi determinada simulando as curvas teóricas para várias combinações destes dois parâmetros, assumindo como resistências controlantes a reacção química e a difusão no produto sólido. Os resultados obtidos referentes ao efeito da constante cinética apresentam-se na Figura 4.13.

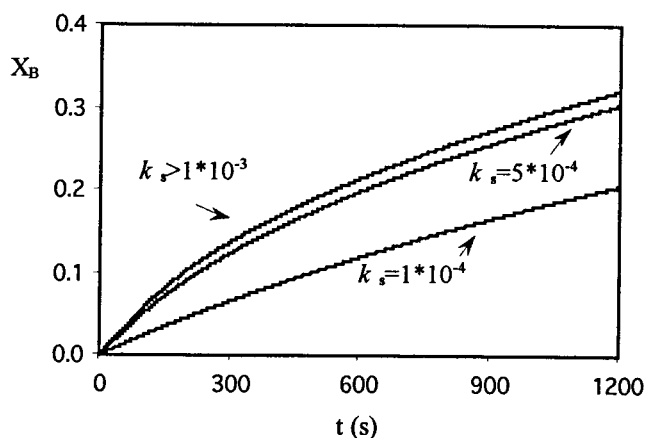


Figura 4.13 - Curvas previstas pelo modelo dos reactores em cascata para combinação das resistências à reacção química e difusão no produto sólido para vários valores da constante cinética (k_s em m.s^{-1} , $n=1$, $D_s=2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

Analisando a figura anterior pode-se concluir que, como seria de esperar, a conversão do sólido aumenta à medida que k_s aumenta. No entanto verifica-se que, no caso de reacção de 1ª ordem relativamente ao reagente A , para valores de $k_s > 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e mantendo fixo o valor de D_s , as curvas obtidas são sempre coincidentes. Este facto foi igualmente verificado por Duo *et al.* (1993), mas para $k_s > 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Este fenómeno foi observado nas simulações para várias condições experimentais diferentes e para qualquer valor do parâmetro D_s . Isto acontece porque, em regime químico, quando a velocidade intrínseca da reacção é suficientemente elevada todo o reagente gasoso é consumido e a conversão obtida atinge um valor máximo. Nestas circunstâncias um aumento na constante k_s não resulta num aumento da conversão uma vez que esta já é a máxima possível. Para confirmar esta hipótese analisaram-se os valores previstos pelo modelo para a concentração de A à saída do reactor em função do tempo. Na Figura 4.14 apresentam-se esses resultados para dois valores típicos da concentração de A à entrada. Efectivamente verifica-se que para valores de $k_s > 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ na fase inicial da curva nenhum reagente A sai do reactor, mesmo para o valor mais elevado de C_{Ac} . Confirma-se assim a hipótese de que este reagente é totalmente consumido nesta fase do processo. A duração desta fase inicial é, evidentemente, tanto mais pequena quanto maior for a concentração de A à entrada.

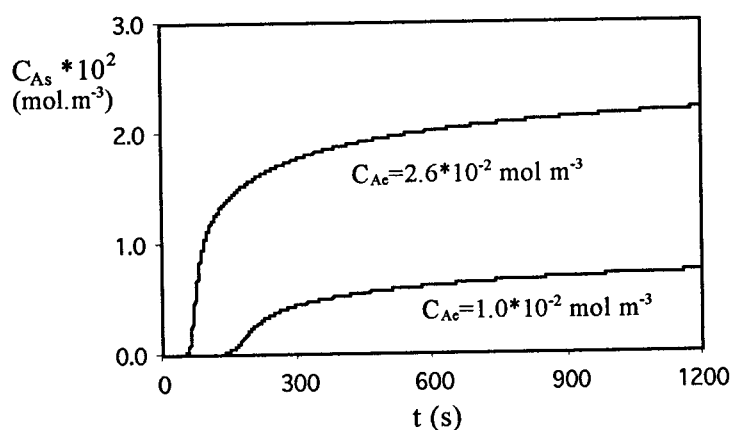


Figura 4.14 - Concentração de A à saída do reactor prevista pelo modelo da cascata de RPAs para combinação das resistências à reacção química e difusão no produto sólido ($n=1$, $k_s > 1 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $D_s = 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

Os resultados relativos à influência da ordem da reacção apresentam-se na Figura 4.15. Pode-se verificar que quanto maior for n menor será a conversão X_B prevista por este modelo. Este resultado é esperado uma vez que nas actuais condições experimentais a concentração C_A é sempre inferior a 1 mol.m^{-3} .

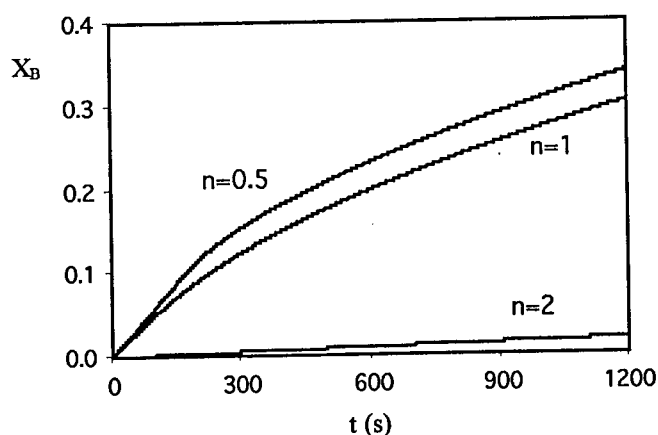


Figura 4.15 - Curvas previstas pelo modelo dos reactores em cascata para combinação das resistências à reacção química e difusão no produto sólido correspondentes a diferentes ordens da reacção ($k_s = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{3n-2} \text{ mol}^{1-n} \text{ s}^{-1}$, $D_s = 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

Para reacções de ordem diferente de 1 continua-se a verificar a coincidência das curvas X_B vs. t previstas pelo modelo a partir de um determinado valor de k_s , sendo esse valor tanto mais elevado quanto maior for a ordem da reacção. Por exemplo, a curva apresentada na Figura 4.15 correspondente a $n=0.5$ é sempre a mesma para qualquer valor de $k_s > 5 \cdot 10^{-4}$

$\text{m}^{-0.5}\text{mol}^{0.5}\text{s}^{-1}$ e é ainda coincidente com a curva prevista para $n=1$ e $k_s > 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$. Para $n=2$ as curvas X_B vs. t passam a ser coincidentes para valores de $k_s > 0.5 \text{ m}^4\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Na sequência das simulações realizadas é portanto de salientar que, a partir de um determinado valor de k_s , o modelo não prevê a existência de qualquer sensibilidade dos resultados quer à constante cinética quer à ordem da reacção.

4.3.4.2.4 Difusividade efectiva do gás nas partículas do reagente sólido

Simularam-se igualmente algumas curvas teóricas correspondentes à combinação das resistências à transferência de massa interna e difusão no produto sólido, considerando diferentes valores para a difusividade efectiva D_{ef} . Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 4.16. Nesta figura pode-se observar um comportamento semelhante ao já descrito no ponto anterior, isto é, para valores de $D_{ef} > 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ as curvas simuladas por este modelo são coincidentes mantendo fixo o valor da difusividade no sólido D_s . Conclui-se então que, à semelhança do que já se verificou em regime químico para valores elevados de k_s , também em regime controlado pela transferência de massa interna para valores elevados de D_{ef} a limitação ao progresso da reacção na sua fase inicial é o consumo total de reagente gasoso.

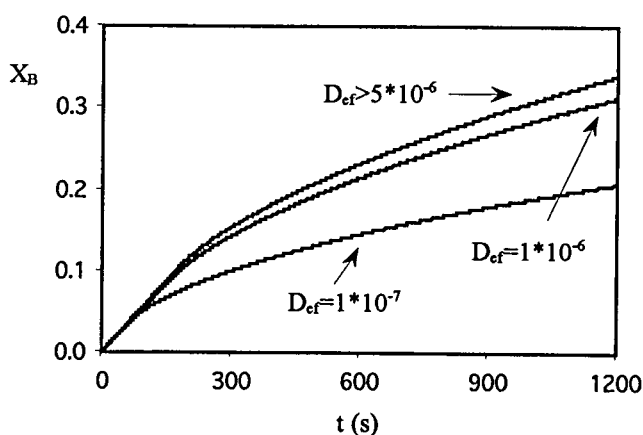


Figura 4.16 - Curvas previstas pelo modelo dos reactores em cascata para combinação das resistências à transferência de massa interna e difusão no produto sólido para vários valores da difusividade efectiva (D_{ef} em $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, $D_s = 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

Comparando as curvas teóricas previstas para reacção de 1ª ordem e $k_s > 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (Figura 4.13) e $D_{ef} > 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (Figura 4.16), simuladas para o mesmo valor da difusividade no produto sólido D_s , verifica-se que estas são coincidentes. Conclui-se assim que para estes valores elevados de k_s ou D_{ef} não é possível distinguir entre os resultados previstos pelo modelo considerando qualquer uma destas resistências combinada com a resistência à difusão no produto sólido.

4.3.4.2.5 Difusividade do gás no produto sólido

Verificou-se a influência deste parâmetro nas curvas previstas pelo modelo da cascata de RPAs. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 4.17. Observou-se que os instantes iniciais da reacção não são afectados por alterações a D_s : a conversão X_B prevista para esta fase depende apenas da resistência controlante ser a reacção química ou a difusão nos poros e dos correspondentes valores de k_s ou D_{ef} . Mais uma vez se verifica que para valores suficientemente elevados destes parâmetros a conversão prevista pelo modelo para a fase inicial não depende de nenhum daqueles factores. No entanto, como se pode verificar na Figura 4.17, o parâmetro D_s influencia significativamente a conversão obtida passados os instantes iniciais da reacção.

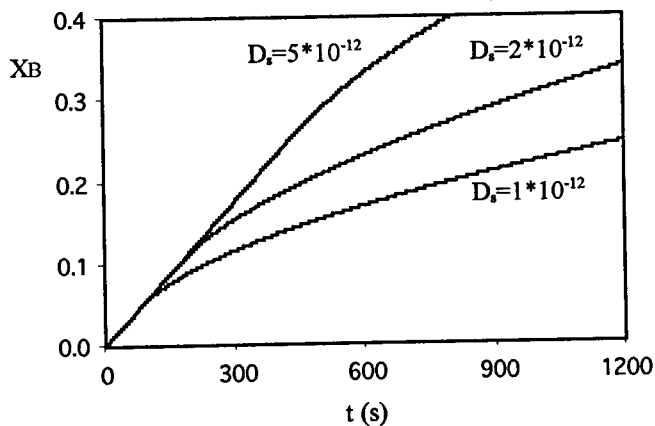


Figura 4.17 - Curvas previstas pelo modelo dos reactores em cascata para vários valores da difusividade no produto sólido (D_s em $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, $n=1$, $k_s > 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ou $D_{ef} > 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

4.3.4.2.6 Evolução do comportamento da reacção ao longo do leito de partículas

Os valores da concentração de reagente A à saída de cada RPA e a correspondente conversão do sólido em cada um destes reactores permitem avaliar a evolução do comportamento da reacção ao longo de leito de partículas prevista por este modelo. Os resultados obtidos apresentam-se nas figuras 4.18 e 4.19.

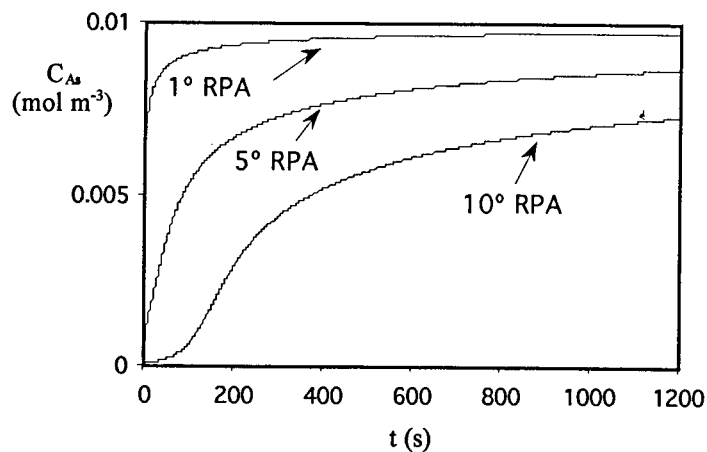


Figura 4.18 - Resultados previstos pelo modelo dos reactores em cascata para a concentração de A ao longo do leito de partículas ($C_{Ae}=1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$, $n=1$ e $k_s > 1 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ou $D_{ef} > 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $D_s = 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

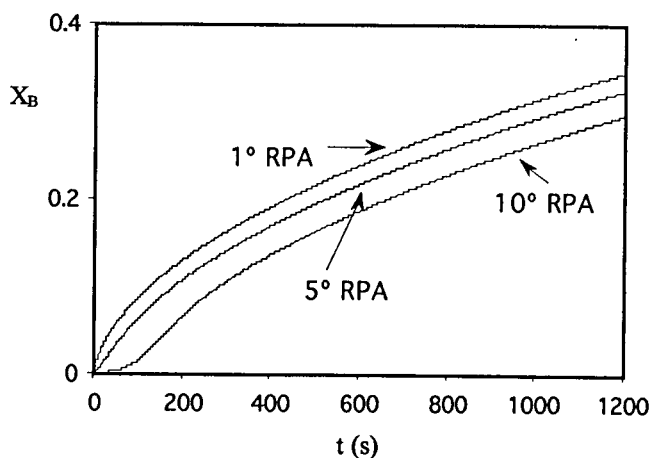


Figura 4.19 - Resultados previstos pelo modelo dos reactores em cascata para a conversão do sólido obtida ao longo do leito de partículas ($n=1$, $k_s > 1 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ou $D_{ef} > 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $D_s = 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

A Figura 4.18 mostra que existem grandes gradientes de concentração do reagente A ao longo do leito de partículas, principalmente nos instantes iniciais da reacção. A evolução da

conversão do sólido revelada na Figura 4.19 está dentro do esperado face aos valores da concentração do reagente gasoso ao longo do leito. Mais uma vez fica patente que nos instantes iniciais a conversão do reagente gasoso é completa, sendo o progresso da reacção limitado nesta fase pela falta deste reagente.

4.3.4.3 Modelização das curvas experimentais

4.3.4.3.1 Determinação da resistência controlante

Compararam-se os resultados experimentais da conversão de sólido X_B na fase inicial de cada experiência com os previstos pelo modelo dos reactores em cascata. Na Figura 4.20 apresentam-se os dados para duas experiências típicas representativas das concentrações de A à entrada mínima e máxima estudadas experimentalmente.

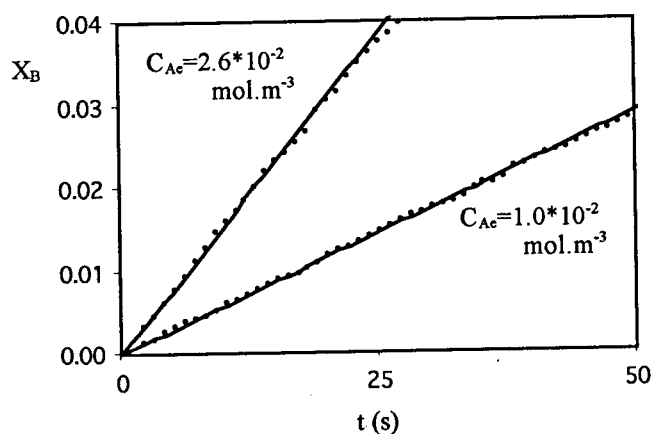


Figura 4.20 - Resultados experimentais e previstos pelo modelo dos RPAs em cascata para a fase inicial da reacção (experiências H501 e H504, parâmetros do modelo: $n=1$, $k_s > 1 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ou $D_{ef} > 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

Pode-se observar que para ambos os casos a curva experimental é bem descrita pelo modelo, assumindo valores elevados para k_s ou D_{ef} . Este comportamento foi observado para a globalidade das experiências, quer na presença quer na ausência de humidade no gás, já que, como foi visto atrás, estas apresentam resultados semelhantes para a fase experimental inicial. Conclui-se portanto que a reacção é controlada nos instantes iniciais pelo consumo total do reagente A , e em seguida pela difusão de A no produto sólido, a partir do momento em que este exista em quantidade suficiente para se notar o seu efeito. Sendo assim não será possível a partir destes dados experimentais determinar os

parâmetros cinéticos n e k_s , apenas se podendo concluir que esta constante cinética terá valores superiores a 10^{-3} m.s^{-1} , correspondendo portanto a uma reacção química muito rápida. Quanto à difusividade efectiva D_{ef} , verifica-se que o valor estimado para este parâmetro (ver 4.3.2.2) se adapta bem a estas observações.

4.3.4.3.2 Determinação da difusividade no produto sólido para as experiências com humidade

Como já foi referido atrás (ver 4.3.4.2.2) este modelo não consegue explicar a forma da curva observada para as experiências a seco. Sendo assim a análise que se segue foi aplicada apenas às experiências com humidade. O comportamento da reacção na ausência de humidade será discutido mais tarde (ver 4.3.6).

Na presença de humidade a resistência dominante para esta reacção é a difusão no produto sólido. Deverá então ser possível obter o valor experimental do parâmetro D_s por comparação entre as observações experimentais e as previsões teóricas, agora considerando a totalidade da curva.

Dada a grande dispersão nos resultados experimentais de X_B (devida ao cálculo da derivada numérica já referida na secção 4.2.2.1), torna-se difícil fazer a comparação entre estes resultados e os obtidos na modelização. Sendo assim optou-se por modelizar os valores experimentais 'em bruto', ou seja, modelizar a resposta do eléctrodo de pH. Designaremos então por $N_A(t)$ a quantidade de iões H^+ , expressa em moles, presente no borbulhador em cada instante de tempo e por $y(t)$ a correspondente resposta do eléctrodo. A relação entre $N_A(t)$ e X_B é dada pela seguinte equação:

$$N_A(t) = y_0 + Q * t - 2 \frac{m}{M_B} * X_B \quad (4.21)$$

em que y_0 representa a quantidade de iões H^+ presente no borbulhador no início da experiência, que neste caso coincide com a resposta do eléctrodo.

Os dados experimentais $y_{exp}(t)$ obtém-se directamente da resposta do eléctrodo. Para a obtenção dos valores previstos pelo modelo $y_{mod}(t)$ é necessário recorrer à equação (4.3), que relaciona $N_A(t)$ com $y(t)$:

$$N_A(t) = y(t) + \tau \frac{dy(t)}{dt} \quad (4.3)$$

Conhecendo X_B em função do tempo (obtido através da aplicação do modelo da cascata de RPAs para um dado valor de D_s), obtém-se $N_A(t)$ através da equação (4.21). Para obter $y_{mod}(t)$ bastará resolver a equação diferencial definida por (4.3). Uma vez que o modelo dos RPAs em cascata aqui apresentado fornece os valores de X_B em função do tempo discretizados de segundo a segundo, terá que se recorrer à resolução numérica da equação (4.3). Para esse efeito utilizou-se mais uma vez a sub-rotina SFLINT (Faria e Azevedo, 1996). Elaborou-se então um programa em Fortran 77 para realizar o procedimento descrito acima. O programa intitula-se MODLFY e a sua listagem apresenta-se no Apêndice VIII. As variáveis de entrada deste programa são as seguintes:

- Difusividade no produto sólido;
- Concentração à entrada do reactor, massa de reagente B no leito, caudal de gás e quantidade de iões H^+ inicialmente presentes na solução do frasco lavador de gases.

O programa fornece como saída uma listagem dos valores previstos pelo modelo dos RPAs em cascata para a resposta do eléctrodo $y_{mod}(t)$ para cada instante de tempo.

Repare-se que o único parâmetro deste modelo é a difusividade de A no produto sólido. Para obter o valor deste parâmetro que melhor modeliza as curvas experimentais fez-se uma optimização não-linear através do método da análise dos mínimos quadrados procurando minimizar as diferenças entre os valores experimentais e teóricos de $y(t)$. O optimizador utilizado foi o programa MSGA (Salcedo *et al.*, 1990; Salcedo, 1992), ao qual foi acoplado o programa MODLFY na forma de sub-rotina. A função objectivo é definida como:

$$Fobj = \sum (y_{mod} - y_{exp})^2 \quad (4.22)$$

Numa primeira fase realizaram-se estas optimizações para cada experiência individualmente. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.6. Pode-se verificar que os valores de D_s estão dentro da gama $2 \cdot 10^{-13}$ a $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valores típicos para difusividades de gases em sólidos (Cussler, 1984).

Tabela 4.6: Resultados das optimizações para obtenção do coeficiente de difusão no produto sólido através do modelo da cascata de RPAs

EXP	$D_s * 10^{12}$ ($m^2.s^{-1}$)	$Fobj * 10^7$ (mol^2)	EXP	$D_s * 10^{12}$ ($m^2.s^{-1}$)	$Fobj * 10^7$ (mol^2)
H501	2.54	5.00	H901	0.265	3.47
H502	2.52	9.10	H902	0.200	3.86
H503	2.85	2.54	H903	1.50	0.633
H504	1.62	2.14	H904	0.748	7.23
H505	2.86	9.19	H905	0.722	4.70
H506	2.75	6.21	H906	0.666	8.09
H507	4.04	103	H907	0.869	14.4
H508	1.61	7.44	H908	1.92	4.99
H509	3.71	7.78			
H701	0.909	4.41	H1101	0.782	3.93
H702	0.915	2.97	H1102	0.767	3.50
H703	1.72	5.04	H1301	0.529	3.28
H704	2.49	5.96	H1302	0.564	4.12
H705	1.21	3.51			
H706	1.45	2.65			
H707	2.37	1.22			
H708	2.44	10.0			

As curvas teóricas simuladas com os resultados obtidos na optimização ajustam razoavelmente bem os resultados experimentais, como se pode verificar pelas figuras 4.21 e 4.22, que mostram a comparação entre os resultados previstos pelo modelo e os resultados experimentais quer para a curva X_B vs. t quer para a curva y vs. t uma vez que foi esta a utilizada para a optimização. Nessas figuras apresentam-se os resultados para duas experiências típicas, que foram escolhidas por corresponderem respectivamente ao pior e melhor valor da função objectivo obtidos na optimização. As restantes experiências apresentam portanto ajustes de qualidade intermédia.

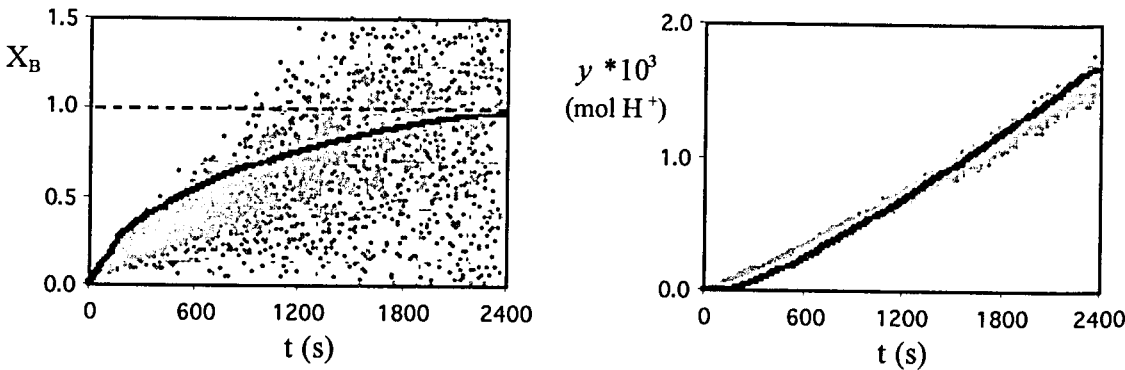


Figura 4.21 - Comparação entre as curvas experimentais e as curva teóricas previstas pelo modelo da cascata de RPAs para o valor óptimo de D_s para a experiência H507

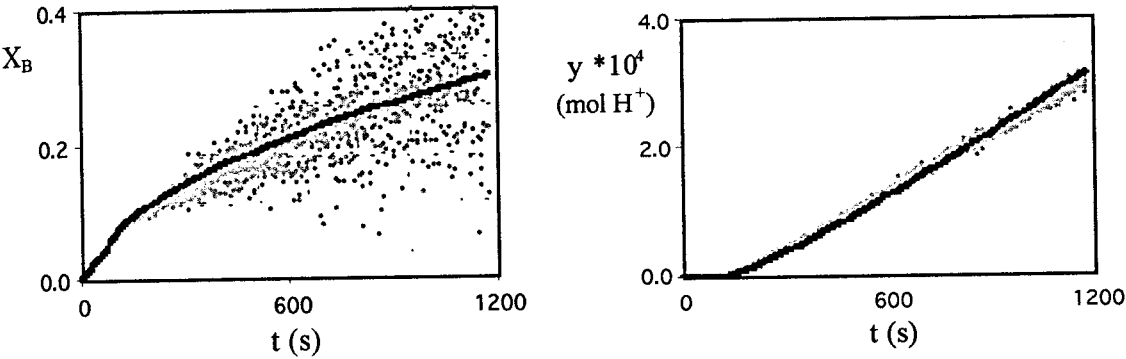


Figura 4.22 - Comparação entre as curvas experimentais e as curva teóricas previstas pelo modelo da cascata de RPAs para o valor óptimo de D_s para a experiência H903

Uma vez que o parâmetro D_s depende apenas da temperatura, e eventualmente da humidade relativa, de acordo com o previsto na secção 4.2.5, é de esperar que todas as experiências realizadas nas mesmas condições de T e HR tenham o mesmo valor para D_s . Então todas as experiências nestas condições foram agrupadas e optimizadas em simultâneo para este parâmetro. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Resultados da optimização conjunta de todas as experiências nas mesmas condições de temperatura e humidade relativa para obtenção do coeficiente de difusão no produto sólido através do modelo da cascata de RPAs

T (°C)	HR (%)	Nº exp	$D_s * 10^{12}$ (m ² .s ⁻¹)	$Fobj * 10^7$ (mol ²)
50	25	2	2.53	14.1
	46	6	3.21	249
	57	1	3.71	7.78
70	7.4	2	0.912	7.38
	14	4	1.48	118
	24	2	2.40	599
90	1.5	2	0.231	8.02
	2.8	4	0.783	37.5
	5.0	2	1.36	47.5
110	-	2	0.774	7.44
130	-	2	0.546	7.48

Obtiveram-se assim vários valores para D_s , correspondendo a diferentes valores de temperatura e humidade relativa. Comparando as funções objectivo obtidas nesta optimização (última coluna da Tabela 4.7) com o somatório das funções objectivo obtidas na optimização para as experiências correspondentes consideradas individualmente (Tabela

4.6) pode-se concluir que a qualidade dos ajustes pouco foi alterada.

A partir destes valores de D_s vs. T e HR é possível estimar a energia de activação para esta difusão no estado sólido, assim como a sua dependência na humidade relativa do meio. Admitindo que a dependência na temperatura é descrita por uma lei de Arrhenius, então D_s pode ser obtido através de uma relação do tipo

$$D_s = D_{s0} \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) * f(HR) \quad (4.23)$$

com T em Kelvin e sendo $f(HR)$ a função que traduz a dependência de D_s com a humidade relativa. Para estimar a forma da função $f(HR)$ substituiu-se na equação anterior a energia de activação por um valor típico encontrado na literatura: $E_{act}=15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Weinell *et al.*, 1992). Representando graficamente os valores experimentais de $D_s / \exp(-E_{act} / RT)$ em função da humidade relativa verifica-se que existe uma relação linear altamente significativa. Este facto indica que $f(HR)$ poderá ser descrita por uma função linear. Sendo assim sugere-se a seguinte relação para obter a difusividade D_s :

$$D_s = D_{s0} * K_{HR} * \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) * \frac{[H_2O]}{[H_2O]_{sat}} \quad (4.24)$$

em que K_{HR} é a constante que relaciona D_s com a humidade relativa e $[H_2O]_{sat}$ representa a concentração de água no gás nas condições de saturação. Este valor pode ser estimado através da equação de Antoine (Foust *et al.*, 1980):

$$[H_2O]_{sat} = \frac{10^{[7.96681-166821/(228+T)]}}{760 - 10^{[7.96681-166821/(228+T)]}} \quad (4.25)$$

O valor dos parâmetros E_{act} e $D_{s0} * K_{HR}$ foram obtidos através da minimização dos quadrados dos resíduos entre os valores de D_s listados na Tabela 4.7 e os obtidos através das equações (4.24) e (4.25). Note-se que apenas foram consideradas as experiências correspondentes às temperaturas inferiores a 100 °C já que para os restantes casos a equação (4.25) não tem sentido físico. O valor obtido na optimização para $D_{s0} * K_{HR}$ foi $1.43 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Quanto à energia de activação correspondente à difusividade no estado sólido obteve-se o valor de $E_{act}=26.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, resultado próximo do valor avançado por

Duo *et al.* (1993) de 19 kJ.mol^{-1} , e que está entre os valores obtidos por Weinell *et al.* (1992) e Duo *et al.* (1995) respectivamente $10\text{-}15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e 36.5 kJ.mol^{-1} . Na Figura 4.23 apresentam-se os valores de D_s obtidos e os resultados do modelo proposto para as três temperaturas analisadas. Pode-se verificar os valores de D_s são razoavelmente previstos pela equação (4.24).

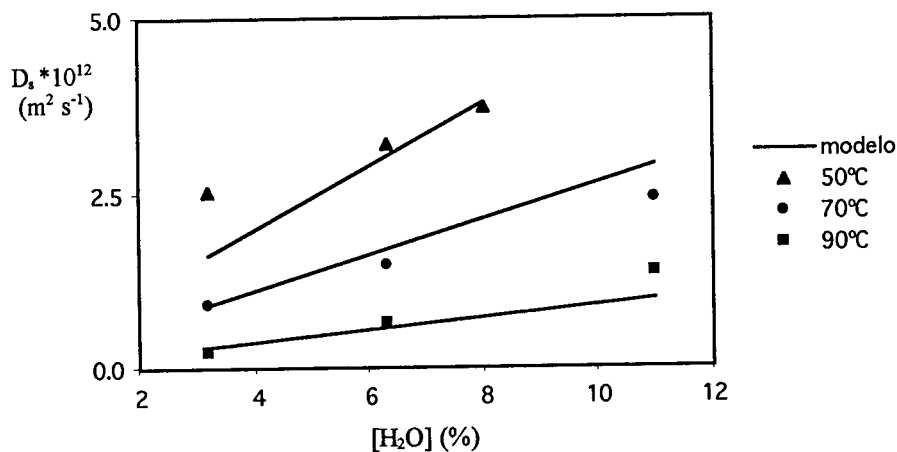


Figura 4.23 - Comparação entre os valores de D_s obtidos através do modelo da cascata de RPAs e os previstos pela equação (4.24)

4.3.4.3.3 Difusividade variável para as experiências com humidade

Analisando as figuras 4.21 e 4.22 pode-se verificar que a principal falha do modelo aí apresentado está em que não se consegue ajustar bem simultaneamente a fase inicial e a fase final da curva. Aparentemente a resistência ao progresso da reacção é maior para a fase inicial do que para a fase final da curva, sugerindo que o coeficiente de difusão D_s possa estar a aumentar com o tempo. Já foi referido no ponto 4.1 que há evidência experimental de outros autores (Jozewicz e Gullet, 1995) no sentido de que o produto desta reacção se altera com o tempo devido à formação de uma solução sólida entre os compostos $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Ca(OH)_2 . Então, se o produto sólido está a variar com o tempo, é de admitir a hipótese de que o coeficiente de difusão do reagente A nesse produto sólido possa também variar com o tempo. Sob esta perspectiva realizaram-se novas optimizações, introduzindo agora um novo parâmetro de optimização relativo à variação de D_s . Verificou-se que uma simples relação linear representa bem os resultados experimentais

obtidos. Então, segundo esta hipótese, o coeficiente de difusão D_s pode ser estimado para cada valor de t através de uma expressão do tipo

$$D_s = D_{si} + A * t \quad (4.26)$$

Os resultados desta nova optimização, agora com dois parâmetros, D_{si} e A , apresentam-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Resultados das optimizações para obtenção do coeficiente de difusão no produto sólido variável através do modelo da cascata de RPAs

EXP	$D_{si} * 10^{12}$ ($m^2.s^{-1}$)	$A * 10^{15}$ ($m^2.s^{-2}$)	$Fobj * 10^7$ (mol^2)	melhoria (%)
H501	1.54	1.45	1.72	66
H502	1.12	2.05	1.83	80
H503	0.944	2.99	0.0849	96
H504	0.537	1.64	0.126	94
H505	0.994	2.79	1.22	87
H506	1.30	2.13	1.50	76
H507	0.616	2.86	39.7	61
H508	1.26	4.69	7.30	2
H509	1.74	2.95	0.765	90
H701	0.909	0	4.41	0
H702	0.915	0	2.97	0
H703	0.193	2.18	0.410	92
H704	1.34	1.67	1.58	73
H705	1.21	0	35.1	0
H706	1.26	0.237	25.6	3
H707	0.756	2.36	2.21	82
H708	0.818	2.11	38.0	58
H901	0.265	0	3.47	0
H902	0.200	0	3.86	0
H903	1.50	0	0.633	0
H904	0.748	0	7.23	0
H905	0.722	0	4.70	0
H906	0.465	0.273	7.26	10
H907	0.144	1.06	3.23	78
H908	0.569	1.88	4.61	8
H1101	0.782	0	3.93	0
H1102	0.767	0	3.50	0
H1301	0.529	0	3.28	0
H1302	0.564	0	4.12	0

Como seria de esperar, os valores da função objectivo baixaram para muitas experiências. Na última coluna dessa tabela listam-se os valores das diferenças relativas entre a actual função objectivo e a obtida nas optimizações considerando D_s constante no tempo. Pode-se verificar que em alguns casos essa melhoria foi muito significativa. Repare-se ainda que

as maiores reduções na função objectivo correspondem às experiências realizadas às temperaturas mais baixas e/ou às concentrações de água mais elevadas no gás. Por exemplo, a 50 °C houve uma diminuição da função objectivo para todas as experiências com esta nova optimização enquanto que a 90 °C só se registaram melhorias para 3 das 8 experiências, correspondendo às concentrações de água mais elevadas. A 110 e 130 °C não se obteve qualquer melhoria nos ajustes efectuados.

Nas figuras 4.24 e 4.25 comparam-se as curvas experimentais com as curvas teóricas previstas por este modelo para duas experiências, que mais uma vez foram seleccionadas por corresponderem ao maior e menor valor da função objectivo. Pode-se verificar que para ambos os casos as previsões do modelo são muito próximas dos resultados experimentais.

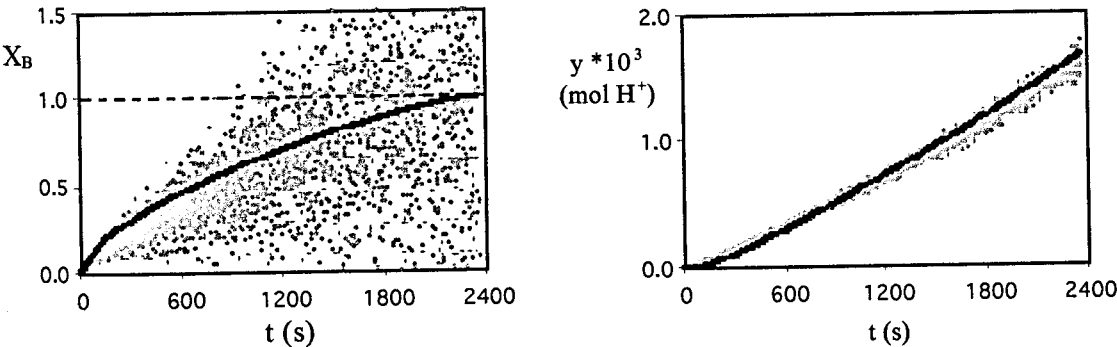


Figura 4.24 - Comparação entre as curvas experimentais e as curva teóricas previstas pelo modelo da cascata de RPAs considerando D_s variável com o tempo para a experiência H507

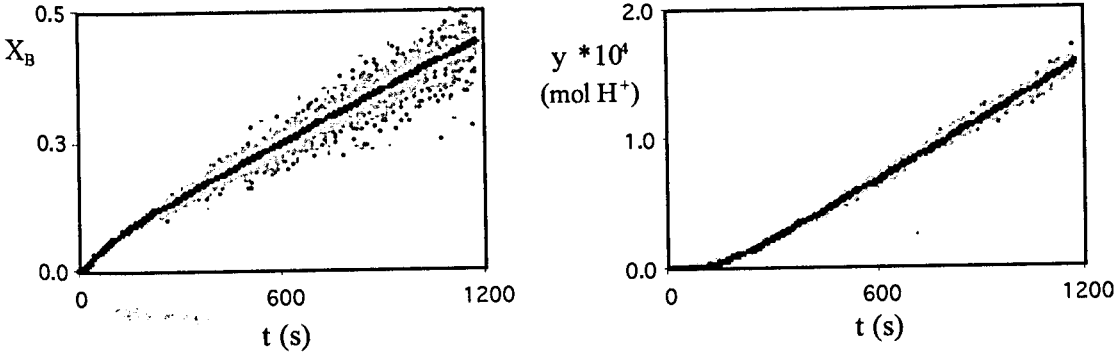


Figura 4.25 - Comparação entre as curvas experimentais e as curva teóricas previstas pelo modelo da cascata de RPAs considerando D_s variável com o tempo para a experiência H503

Os resultados apresentados na Tabela 4.8 indicam que também neste caso em que se considera a difusividade variável com o tempo existe aparentemente uma dependência de

ambos os parâmetros do modelo (D_{si} e A) quer com a temperatura quer com a humidade relativa. Verificou-se ainda não existir qualquer correlação significativa entre o parâmetro A e a concentração de HCl no gás. Sendo assim, à semelhança do que já foi feito no ponto anterior, fizeram-se optimizações conjuntas para D_{si} e A com todas as experiências nas mesmas condições de T e HR . Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.9. Através da comparação das funções objectivo listadas nesta tabela com a soma das funções objectivo para as optimizações individuais das experiências correspondentes (Tabela 4.8) pode-se mais uma vez verificar que a qualidade dos ajustes obtidos se manteve aproximadamente a mesma.

Tabela 4.9: Resultados da optimização conjunta de todas as experiências nas mesmas condições de temperatura e humidade relativa para obtenção do coeficiente de difusão no produto sólido variável através do modelo da cascata de RPAs

T (°C)	HR (%)	Nº exp	$D_{si} * 10^{12}$ (m ² .s ⁻¹)	$A * 10^{15}$ (m ² .s ⁻²)	$F_{obj} * 10^7$ (mol ²)
50	25	2	1.31	1.77	4.00
	46	6	0.766	2.59	80.5
	57	1	1.74	2.95	0.765
70	7.4	2	0.912	0	7.38
	14	4	1.48	0	117
	24	2	0.782	2.23	61.5
90	1.5	2	0.231	0	8.02
	2.8	4	0.644	0	36.4
	5.0	2	0.422	1.35	34.9
110	-	2	0.773	0	7.44
130	-	2	0.550	0	7.48

Para modelizar os resultados da difusividade inicial no produto sólido (D_{si}) testou-se um modelo semelhante ao aplicado a D_s na secção anterior, dado pela equação (4.24). No entanto desta vez a grande dispersão nos resultados obtidos para D_{si} impossibilita a determinação com o mínimo de fiabilidade dos parâmetros deste modelo.

O parâmetro A representa fisicamente a rapidez com que o coeficiente de difusividade está a variar com o tempo. Esta variação está relacionada com uma modificação estrutural no produto, a qual poderá ser devida à formação de uma solução sólida entre o Ca(OH)_2 e o $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Então, se aceitarmos este pressuposto como válido, o parâmetro A deverá

estar relacionado com a velocidade de formação dessa solução sólida. Conforme já foi analisado acima, os resultados da Tabela 4.9 parecem indicar uma forte dependência de A com a humidade relativa, conforme se evidencia na Figura 4.26. Analisando essa figura verifica-se que existe uma correlação significativa entre estas duas variáveis a um nível de significância de 5%. Pode-se observar que aparentemente a relação entre o parâmetro A e a humidade relativa é também linear mas mais uma vez dada a dispersão dos resultados não é razoável especificar os parâmetros dessa correlação.

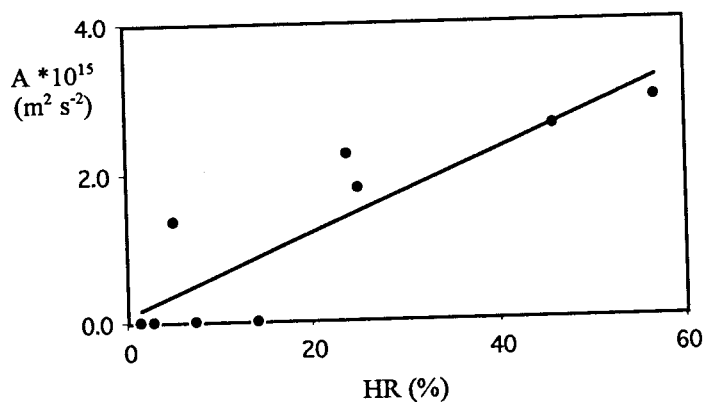


Figura 4.26 - Relação entre o parâmetro A e a humidade relativa do gás

4.3.5 Comparação com outros modelos

4.3.5.1 Modelo de reactor diferencial

De acordo com este modelo a quantidade de A convertida ao longo do reactor é muito pequena, e sendo assim pode-se considerar que a concentração deste reagente se mantém constante e igual a C_{Ae} . Repare-se que no caso actual a evidência experimental mostra que esta aproximação não é válida. Mesmo assim, e uma vez que esta simplificação é usualmente aceite nos trabalhos publicados acerca deste assunto (por exemplo Weinell *et al.*, 1992 e Duo *et al.*, 1995), vai-se aplicar este modelo aos resultados experimentais com o objectivo de comparar resultados com outros modelos mais completos e com outros estudos.

Substituindo então C_A por C_{Ae} nas equações (4.5), (4.6) e (4.8) pode-se obter o tempo necessário para se atingir a conversão X_B para as três possíveis resistências controlantes

e/ou respectivas combinações. No caso actual está já provado que a difusão no produto sólido é a resistência controlante na quase totalidade da curva, exceptuando-se os instantes iniciais. Como esta fase inicial é geralmente muito curta, a modelização da curva experimental na sua totalidade faz com que seja praticamente impossível determinar os parâmetros relativos à resistência controlante nos instantes iniciais da reacção, já que o modelo não apresenta praticamente nenhuma sensibilidade a esses parâmetros. Optou-se então por modelizar estas duas fases da reacção separadamente.

4.3.5.1.1 Modelização da fase inicial da curva

Como já foi acima descrito, o critério de Weisz-Prater prevê que quando C_A é igual a C_{Ae} o regime químico é predominante relativamente ao regime difusional nos poros. Na Figura 4.27 compara-se uma curva experimental com as do modelo teórico correspondentes a estas duas resistências. A curva experimental aí apresentada é relativa a uma experiência típica a 50°C (H503) e as curvas teóricas foram geradas através das equações (4.5) e (4.8) fixando os parâmetros D_{ef} ou k_s e n . Os valores atribuídos a estes parâmetros foram aqueles que, por tentativa, melhor adaptaram a forma da curva teórica aos resultados experimentais.

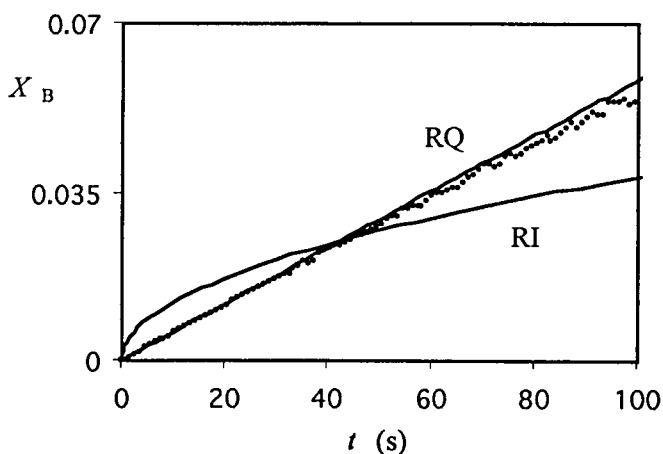


Figura 4.27 - Comparação entre a fase inicial da curva experimental (experiência H503) e as curvas teóricas para o modelo do reactor diferencial relativas às duas resistências possíveis (RQ com $n=1$ e $k_s=1.8 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$; RI com $D_{ef}=5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

Pode-se observar na figura anterior que a curva experimental é praticamente coincidente com a curva teórica relativa a regime químico. Por outro lado a curva do modelo correspondente ao regime difusional nos poros não se adapta minimamente às observações

experimentais. Repare-se que não é uma questão de ajuste com o parâmetro D_{ef} , é a própria forma da curva que é significativamente diferente da observada experimentalmente. Repare-se ainda que o valor de D_{ef} usado na simulação desta curva teórica está cerca de duas ordens de grandeza abaixo dos valores previstos na secção 4.3.2.2, indicando portanto que a resistência à transferência de massa interna não deverá ser significativa neste caso. Confirma-se assim que, de acordo com este modelo, a reacção química é a resistência dominante na fase inicial da reacção. Esta conclusão está de acordo com os resultados de Duo *et al.* (1995), mas não com Weinell *et al.* (1992) que assume que a difusão no produto sólido é a etapa controlante para todo o processo.

A equação que descreve o comportamento da reacção para regime químico é a equação (4.8), que agora se apresenta com uma forma ligeiramente diferente:

$$t_{RQ} = \frac{1}{Kc} * [1 - (1 - X_B)^{1/3}] \quad (4.27)$$

sendo Kc o inverso do tempo necessário para atingir conversão completa de B em regime químico:

$$Kc = \frac{bk_s C_A^n}{\rho_B R_g} \quad (4.28)$$

A questão que agora se coloca é qual a duração do regime químico, ou seja, quantos pontos compõem esta fase inicial da curva que se pretende modelizar. Em regime químico o gráfico de $1 - (1 - X_B)^{1/3}$ vs. t define uma recta que passa pela origem e cujo declive é Kc . Estimou-se então o número de pontos que representam o regime químico np_{RQ} através do critério estatístico já descrito na secção 4.2.1. O número de pontos considerado é aquele cuja regressão apresentar o menor valor do parâmetro F^* calculado através da equação (4.2). De acordo com a equação (4.27), Kc será o declive da recta que passa pela origem obtida no ajuste anterior. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.10. Pode-se verificar que o número de pontos em regime químico varia de 3 a 90, dependendo das condições experimentais. Aparentemente o regime químico é mais prolongado nas experiências com humidade do que nas experiências a seco: np_{RQ} para as experiências com humidade é geralmente 2 a 3 vezes superior nas mesmas condições de temperatura e concentração à

entrada do reactor. De acordo com este critério, o fim do regime químico ocorre para valores de X_B que variam entre 1 e 6 %, sugerindo assim que as limitações difusionais se começam a fazer sentir para conversões ainda muito baixas.

Tabela 4.10: Número de pontos em regime químico e valor da constante K_C para cada experiência

Humidade	np_{RQ}	$K_C * 10^4$ (s ⁻¹)	Seco	np_{RQ}	$K_C * 10^4$ (s ⁻¹)
H501	25	4.94	S501	22 *	1.19
H502	20	5.19	S502	13	2.54
H503	90	1.89	S503	14	2.69
H504	55	1.92	S504	19	3.78
H505	25	4.69	S505	8	5.67
H506	35	4.96	S506	8	5.12
H507	30	4.67	S507	5	7.35
H508	20	5.47			
H509	40	4.53	S701	10	1.39
			S702	17	2.61
H701	15	4.78	S703	3	5.04
H702	35	4.56	S704	4	7.01
H703	30	2.22			
H704	45	4.31	S901	9	1.75
H705	20	5.21	S902	9	2.57
H706	25	5.13	S903	9	3.29
H707	15	4.88	S904	9	4.43
H708	25	4.69	S905	8	6.83
H901	25	3.87	S1101	27	1.85
H902	20	4.32	S1102	16	3.55
H903	35	2.25	S1103	13	4.07
H904	15	5.75	S1104	10	4.38
H905	30	5.33	S1105	8	6.65
H906	15	7.74			
H907	20	5.37	S1301	30	1.17
H908	40	5.52	S1302	30	2.23
			S1303	29	2.56
H1101	15	5.56	S1304	24	4.00
H1102	15	5.61	S1305	7	5.18
			S1306	10	6.27
H1301	20	5.13	S1307	11	5.93
H1302	20	5.62			

Da equação (4.28) pode-se obter a seguinte relação

$$\ln K_C = \ln \frac{bk_s}{\rho_B R_s} + n \ln C_A \quad (4.29)$$

Uma vez que segundo o modelo do reactor diferencial C_A é substituído por C_{Ae} , é possível determinar a ordem da reacção prevista por este modelo através do gráfico de $\ln K_C$ em função de $\ln C_{Ae}$ fazendo um ajuste linear aos pontos experimentais para cada

temperatura, incluindo conjuntamente as experiências a seco e com humidade. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.11 para todas as temperaturas e na Figura 4.28 para a temperatura de 50 °C.

Tabela 4.11: Resultados dos ajustes efectuados para determinar a ordem da reacção segundo o modelo do reactor diferencial

T (°C)	n	r^2
50	0.95	0.94
70	0.95	0.97
90	0.97	0.97
110	1.0	0.94
130	1.0	0.97

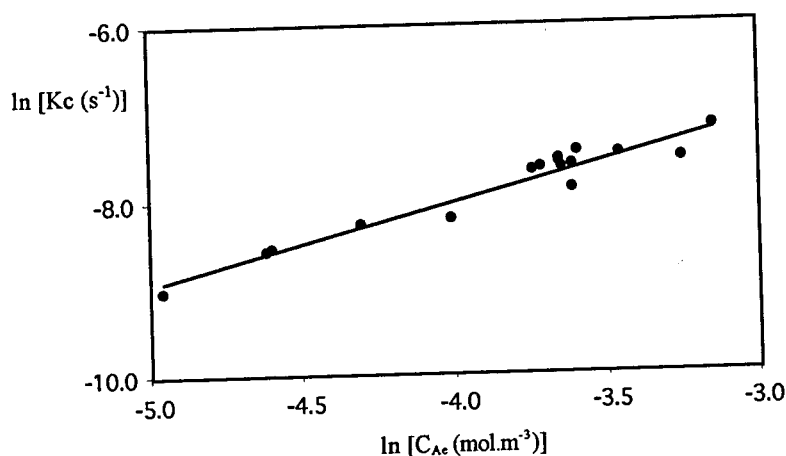


Figura 4.28 - Determinação da ordem da reacção para a temperatura de 50°C através do modelo do reactor diferencial

Analisando os resultados listados na Tabela 4.11 e a Figura 4.28 pode-se verificar que os ajustes encontrados são bons, tendo-se obtido $n=1$ (a 95% de confiança) para todas as temperaturas estudadas. Conclui-se assim que a reacção é de 1ª ordem relativamente ao HCl. Estes resultados estão de acordo com Karlsson *et al.* (1981), mas não confirmam as conclusões de Carminati *et al.* (1986) já que estes autores referem uma ordem de reacção complexa.

Observe-se agora que, de acordo com este modelo e para reacção de ordem 1, Kc/C_{Ae} depende apenas de k_s , uma vez que todos os outros parâmetros na equação (4.28) são fixos

para todas as experiências realizadas. Repare-se também que o valor da constante cinética k_s terá de ser o mesmo para as experiências realizadas à mesma temperatura. Sendo assim, estas experiências podem-se considerar replicados no que diz respeito à obtenção do valor experimental de Kc/C_{Ae} . Pode-se então determinar o valor médio deste parâmetro para cada temperatura e a partir da equação (4.28) obter os valores médios da constante cinética k_s correspondentes. Na Tabela 4.12 apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela 4.12: Constante cinética média para cada temperatura obtida através do modelo do reactor diferencial

T (°C)	$\overline{Kc/C_{Ae}}$ (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$k_s * 10^4$ (m.s ⁻¹)
50	0.0178	1.61
70	0.0188	1.70
90	0.0213	1.93
110	0.0213	1.93
130	0.0198	1.80

Em conclusão, os valores de k_s obtidos através do modelo do reactor diferencial são da ordem de 10⁻⁴ m.s⁻¹, muito diferentes dos valores encontrados com o modelo da cascata de RPAs onde se concluiu que para reacção de 1^a ordem os valores de k_s deverão ser superiores a 10⁻³ m.s⁻¹. Na Tabela 4.12 pode-se observar que o parâmetro k_s é pouco sensível à temperatura na gama estudada. Sendo assim não é possível obter um valor para a energia de activação associada a este parâmetro. Este resultado está de acordo com as conclusões de Duo *et al.* (1993), que obtiveram valores de k_s praticamente constantes para a gama de temperaturas entre 100 e 250 °C.

4.3.5.1.2 Modelização da curva completa

Mais uma vez apenas foi possível a modelização da curva total para as experiências com humidade, já que este modelo também não prevê a paragem da reacção tão subitamente quanto foi observado para as experiências a seco.

Para modelizar a totalidade da curva utilizaram-se as equações (4.6) e (4.8) correspondendo à combinação de resistências à reacção química (com $n=1$) e à difusão no produto sólido, substituindo C_A por C_{Ae} :

$$t = \frac{\rho_B R_g}{b k_s C_{Ae}} * [1 - (1 - X_B)^{1/3}] + \frac{\rho_B R_g^2}{2 b D_s C_{Ae}} * \left\{ \frac{\alpha - [(1 - X_B)(1 - \alpha) + \alpha]^{2/3}}{\alpha - 1} - (1 - X_B)^{2/3} \right\} \quad (4.30)$$

Como os parâmetros relativos à reacção química já foram determinados na secção anterior, o único parâmetro nesta modelização é a difusividade no produto sólido D_s . Para obter o valor de D_s que melhor aproxima as curvas experimentais fez-se uma optimização não-linear através do método dos mínimos quadrados (Salcedo *et al.*, 1990; Salcedo, 1992). Uma vez mais essa optimização foi feita na curva y .vs. t , devido à grande dispersão nos resultados experimentais de X_B . O procedimento descreve-se em seguida:

- Para cada instante de tempo obtém-se o correspondente valor teórico de X_B recorrendo ao método de Newton para resolver a equação (4.30).
- A partir dos valores de X_B em função de t obtidos no ponto anterior obtém-se $N_A(t)$ através da equação (4.21). Para obter $y_{mod}(t)$ bastará resolver a equação diferencial definida por (4.3). A resolução desta equação é feita numericamente recorrendo à sub-rotina SFLINT já referida.
- Comparam-se então os valores experimentais de $y(t)$ com os valores teóricos calculados no ponto anterior. A optimização tem como objectivo encontrar o valor de D_s que minimiza o somatório dos quadrados das diferenças entre eles.

Os valores para o parâmetro D_s e as correspondentes valores da função objectivo obtidos na optimização encontram-se listados na Tabela 4.13. Note-se que os valores de D_s obtidos por este modelo são geralmente superiores aos previstos pelo modelo anterior. É curioso e inesperado verificar que, de um modo geral, as funções objectivo obtidas nesta modelização são menores do que as obtidas para o modelo dos reactores em cascata, indicando um melhor ajuste aos resultados experimentais. Não foi possível encontrar uma justificação razoável para este facto. Dada a dispersão dos resultados experimentais, possivelmente este ajuste ligeiramente melhor é simplesmente fortuito, já que, como ficou estabelecido acima, os pressupostos deste modelo não estão de acordo com as observações experimentais.

Tabela 4.13: Resultados da modelização da curva completa através do modelo do reactor diferencial para todas as experiências com humidade

EXP	$D_s * 10^{12}$ ($m^2.s^{-1}$)	$Fobj * 10^7$ (mol^2)	EXP	$D_s * 10^{12}$ ($m^2.s^{-1}$)	$Fobj * 10^7$ (mol^2)
H501	4.31	1.89	H901	0.312	3.62
H502	4.85	3.50	H902	0.228	4.01
H503	9.53	0.361	H903	2.79	0.504
H504	3.42	0.612	H904	0.963	6.50
H505	7.12	4.21	H905	0.903	5.74
H506	4.91	2.44	H906	0.894	8.06
H507	4.72	31.7	H907	1.16	11.7
H508	4.01	6.82	H908	3.06	2.70
H509	8.15	1.43			
H701	1.26	5.37	H1101	0.990	4.38
H702	1.28	3.61	H1102	0.966	3.90
H703	4.02	1.69			
H704	5.53	1.60	H1301	0.634	3.53
H705	3.22	33.2	H1302	0.690	4.25
H706	5.18	5.07			
H707	5.08	4.98			
H708	4.61	21.9			

Na Figura 4.29 apresentam-se os gráficos comparando este modelo e os resultados experimentais para a experiência H507.

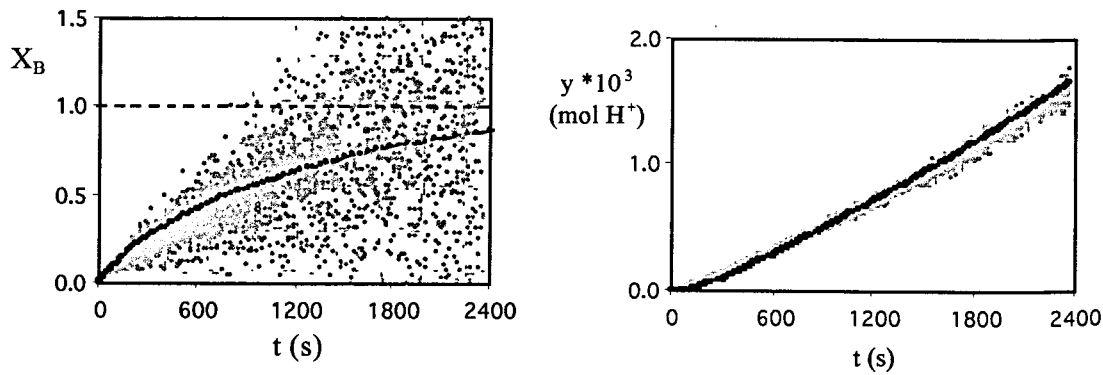


Figura 4.29 - Comparação entre as curvas experimentais e as curvas teóricas previstas pelo modelo do reactor diferencial para a experiência H507

À semelhança do que já foi feito para o modelo dos reactores em cascata, agruparam-se todas as experiências nas mesmas condições de temperatura e humidade relativa e determinou-se por optimização o valor D_s que melhor aproxima os dados experimentais de todas estas experiências em conjunto. Mais uma vez se verificou que os ajustes obtidos não apresentam diferenças significativas. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Resultados da optimização conjunta de todas as experiências nas mesmas condições de temperatura e humidade relativa para obtenção do coeficiente de difusão no produto sólido através do modelo do reactor diferencial

<i>T</i> (°C)	<i>HR</i> (%)	Nº exp	<i>D_s</i> * 10 ¹² (m ² .s ⁻¹)	<i>Fobj</i> * 10 ⁷ (mol ²)
50	25	2	4.52	5.43
	46	6	5.31	42.1
	57	1	8.15	1.43
70	7.4	2	1.27	9.02
	14	4	4.57	54.4
	24	2	4.85	25.8
90	1.5	2	0.271	7.88
	2.8	4	0.995	39.7
	5.0	2	2.15	2.34
110	-	2	0.981	7.38
130	-	2	0.660	7.31

A partir dos resultados listados na Tabela 4.14 determinaram-se os valores dos parâmetros E_{act} e $D_{so} * K_{HR}$ que minimizam o somatório dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e os previstos pela equação (4.24). O procedimento seguido foi idêntico ao já referido para o modelo dos reactores em cascata. Os valores obtidos neste caso foram $1.13 * 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para $D_{so} * K_{HR}$ e $24.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para a energia de activação. Na Figura 4.30 comparam-se os valores da difusividade no sólido D_s obtidos através do modelo do reactor diferencial com as previsões da equação (4.24).

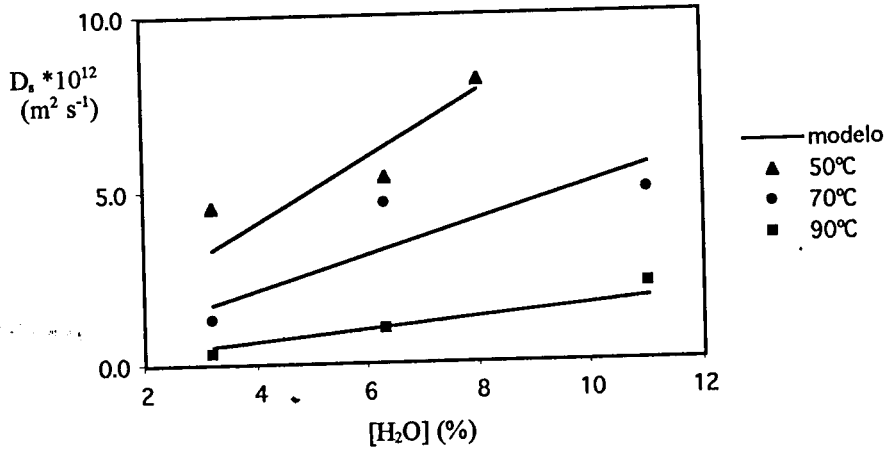


Figura 4.30 - Comparação entre os valores de D_s obtidos através do modelo do reactor diferencial e os valores previstos pela equação (4.24)

4.3.5.2 Modelo da concentração média

O modelo da concentração média pretende ser um melhoramento à hipótese de reactor diferencial: admite igualmente que a concentração do reagente gasoso é uniforme no leito, mas em vez de ser igual à da entrada considera um valor médio entre a entrada e a saída.

Na realidade a concentração da A na corrente gasosa não é uniforme ao longo do reactor uma vez que A está a ser consumido pela reacção. Um balanço material a A numa fatia diferencial de altura dz para cada instante de tempo conduz à seguinte equação:

$$Q^* C_A|_{z+dz} = Q^* C_A|_z - (-r_A) dS \quad (4.31)$$

em que dS é a área superficial do sólido B presente na fatia diferencial. Não se considerou o termo de acumulação no balanço anterior uma vez que, como já ficou estabelecido para o modelo da cascata de RPAs, este é desprezável face às outras parcelas.

Assumindo que as partículas estão uniformemente distribuídas ao longo do leito

$$dS = \frac{S_B * m}{L} dz \quad (4.32)$$

sendo S_B a área superficial específica de B , m a massa de sólido B presente no leito e L a altura do leito. Combinando estas duas equações obtém-se a seguinte relação entre a concentração C_A e a posição z no leito:

$$\frac{dC_A}{dz} = \frac{S_B m}{QL} (-r_A) \quad (4.33)$$

A integração da equação anterior só poderá ser feita conhecendo a expressão da velocidade da reacção. É portanto agora necessário distinguir entre os diferentes tipos de regimes possíveis.

4.3.5.2.1 Regime Químico

Neste caso a velocidade da reacção é constante com o tempo, dependendo apenas de C_A de acordo com a lei cinética descrita na equação (4.7). Substituindo então esta expressão na equação (4.33) obtém-se

$$\frac{dC_A}{C_A^n} = -\frac{k_s * S_B}{L} * \frac{m}{Q} dz \quad (4.34)$$

Para integrar esta equação têm que se considerar duas possibilidades:

$$n=1: C_A(z) = C_{Ae} * \exp\left(-\frac{k_s * S_B}{L} * \frac{m}{Q} z\right) \quad (4.35)$$

$$n \neq 1: C_A(z) = \left(C_{Ae}^{(1-n)} + (n-1) * \frac{k_s * S_B}{L} * \frac{m}{Q} z \right)^{\frac{1}{1-n}} \quad (4.36)$$

A concentração média de A no leito $\bar{C}_A$ pode ser obtida através de

$$\bar{C}_A = \frac{\int_0^L C_A(z) dz}{L} \quad (4.37)$$

Segundo este modelo, essa concentração média será então o valor a substituir na equação (4.8).

4.3.5.2.2 Regime difusional

Nesta situação a determinação da relação entre C_A e z é mais complexa do que no caso anterior já que tanto a velocidade da reacção como a concentração C_A são agora dependentes do tempo. Para simplificar o esforço de cálculo necessário, vamos considerar que, à semelhança do que acontece em regime químico com reacção de 1ª ordem, a razão entre a concentração de A em cada instante $C_A(t)$ e a concentração de A à entrada C_{Ae} é uma exponencial decrescente. Sendo assim o valor médio da concentração em cada instante t é dada por uma expressão do tipo

$$\bar{C}_A(t) = \frac{C_{Ae} - C_{As}(t)}{\ln C_{Ae} - \ln C_{As}(t)} \quad (4.38)$$

Por outro lado a diferença na concentração de A entre a entrada e a saída corresponde à quantidade de A consumida pela reacção:

$$C_{As}(t) = C_{Ae} - \frac{2mI M_B}{Q} \frac{dX_B(t)}{dt} \quad (4.39)$$

Combinando as duas equações anteriores obtém-se uma expressão para a concentração média no leito em cada instante em função de $\frac{dX_B(t)}{dt}$ válida para regime difusional no produto D ou nos poros de B :

$$\bar{C}_A(t) = \frac{2}{(Q/m)M_B \left[-\ln\left(1 - \frac{2}{C_{Ae}(Q/m)M_B} \frac{dX_B(t)}{dt}\right) \right]} \frac{dX_B(t)}{dt} \quad (4.40)$$

Segundo este modelo esta será a expressão a substituir nas equações (4.5) ou (4.6). Resta ainda determinar a derivada $\frac{dX_B(t)}{dt}$. Para isso assumiu-se que as curvas obtidas pelo modelo do reactor diferencial eram representativas do comportamento da reacção. Calcularam-se então numericamente os valores de $\frac{dX_B(t)}{dt}$ a partir das curvas teóricas relativas a esse modelo. A partir da equação (4.40) obteve-se assim, para cada experiência, uma listagem dos valores de $\bar{C}_A$ de segundo a segundo, dependendo da razão Q/m , da concentração de HCl à entrada e da respectiva curva teórica prevista pelo modelo do reactor diferencial. Na Figura 4.31 apresenta-se o gráfico dos valores obtidos para $\bar{C}_A$ em função do tempo para uma experiência típica.

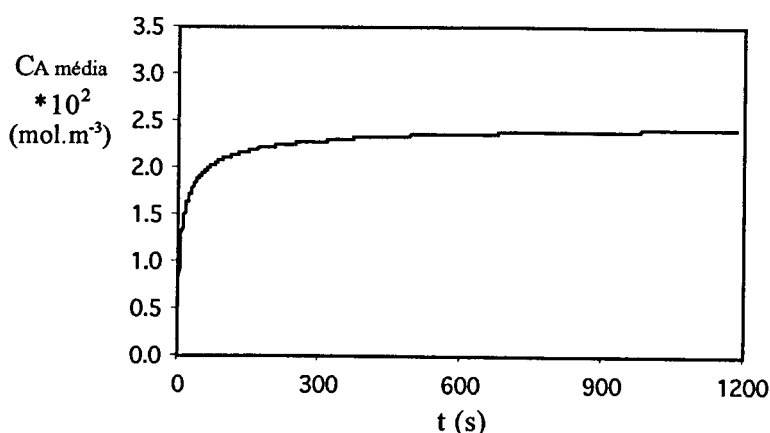


Figura 4.31 - Concentração média no reactor calculada através da equação (4.40) em função do tempo para a experiência H501 ($C_{Ae} = 2.57 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$)

4.3.5.2.3 Modelização da fase inicial da curva experimental

Uma vez que não são ainda conhecidos os parâmetros cinéticos da reacção torna-se difícil a comparação entre o regime químico e o de difusão nos poros. Repare-se no entanto que nesta fase inicial o modelo do reactor diferencial prevê que a conversão de B aumente linearmente com o tempo. Consequentemente a derivada $\frac{dX_B(t)}{dt}$ é constante e a concentração média no leito torna-se assim independente de t . Está-se portanto perante uma situação equivalente à do modelo do reactor diferencial: a concentração de A no leito tem um valor constante. Sendo assim a comparação entre as duas resistências possíveis apresentada na Figura 4.27 para o modelo anterior continua a ser válida neste caso. Note-se que as curvas apresentadas na Figura 4.27 se mantêm, apenas deverão corresponder a diferentes valores dos parâmetros k_s e D_{ef} já que a concentração a considerar no modelo actual é seguramente inferior à concentração de entrada. No entanto uma vez que essa análise era de natureza meramente qualitativa, a conclusão aí tirada é válida para o modelo actual: a resistência dominante nesta fase inicial é, aparentemente, a reacção química.

O método utilizado para a determinação do número de pontos a considerar nesta fase de regime químico e o correspondente valor da constante Kc já foi descrito na secção 4.3.5.1.1 para o modelo do reactor diferencial. Os valores aí obtidos (Tabela 4.10) continuam a ser válidos para o modelo actual. Com estes valores de Kc determinou-se a ordem da reacção através da equação (4.28). Através de uma optimização não-linear (Salcedo *et al.*, 1990; Salcedo, 1992) procurou-se minimizar as diferenças entre o somatório dos quadrados dos resíduos entre os valores experimentais de Kc e aqueles obtidos através da equação (4.28). Fizeram-se então duas optimizações diferentes: a primeira tendo como parâmetros k_s e n e a segunda considerando $n=1$, tendo como único parâmetro k_s . Ambas as optimizações foram feitas considerando conjuntamente as experiências a seco e com humidade para cada temperatura. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.15.

Observando os resultados listados nessa tabela pode-se verificar que, independentemente da temperatura estudada, é para o caso de $n=1$ que se encontram os resíduos mais baixos. Com este modelo conclui-se portanto que a reacção é de 1ª ordem

relativamente ao HCl, de acordo com o que já se tinha visto também para o modelo do reactor diferencial.

Tabela 4.15: Resultados da determinação da ordem da reacção através do modelo da concentração média

T (°C)	$n \neq 1$		$n = 1$
	n	$Fobj * 10^8$ (s ⁻²)	$Fobj * 10^8$ (s ⁻²)
50	0.91	2.88	2.82
70	1.60	3.72	1.25
90	1.67	4.05	0.969
110	1.55	1.89	0.728
130	1.58	1.72	0.417

Na Tabela 4.15 não se apresentam os valores obtidos para o parâmetro k_s , uma vez que se verificou que o valor de Kc obtido através da equação (4.28) praticamente não é afectado por alterações a k_s , para valores deste parâmetro superiores a aproximadamente $5 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹. Repare-se que, de facto, sabendo que a reacção é de 1ª ordem relativamente ao HCl, é possível combinar as equações (4.35) e (4.37) obtendo-se

$$\bar{C}_A = \frac{C_{Ae} (Q/m)}{k_s S_B} * \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_s S_B}{(Q/m)}\right) \right\} \quad (4.41)$$

Substituindo esta expressão na equação que define Kc obtém-se

$$Kc = \frac{b C_{Ae} Q/m}{\rho_B R_g S_B} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k_s S_B}{Q/m}\right) \right\} \quad (4.42)$$

Facilmente se pode verificar que, na gama de condições experimentais actuais, a exponencial da equação anterior toma valores praticamente iguais a zero quando $k_s > 5 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹, aproximadamente. Demonstra-se assim que efectivamente Kc não depende de k_s , para valores elevados deste parâmetro. Este facto foi já observado nas modelizações com o modelo da cascata de RPAs, tendo-se então avançado com a explicação de que para valores elevados de k_s , a velocidade da reacção será controlada pelo consumo total do reagente gasoso. A expressão de Kc reduz-se então a

$$K_C = \frac{bC_{Ae}Q/m}{\rho_B R_g S_B}$$

(4.43)

Do que ficou exposto acima concluí-se que todas as experiências realizadas nas mesmas condições de temperatura e humidade apresentam valores semelhantes de K_C/C_{Ae} experimental, mas de acordo com este modelo agora K_C/C_{Ae} é independente da constante cinética da reacção k_s . Estes resultados experimentais podem ser comparados com as previsões da teoria deste modelo, calculando $K_C/C_{Ae}|_{\text{mod}}$ através da equação (4.43). Na Tabela 4.16 apresentam-se os resultados obtidos, verificando-se que este modelo prevê razoavelmente bem os resultados experimentais para a fase inicial da curva.

Tabela 4.16: Comparação entre os valores de K_C/C_{Ae} experimentais e os previstos pelo modelo da concentração média

T (°C)	nº exp	$KdC_{Ae} _{\text{exp}}$ (m³.mol⁻¹.s⁻¹)	$K_C/C_{Ae} _{\text{mod}}$ (m³.mol⁻¹.s⁻¹)
50	16	0.0178	0.0195
70	12	0.0188	0.0209
90	13	0.0213	0.0222
110	7	0.0213	0.0231
130	9	0.0198	0.0242

4.3.5.2.4 Modelização da curva completa

Como já se verificou para os modelos anteriores, também este só consegue modelizar as curvas com humidade. Sendo assim, mais uma vez as experiências a seco não serão consideradas na modelização que se segue.

Uma vez terminado o regime químico passar-se-á por uma fase de controlo simultâneo por reacção química e difusão no produto sólido, seguindo-se então o regime difusional. Uma vez que não foi possível determinar o parâmetro k_s , não se poderá modelizar a fase intermédia. Vai-se então assumir que esta fase é de curta duração e aplicar-se-á o modelo descrito pela equação (4.6) aos pontos experimentais a partir do final do regime químico. O valor de C_A a substituir nessa equação será a concentração média $\bar{C}_A$ para cada instante de tempo obtida através da equação (4.40) pelo processo descrito na secção 4.3.5.2.2. O único parâmetro do actual modelo é então o coeficiente de difusão no produto sólido D_s . Uma

vez mais obteve-se o valor deste parâmetro que melhor aproxima as curvas experimentais através de uma optimização não-linear. Uma vez mais também essa optimização foi feita para a curva y .vs. t devido à grande dispersão nos resultados experimentais de X_p . O procedimento seguido é semelhante ao descrito para o modelo do reactor diferencial.

Os valores para o parâmetro D_s e as correspondentes valores da função objectivo obtidos na optimização encontram-se listados na Tabela 4.17. De um modo geral os valores de D_s previstos por este modelo são praticamente coincidentes com os previstos pelo modelo da cascata de RPAs. As funções objectivo são também muito próximas das obtidas para o modelo dos reactores em cascata, embora de um modo geral ligeiramente mais elevadas do que as obtidas para o modelo do reactor diferencial. Na Figura 4.32 apresentam-se os gráficos comparando este modelo e os resultados experimentais para a experiência H1302, tendo-se escolhido esta experiência por corresponder à média das funções objectivo obtidas.

Tabela 4.17: Resultados da modelização da curva total através do modelo da concentração média para todas as experiências com humidade

EXP	$D_s * 10^{12}$ ($m^2.s^{-1}$)	$Fobj * 10^7$ (mol^2)	EXP	$D_s * 10^{12}$ ($m^2.s^{-1}$)	$Fobj * 10^7$ (mol^2)
H501	2.55	5.14	H901	0.272	3.53
H502	2.54	9.04	H902	0.203	3.89
H503	3.04	2.87	H903	1.53	0.633
H504	1.69	2.14	H904	0.745	7.21
H505	2.90	8.88	H905	0.739	4.83
H506	2.76	6.14	H906	0.673	8.08
H507	4.03	117	H907	0.722	16.3
H508	1.94	9.53	H908	1.92	4.87
H509	3.73	8.27			
H701	0.908	4.46	H1101	0.789	3.93
H702	0.969	3.03	H1102	0.716	3.83
H703	1.78	5.04	H1301	0.528	3.28
H704	2.63	5.24	H1302	0.568	4.12
H705	1.79	33.2			
H706	2.66	10.3			
H707	2.38	12.0			
H708	2.46	31.2			

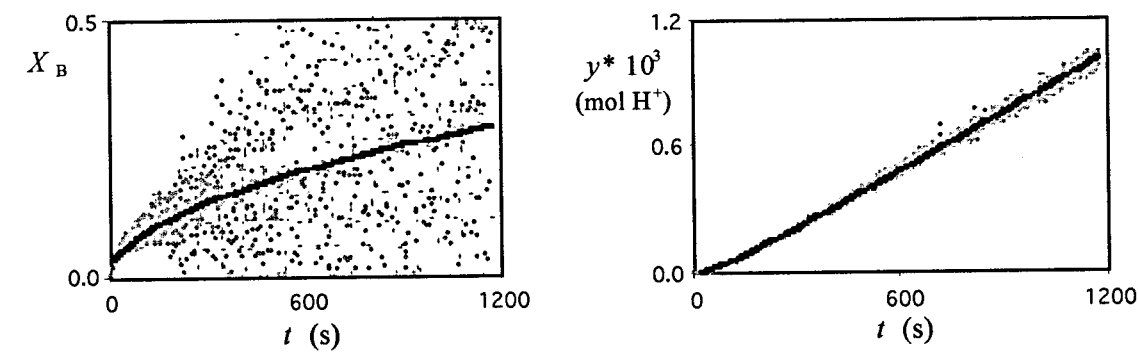


Figura 4.32 - Comparação entre as curvas experimentais e as curvas teóricas previstas pelo modelo da concentração média para a experiência H1302

À semelhança do que já foi feito para os modelos anteriores agruparam-se todas as experiências nas mesmas condições de temperatura e humidade relativa e determinou-se o valor de D_s que melhor modeliza os dados experimentais de todas estas experiências em conjunto. Mais uma vez se verificou que os ajustes obtidos não apresentam diferenças significativas. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.18. É mais uma vez de salientar a grande semelhança entre os resultados obtidos por este modelo e pelo modelo dos reactores em cascata.

Tabela 4.18: Resultados da optimização conjunta de todas as experiências nas mesmas condições de temperatura e humidade relativa para obtenção do coeficiente de difusão no produto sólido através do modelo da concentração média

T (°C)	HR (%)	Nº exp	$D_s * 10^{12}$ (m².s⁻¹)	$Fobj * 10^7$ (mol²)
50	25	2	2.55	14.2
	46	6	3.16	267
	57	1	3.73	8.27
70	7.4	2	0.948	7.59
	14	4	2.10	84.4
	24	2	2.44	43.3
90	1.5	2	0.243	8.28
	2.8	4	0.793	40.5
	5.0	2	1.36	51.2
110	-	2	0.778	7.45
130	-	2	0.551	7.49

Determinaram-se os valores dos parâmetros E_{act} e $D_{so} * K_{HR}$ que minimizam o somatório dos quadrados das diferenças entre os valores de D_s listados na tabela anterior e

os previstos pela equação (4.24). Para $D_{so} * K_{HR}$ o valor obtido foi de $1.70 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e para a energia de activação obtiveram-se $27.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Repare-se que estes valores são praticamente iguais aos obtido pelo modelo dos reactores em cascata. Na Figura 4.33 comparam-se os resultados do modelo descrito pela equação (4.24) com os valores obtidos através do modelo da concentração média.

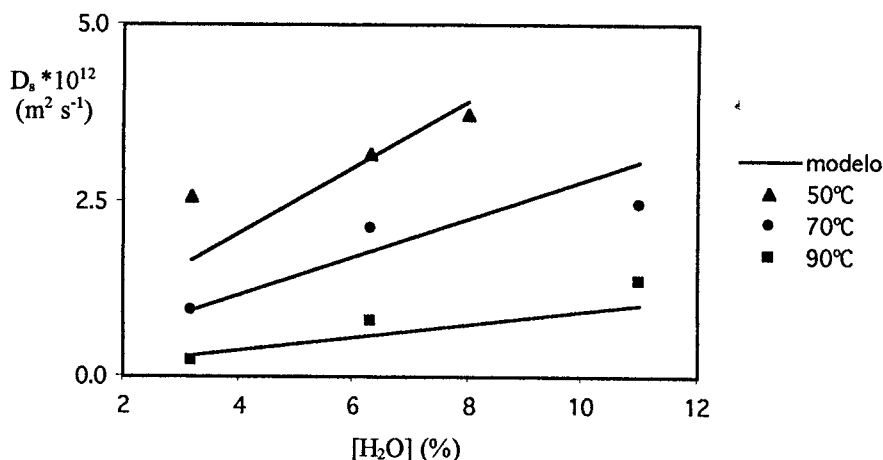


Figura 4.33 - Comparação entre os valores experimentais para D_s obtidos através do modelo da concentração média e os previstos pela equação (4.24)

4.3.6 Experiências sem humidade

Para as experiências a seco nenhum dos modelos anteriores consegue explicar a paragem da reacção uma vez que a dimensão inicial dos poros e a razão entre os volumes molares do reagente e do produto sólidos não justificam o bloqueio tão rápido do processo. De facto pode-se estimar a porosidade do sólido em cada instante assumindo que esta depende linearmente da conversão do reagente sólido de acordo com a equação (Froment e Bischoff, 1990):

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{s0} - (1 - \varepsilon_{s0})(\alpha - 1)X_B \quad (4.44)$$

em que ε_{s0} é a porosidade inicial do reagente sólido e α representa a razão entre os volumes molares do produto e reagente sólidos, tomando no caso actual o valor 2.37. Para valores de conversão do sólido da ordem dos 5% (correspondente em média à paragem da reacção nas experiências a seco) a porosidade do sólido deverá diminuir apenas cerca de 7 %, não justificando esta pequena variação uma tão grande diferença no comportamento da reacção.

Duo *et al.* (1995) propõem o modelo de '*cristalização e fractura*' para explicar o fenómeno da paragem da reacção nas experiências a seco: a camada de produto é formada por cristais e para que a reacção progrida é necessário quebrar a estrutura cristalina pré-existente uma vez que o volume molar do produto é superior ao do reagente. A reacção pára quando a energia necessária para quebrar os cristais já formados for superior à energia libertada pela reacção. Esta teoria poderia ainda explicar as diferenças encontradas entre as experiências a seco e com humidade, já que para estas últimas a presença da água poderia dissolver os cristais de produto formado de modo a que a reacção possa progredir tal como foi observado experimentalmente. Isto estaria também de acordo com as observações experimentais de que é a humidade relativa, mais do que a concentração de água, que influencia significativamente o comportamento da reacção.

4.4 Discussão dos Resultados

Na Tabela 4.19 faz-se um resumo dos resultados obtidos com a aplicação aos dados experimentais dos três modelos descritos neste capítulo. Apresentam-se nesta tabela os correspondentes intervalos de confiança a 95% para os parâmetros D_s e k_s , sendo para este último apenas apresentado o resultado relativo à aplicação do modelo do reactor diferencial. Estes intervalos de confiança foram obtidos através da sub-rotina SESTAT2 (Faria e Azevedo, 1993). Não se determinaram os intervalos de confiança para os parâmetros E_{act} e $D_{so} * K_{HR}$ devido ao reduzido número de pontos experimentais disponíveis.

Pode-se observar na Tabela 4.19 que a modelização da fase da curva correspondente ao regime difusional no produto sólido origina resultados semelhantes qualquer que seja o modelo aplicado. O mesmo já não se verifica relativamente à fase inicial da curva já que o modelo do reactor diferencial apresentou resultados significativamente diferentes dos outros dois modelos. O modelo da cascaça de RPAs é sem dúvida o modelo mais completo e é fisicamente consistente com o sistema experimental, mas é também o modelo mais complexo. Os seus resultados são aparentemente muito bem aproximados pelo modelo da concentração média, cuja complexidade é significativamente menor. O modelo do reactor diferencial apresenta de longe o menor esforço de cálculo, apesar de os seus pressupostos

não serem compatíveis com as observações experimentais. Este modelo consegue bons resultados para a fase final da curva mas falha na modelização da fase inicial desta reacção.

Tabela 4.19: Resumo dos principais resultados da modelização das experiências com os três modelos testados

MODELO	FASE INICIAL			FASE FINAL			
	Resistência dominante	n	$k_s * 10^4$ ($m.s^{-1}$)	Resistência dominante	$D_s * 10^{12}$ ($m^2.s^{-1}$)	E_{act} ($kJ.mol^{-1}$)	$D_{so} * K_{HR} * 10^7$ ($m^2.s^{-1}$)
Cascata de RPAs	Consumo total de A	-	>10	DP	0.2 ± 0.005 a 4 ± 0.04	26.8	1.43
Reactor diferencial	RQ	1	1.6 a 1.9 (± 0.001)	DP	0.2 ± 0.005 a 9 ± 0.06	24.2	1.13
Concentração média	Consumo total de A	1	>5	DP	0.2 ± 0.004 a 4 ± 0.04	27.2	1.70

4.5 Conclusões

Os resultados obtidos nas experiências realizadas no reactor tubular indicam que o $Ca(OH)_2$ tem boa capacidade para reagir com o HCl mesmo a temperaturas baixas, podendo-se atingir conversões praticamente completas do gás mesmo para tempos de contacto muito reduzidos.

A presença de H_2O na corrente gasosa revelou-se de fundamental importância: na ausência de humidade a conversão máxima de reagente sólido conseguida é da ordem dos 5%, indicando um mecanismo pouco adequado para a lavagem a seco de emissões contendo HCl. No entanto consegue-se um bom aproveitamento do $Ca(OH)_2$ para temperaturas baixas na presença de humidade, já que se atingem conversões muito elevadas deste reagente, embora sejam necessários tempos de reacção elevados (≈ 40 min).

O progresso da reacção na ausência de humidade é limitado pela formação do produto sólido, atingindo-se conversões máximas da ordem dos 5% ao fim de tempos relativamente curtos. Uma possível explicação para este facto é o modelo de '*cristalização e fractura*' de Duo *et al.* (1995), segundo o qual a reacção pára quando a energia necessária para quebrar a estrutura cristalina do produto já formado for superior à energia libertada pela reacção.

Assumindo que esta explicação é válida, então o comportamento diferente observado na presença de humidade na corrente gasosa poderá ser causado pela formação de uma fase líquida que rodeia as partículas sólidas, quebrando as ligações entre os cristais do produto, permitindo assim o progresso da reacção. Esta explicação é sustentada pelo facto de experimentalmente se ter encontrado uma forte correlação entre a conversão de Ca(OH)_2 e a humidade relativa do gás. Repare-se ainda que a possibilidade de a reacção se estar a dar numa hipotética fase líquida no caso das experiências com humidade tem de ser excluída já que o comportamento da reacção nos instantes iniciais é semelhante para as experiências a seco e com humidade.

Quanto à determinação dos parâmetros cinéticos da reacção em estudo, não foi possível obter concretamente o valor da constante cinética desta reacção, apenas sendo possível concluir que esta constante é superior a 10^{-3} m.s^{-1} , indicando uma reacção química muito rápida mesmo para temperaturas baixas. O mecanismo da reacção química parece ser independente da presença ou não de humidade no gás uma vez que os resultados experimentais correspondentes à fase inicial da reacção são coincidentes para as experiências a seco e com humidade. Nesta fase inicial a etapa controlante é o consumo total do reagente gasoso HCl , não sendo por isso possível determinar a ordem da reacção relativamente a este reagente.

Para as experiências com humidade verificou-se que existe uma concordância muito boa entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo do grão supondo a existência de fortes limitações difusionais no produto sólido.

Estimou-se o coeficiente de difusão no produto sólido através da aplicação do modelo do grão e o modelo da cascata de RPAs para descrever, respectivamente, o comportamento da fase sólida e da fase gasosa. Os valores obtidos estão dentro da gama esperada para difusão de gases em sólidos (10^{-13} a $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Verificou-se que a dependência deste coeficiente de difusão com a temperatura obedece à lei de Arrhenius com uma energia de activação de 27 kJ.mol^{-1} . Encontrou-se ainda uma dependência linear de D_s com a humidade relativa do gás.

Compararam-se os resultados obtidos com outros dois modelos mais simples para descrever o comportamento da fase gasosa: o modelo do reactor diferencial e o modelo da

concentração média. Verificou-se que este último modelo dá resultados muito próximos dos descritos acima, constituindo uma boa alternativa ao modelo da cascata de RPAs devido à maior simplicidade dos cálculos que lhe estão associados. Relativamente ao modelo do reactor diferencial, que é o modelo mais largamente aplicado nos trabalhos publicados sobre este sistema reactivo e semelhantes, concluiu-se que os resultados com ele obtidos são próximos aos dos outros dois modelos analisados para a fase da reacção correspondente ao controlo por difusão no produto sólido. No entanto na modelização da fase inicial da reacção os resultados obtidos por este modelo são totalmente diferentes dos obtidos com os outros dois modelos estudados. Este modelo não é também compatível com o sistema físico estudado nas condições experimentais utilizadas uma vez que se constatou experimentalmente um consumo significativo do reagente gasoso.

4.6 Bibliografia

- Carminati, A.; Lancia, A.; Pellegrini, D.; Volpiccelli, G. Spray Dryer Absorption of HCl from Flue Gas, *Proceedings of 7th World Clean Air Congress* 1986, p.426.
- Chapra, S.C.; Canale, R.P. *Numerical Methods for Engineers*; 2nd Ed., McGraw-Hill, 1985.
- Cussler, E.L. *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, 1984.
- Duo, W.; Seville, J.P.K.; Kirkby, N.F.; Clift, R. Prediction of Dry Scrubbing Process Performance, in *Gas Cleaning at High Temperatures*, R.Clift e J.P.K.Seville (Ed.), Blackie, Glasgow, 1993.
- Duo, W.; Kirkby, N.F.; Seville, J.P.K.; Clift, R. Alteration With Reaction Progress of the Rate Limiting Step for Solid-Gas Reactions of Ca-Compounds with HCl, *Chem. Eng. Sci.*, 50, p.2017, 1995.
- Eggars, D.F.; Gregory, N.W. *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, 1964.
- Faria, N.; Azevedo, S.F. 'Sub-rotina SFLINT para Resolução Numérica de Sistemas de Equações Diferenciais Ordinárias de 1ª Ordem', relatório interno, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1996.
- Faria, N.; Azevedo, S.F. 'Sub-rotina SESTAT2', relatório interno, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1993.
- Foust, A.; Wenzel, L.; Clump, C.; Maus, L.; Andersen, L. *Principles of Unit Operations*, John Wiley & Sons, 1980.
- Froment, G.F.; Bischoff, K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design*; 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1990.
- Gullett, B.K.; Jozewicz, W.; Stefanski, L.A. Reaction Kinetics of Ca-Based Sorbents with HCl, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, p.2437, 1992.
- Himmelblau, D.M. *Process Analysis by Statistical Methods*, John Wiley & Sons, 1970.
- Jozewicz, W.; Gullett, B.K. Reaction Mechanisms of Dry Ca-Based Sorbents with Gaseous HCl, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, p.607, 1995.
- Karlsson, H.T.; Klingspor, J.; Bjerle, I. Adsorption of Hydrochloric Acid on Solid Slaked Lime for Flue Gas Clean Up, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 31, p.1177, 1981.
- Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1972.

- Peters, M.S., Timmerhaus, K.D. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*; 3rd Ed., McGraw-Hill, 1980.
- Salcedo, R.; Gonçalves, M.J.; Azevedo, S.F. An Improved Random Search Algorithm for Non-Linear Optimisation, *Comp. Chem. Engng.*, 14, p.1111, 1990.
- Salcedo, R.L. Solving Nonconvex Nonlinear Programming and Mixed-Integer Nonlinear Programming Problems with Adaptive Random Search, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, p.263, 1992.
- Szekely, J.; Evans, J.W.; Sohn, H.Y. *Gas-Solid Reactions*; Academic Press, New York, 1976.
- Uchida, S.; Kageyama, S.; Nogi, M.; Karakida, H.; Kakizaki, T.; Tsukagoshi, K. Reaction Kinetics of HCl and Limestone, *J. Chinese Inst. Chem. Engng.*, 10, p.45, 1979.
- Weinell, C.E.; Jensen, P.I.; Dam-Johansen, K.; Livbjerg, H. Hydrogen Chloride Reaction with Lime and Limestone: Kinetics and Sorption Capacity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, p.164, 1992.

5. Reactor Ciclone

Sumário

Neste capítulo estudou-se a reacção entre o HCl gasoso e as partículas sólidas de Ca(OH)_2 num reactor ciclone, tendo em vista uma potencial aplicação deste sistema para purificação de emissões com gases ácidos.

Fez-se uma caracterização prévia do ciclone na ausência de reacção relativamente à sua eficiência de captura de partículas e à hidrodinâmica do escoamento das fases gasosa e sólida.

Estudou-se a capacidade de remoção do HCl pelas partículas sólidas de Ca(OH)_2 no reactor ciclone e verificou-se a influência das variáveis operatórias mais importantes na eficiência de remoção.

Desenvolveu-se um modelo teórico para prever a extensão da reacção tendo em conta a hidrodinâmica do escoamento quer da fase gasosa como da fase sólida e compararam-se os resultados experimentais com os previstos pelo modelo.

5.1 Introdução

5.2 Caracterização do reactor ciclone na ausência de reacção

5.3 Estudo experimental

5.4 Modelização

5.5 Conclusões

5.6 Bibliografia

5.1 Introdução

A equipa do Prof. Villermaux em Nancy foi pioneira no estudo científico do interesse da utilização de um reactor ciclone como câmara de reacção para sistemas gás-sólido no início dos anos 80 (Lede *et al.*, 1980). No entanto é possível encontrar referência a aplicações industriais de ciclones a funcionar como reactores anteriores a esta data, nomeadamente em reacções de pirólise e combustão de sólidos e líquidos, tratamento de minerais, produção de metais não-ferrosos e polimerização de isoolefinas (Li, 1988).

Li (1988), na sua tese de Doutoramento intitulada precisamente “Le Cyclone Reacteur”, refere as principais vantagens da utilização deste equipamento para reacções gás-sólido:

- Reacção e separação efectuadas simultaneamente no mesmo equipamento;
- Possibilidade de operar em contínuo;
- Pequena perda de carga, característica desta peça de equipamento;
- Construção e manutenção muito simples;
- Tempos de residência curtos para as partículas sólidas, favorecendo as reacções rápidas;
- Escoamento do sólido próximo de escoamento pistão, adaptável a reacções que necessitem de uma boa selectividade e conversões elevadas;
- Eliminação de produtos gasosos da zona de reacção, favorecendo o deslocamento do equilíbrio químico no sentido de maior conversão dos reagentes.

Tendo em vista uma possível aplicação desta técnica na limpeza de gases, a possibilidade de realizar em simultâneo e em contínuo a remoção dos gases ácidos e o despoejamento reveste-se de particular importância. O reactor ciclone torna-se então uma alternativa potencial interessante para a lavagem de gases cuja viabilidade vale a pena ser mais aprofundada.

5.2 Caracterização do reactor ciclone na ausência de reacção

Antes de entrar no estudo da reacção propriamente dita foi necessário proceder a alguns estudos preliminares para caracterizar o mais completamente possível o reactor ciclone,

nomeadamente no que diz respeito à sua eficiência como separador gás-sólido e à hidrodinâmica do escoamento quer da fase gasosa quer da fase sólida.

5.2.1 Eficiência de captura das partículas sólidas

Realizaram-se 5 experiências com o objectivo de caracterizar a eficiência do reactor ciclone na captura das partículas do reagente sólido na ausência de reacção. A temperatura e a concentração de água no gás foram variadas de modo a cobrirem toda a gama a ser estudada posteriormente. O caudal de gás e o caudal de sólidos à entrada mantiveram-se fixos respectivamente em $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N} \cdot \text{s}^{-1}$ e $1.3 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.1 e da sua análise pode-se concluir que a eficiência de captura das partículas sólidas é, aparentemente, independente das condições operatórias na gama estudada. A eficiência de captura média é $91.6\% \pm 3.2\%$ para um nível de confiança de 95%.

Tabela 5.1: Eficiências de captura do reactor ciclone para as partículas de reagente sólido na ausência de reacção

EXP	T (°C)	[H ₂ O] (mol H ₂ O/mol gás)	HR (%)	Eficiência de captura (%)
efic1	130	0	-	89.1
efic2	50	0	0	88.7
efic3	50	0	0	94.2
efic4	50	0.03	7	93.4
efic5	50	0.03	7	92.8

Para estimar teoricamente a eficiência de captura do ciclone utilizou-se um simulador elaborado pelo Prof. R. Salcedo (programa Ciclones RT). Para este simulador basta introduzir os dados das dimensões do ciclone, condições operatórias e distribuição granulométrica das partículas à entrada, e obtemos a eficiência fraccional deste ciclone calculada através do modelo teórico opcionalmente seleccionado de entre uma lista de modelos disponíveis. Adoptou-se nas simulações o modelo de Mothes e Löffler (1988), uma vez que este modelo é o melhor actualmente disponível para a simulação de ciclones de fluxo invertido (Clift *et al.*, 1991; Salcedo e Fonseca, 1996; Salcedo e Coelho, 1999). Considerou-se que a difusividade turbulenta, parâmetro utilizado na teoria de Mothes e Löffler (1988), pode ser obtido por uma correlação empírica proposta na literatura (Salcedo e Coelho, 1999). O simulador Ciclones RT fornece o valor mais provável e os

limites de confiança a 95% para as previsões da difusividade turbulenta das partículas através desta correlação.

Obtiveram-se assim no simulador os limites mínimo e máximo e o valor mais provável para a eficiência teórica de captura das partículas no ciclone reactor. Assumiu-se que devido à presença do ciclone desaglomerador a montante do reactor ciclone à entrada deste as partículas se encontram individualizadas, ou seja, a sua massa volúmica corresponde à massa volúmica real do Ca(OH)_2 ($\rho_s = 2.35 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, determinada no Capítulo 3). A comparação entre os valores experimentais e os obtidos nesta simulação encontra-se na Figura 5.1.

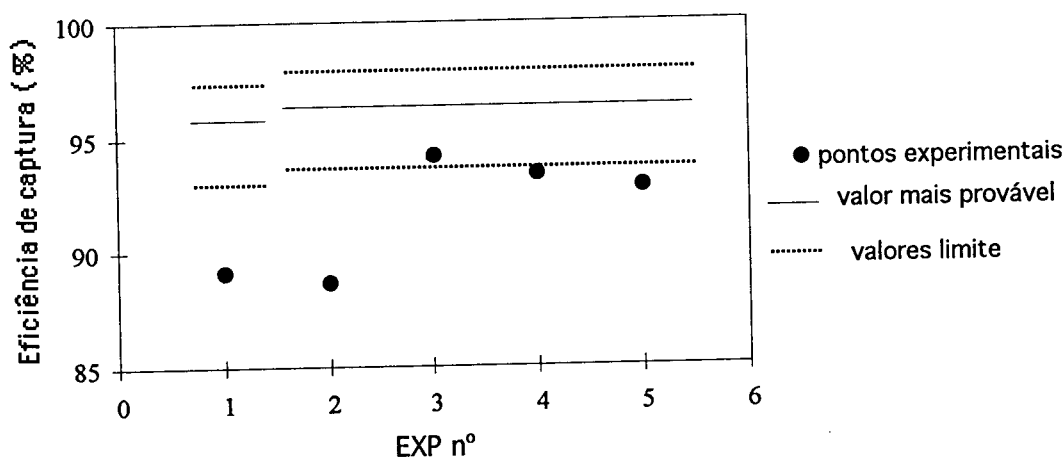


Figura 5.1 - Valores experimentais da eficiência de captura de partículas no ciclone e valores previstos pela teoria de Mothes e Löffler (1988) considerando desaglomeração total

Como não se pode assegurar que a desaglomeração seja total, repetiu-se a simulação agora introduzindo como massa volúmica das partículas o valor correspondente à densidade de empacotamento no alimentador de poeiras ($\rho_p \approx 1 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$), o que corresponde à presença de aglomeração. Os correspondentes resultados obtidos encontram-se na Figura 5.2.

Analisando as figuras 5.1 e 5.2 podemos concluir que a teoria de Mothes e Löffler (1988) prevê razoavelmente os resultados experimentais obtidos, sugerindo as simulações que as partículas à entrada do ciclone deverão encontrar-se numa situação intermédia entre desaglomeração total e aglomeração, o que fisicamente faz todo o sentido.

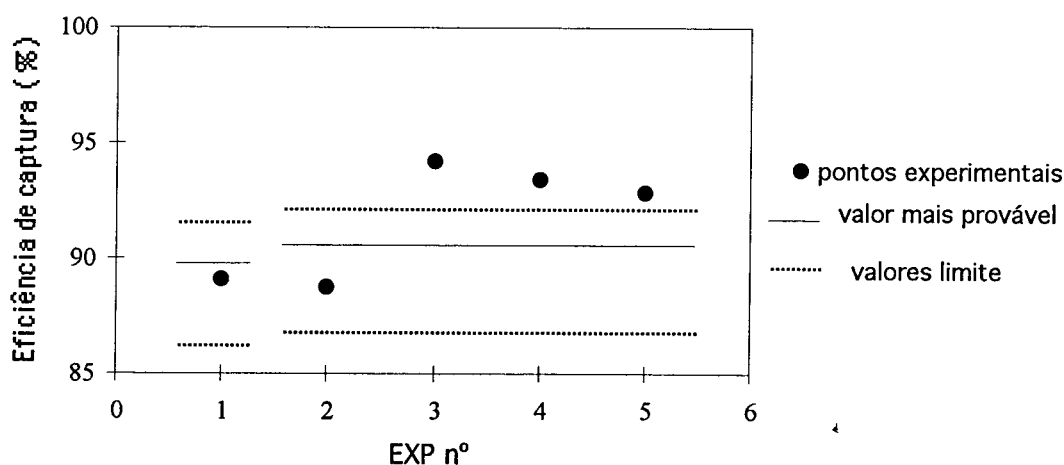


Figura 5.2 - Valores experimentais da eficiência de captura de partículas no ciclone e valores previstos pela teoria de Mothes e Löffler (1988) considerando aglomeração

Quando o reactor ciclone estiver a funcionar na presença de reacção química é em princípio de esperar que a eficiência de captura das partículas sólidas se altere. De facto as partículas ao reagirem vão aumentar de volume uma vez que o volume molar do produto é 2.37 vezes superior ao volume molar do reagente. No caso limite de as partículas serem totalmente convertidas o seu diâmetro aumentará 33.3% ($2.37^{1/3}$). O modelo de Mothes e Löffler (1988) aplicado às partículas totalmente convertidas (mais uma vez através do programa Ciclones RT) prevê que o aumento na eficiência de captura do ciclone devido a este aumento do tamanho das partículas seja inferior a 1% em todos os casos.

5.2.2 Hidrodinâmica do escoamento do gás

Encontram-se na literatura referências a alguns estudos realizados com vista à caracterização do escoamento do gás num ciclone. Destes destacamos os trabalhos de Villiermaux *et al.* (1980) e Li (1988) uma vez que os modelos aí propostos são baseados em evidência experimental. Villiermaux *et al.* (1980) realizaram ensaios para determinação da distribuição de tempos de residência do gás num ciclone com 0.125 m de diâmetro. O modelo de escoamento proposto divide o volume do ciclone (V_T) em duas partes: numa primeira zona (com volume βV_T) o escoamento é do tipo pistão; segue-se uma zona perfeitamente agitada, podendo uma fracção $(1 - \alpha)$ do caudal total de gás (Q) ser curto-circuitada nesta zona (Figura 5.3).

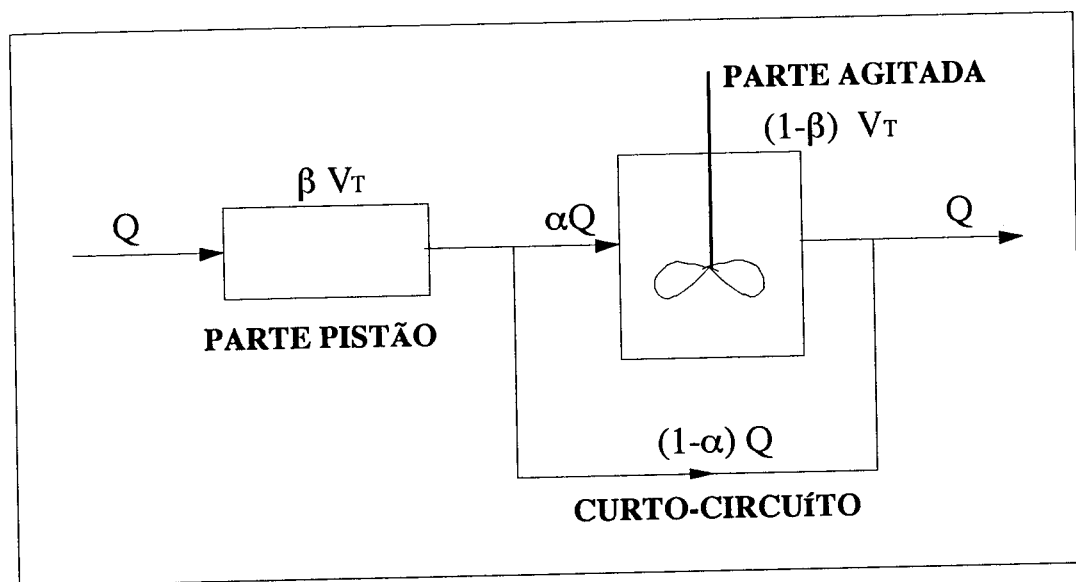


Figura 5.3 - Escoamento do gás num ciclone: modelo proposto por Villiermaux (1980)

Li (1988) alarga a aplicabilidade deste modelo ao realizar uma série de experiências com 4 ciclones com diâmetros a variar entre os 0.028 e os 0.3 m, sendo a gama estudada do número de Reynolds à entrada do ciclone de 150 a 40 000. A determinação da distribuição dos tempos de residência do gás foi realizada através da injeção de Hélio como gás traçador. Os resultados obtidos por este autor confirmam a validade deste modelo para a gama das condições estudada. Os parâmetros α e β foram determinados por comparação entre as curvas teóricas e experimentais e são propostas as seguintes correlações:

$$\alpha = \begin{cases} 1 & Rey_e \leq 1737 \\ 35.9 * Rey_e^{-0.48} & Rey_e > 1737 \end{cases} \quad (5.1)$$

$$\beta = 0.42 \quad (5.2)$$

em que Rey_e representa o número de Reynolds do gás à entrada do ciclone, definido por

$$Rey_e = \frac{4 * \rho * Q}{\pi * d_{ent} * \mu} \quad (5.3)$$

sendo Q o caudal volumétrico de gás, ρ e μ respectivamente a massa volúmica e a viscosidade do gás e d_{ent} o diâmetro hidráulico da secção de entrada do ciclone.

No presente trabalho assumiu-se como válido o modelo proposto por Villiermaux *et al.* (1980) (Figura 5.3) e realizaram-se algumas experiências com o objectivo de determinar os valores dos parâmetros α e β . Estas experiências consistiram em proceder a variações em

degrau no caudal molar de HCl à entrada do ciclone e analisar a evolução da concentração do gás à saída do mesmo. Só que neste caso a dinâmica da resposta a que temos acesso (concentração de iões H^+ acumulados no borbulhador) não é relativa ao ciclone isoladamente, uma vez que já está afectada de um atraso θ_{BE} e um tempo de resposta τ correspondente ao sistema de detecção de HCl, conforme já foi referido e analisado no Capítulo 3. Na Figura 5.4 apresenta-se um esquema do sistema global em estudo.

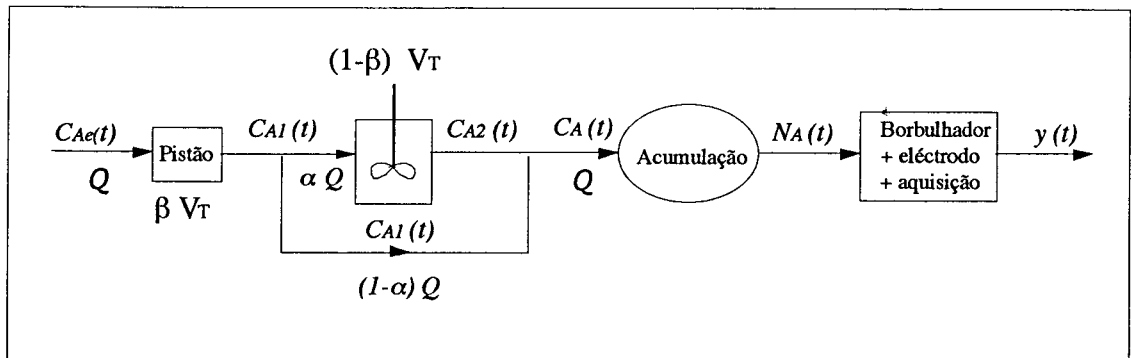


Figura 5.4 - Diagrama de blocos do sistema global em estudo

O sistema de detecção de HCl, constituído pelos sub-sistemas “acumulação” + “borbulhador+eléctrodo”, foi já estudado no Capítulo 3, tendo-se então chegado à conclusão que este tem uma dinâmica correspondente a um sistema de 1ª ordem com atraso. As variáveis de entrada e saída, respectivamente $C_A(t)$ e $y(t)$, são relacionadas pela seguinte equação, expressa no domínio de Laplace:

$$\frac{Y(s)}{QC_A(s)} = \frac{e^{-\theta_{BE} s}}{s(\tau s + 1)} \quad (5.4)$$

Os valores médios para a constante de tempo τ e atraso θ_{BE} deste sistema foram já determinados anteriormente (ver Capítulo 3), tendo-se obtidos os seguintes valores para estes parâmetros

$$\bar{\tau} = 9.7 \text{ s}$$

$$\bar{\theta}_{BE} = 11.5 \text{ s}$$

Para a fracção β do volume do ciclone em escoamento pistão a relação entre as variáveis de entrada e saída, $C_{Ae}(t)$ e $C_{AI}(t)$, expressa em termos de transformadas de Laplace é

$$\frac{C_{A1}(s)}{C_{Ae}(s)} = e^{-\beta \frac{V_T}{Q} * s} \quad (5.5)$$

Para a restante fracção do volume total que se encontra perfeitamente agitada, a relação entre a concentração à entrada e à saída, $C_{A1}(t)$ e $C_{A2}(t)$, pode-se obter através de um balanço material:

$$\alpha Q C_{A1}(t) = \alpha Q C_{A2}(t) + (1 - \beta) V_T \frac{dC_{A2}(t)}{dt} \quad (5.6)$$

Aplicando transformadas de Laplace à equação anterior obtém-se

$$\frac{C_{A2}(s)}{C_{A1}(s)} = \frac{\alpha}{\alpha + (1 - \beta) \frac{V_T}{Q} * s} \quad (5.7)$$

Combinando as equações (5.4), (5.5) e (5.7) e o balanço ao nó em que as correntes se misturam, obtemos a função de transferência para o sistema global representado na Figura 5.4:

$$\frac{Y(s)}{Q C_{Ae}(s)} = \frac{e^{-\left(\theta_{BE} + \beta \frac{V_T}{Q}\right) * s}}{s(\tau s + 1)} * \left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{1 + \frac{1 - \beta}{\alpha} \frac{V_T}{Q} * s} \right) \quad (5.8)$$

Para obter experimentalmente os valores dos parâmetros α e β optou-se por realizar algumas experiências mantendo constante o valor da concentração de HCl à entrada. Designando genericamente por M esse valor temos que

$$C_{Ae}(s) = \frac{M}{s} \quad (5.9)$$

Combinando esta equação com a equação (5.8) e dividindo em fracções simples obtemos a equação que nos dá a transformada de Laplace da resposta do sistema:

$$Y(s) = M Q (1 - \alpha) * e^{-\left(\theta_{BE} + \beta \frac{V_T}{Q}\right) * s} * \left(\frac{\tau^2}{\tau s + 1} + \frac{1}{s^2} - \frac{\tau}{s} \right) + M Q \alpha * e^{-\left(\theta_{BE} + \beta \frac{V_T}{Q}\right) * s} * \left(\frac{\frac{B^3}{\tau - B} + B^2 + B\tau + \tau^2}{\tau s + 1} - \frac{\frac{B^3}{\tau - B}}{Bs + 1} + \frac{1}{s^2} - \frac{B + \tau}{s} \right) \quad (5.10)$$

com

$$B = \frac{1-\beta}{\alpha} * \frac{V_T}{Q} \quad (5.11)$$

Finalmente, invertendo as transformadas da equação anterior obtemos

$$y(t) = \begin{cases} 0 & \Leftarrow t < \theta_{BE} + \beta \frac{V_T}{Q} \\ MQ(1-\alpha)(\tau e^{-t/\tau} + t - \tau) + \\ + MQ\alpha \left[\left(\frac{B^3}{\tau^2 - \tau B} + \frac{B^2}{\tau} + B + \tau \right) e^{-t/\tau} - \frac{B^2}{\tau - B} e^{-t/B} + t - B - \tau \right] & \Leftarrow t \geq \theta_{BE} + \beta \frac{V_T}{Q} \end{cases} \quad (5.12)$$

Esta equação diz-nos qual a forma da curva H^+ vs t a esperar teoricamente, em função das variáveis operatórias Q e M e dos parâmetros α e β . Um ajuste entre esta curva teórica e a obtida experimentalmente deveria conduzir-nos aos valores experimentais de α e β . No entanto, repare-se que $\frac{V_T}{Q}$ no ciclone em estudo é da ordem de grandeza dos centésimos de segundo. Sendo assim o termo $\beta \frac{V_T}{Q}$ é desprezável face a θ_{BE} e B é cerca de duas a três ordens de grandeza inferior a τ . A equação (5.12) toma então a forma

$$y(t) = \begin{cases} 0 & \Leftarrow t < \theta_{BE} \\ MQ(\tau e^{-t/\tau} + t - \tau) & \Leftarrow t \geq \theta_{BE} \end{cases} \quad (5.13)$$

A equação anterior mostra que nas actuais condições experimentais a resposta do sistema é independente de α e β não sendo portanto possível obter os valores destes parâmetros. Uma vez que uma estimativa destes dois parâmetros é importante para a modelização teórica do comportamento do sistema reactivo, vão-se adoptar os resultados de Li (1988). Na verdade as dimensões do ciclone em estudo (0.020 m de diâmetro) são até bastante próximas das do ciclone mais pequeno estudado por este autor (0.028 m de diâmetro), e os actuais valores do número de Reynolds à entrada estão dentro da gama referida nesse trabalho. Sendo assim, vão-se estimar os parâmetros α e β através das correlações (5.1) e (5.2). A temperatura do gás a circular no ciclone variou entre os 50 e os 130 °C, e o caudal de gás entre $2.76 \cdot 10^{-4}$ e $3.44 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A estes valores correspondem Re_{y_e} entre 4427 e 3740. Sendo assim estima-se que o parâmetro β tem o valor de 0.42 e

α varie entre 0.64 e 0.69. Repare-se que estes valores de α indicam que cerca de 35% do gás passa apenas em 42% do volume do ciclone, sendo depois curto-circuitado para a saída. Estes números não parecem estar muito de acordo com as observações experimentais já que, como se vai ver mais adiante, se atingiram remoções praticamente completas do HCl neste ciclone, o que inviabiliza a existência deste curto-circuito.

Em conclusão, relativamente à hidrodinâmica do escoamento do gás no ciclone, vai-se assumir que o escoamento é inicialmente do tipo pistão seguido de uma parte perfeitamente agitada, não se entrando em consideração com o curto-circuito sugerido por Li (1988). O tempo de residência médio do gás no ciclone ($\bar{\tau}_g$) pode-se estimar através da razão entre o volume do ciclone e o caudal de gás, obtendo-se valores da ordem dos 0.03 a 0.04 s, dependendo do caudal.

5.2.3 Hidrodinâmica do escoamento das partículas sólidas

Os ciclones são principalmente conhecidos e utilizados como despoeiradores de gases. Sendo assim, os estudos actualmente disponíveis relacionados com o escoamento das partículas em ciclones preocupam-se essencialmente com a definição da sua trajectória tendo em vista o cálculo da eficiência da separação (ver, por exemplo, Salcedo e Fonseca (1996) para uma revisão dos vários modelos disponíveis na literatura). No que diz respeito à definição de parâmetros como tempo de residência das partículas e a caracterização do escoamento, o único trabalho a que tivemos acesso foi mais uma vez o de Li (1988). Este autor faz um estudo experimental extensivo dos parâmetros característicos do escoamento do sólido em ciclones, cobrindo uma vasta gama de diâmetros de ciclones (0.028 a 0.40 m), diâmetros de partículas grosseiras ($2 \cdot 10^{-4}$ a $1 \cdot 10^{-3}$ m) e caudais de gás ($3.7 \cdot 10^{-5}$ a $3.0 \cdot 10^{-2}$ m³N.s⁻¹). Os resultados obtidos por este autor indicam que o escoamento destas partículas sólidas grosseiras é do tipo pistão na gama de condições operatórias estudada. É ainda proposta uma relação entre o tempo de residência das partículas sólidas (t_{rs}), o tempo de queda livre de uma partícula na vertical entre a entrada e a saída do ciclone (t_{∞}) e o número de Reynolds do gás à entrada (Rey_e):

$$t_{rs} - t_{\infty} = a * Rey_e^b \quad (5.14)$$

sendo a e b parâmetros obtidos experimentalmente e dependentes das dimensões do ciclone.

Os resultados obtidos por Li (1988) dificilmente se poderão adaptar ao corrente estudo uma vez que no caso actual as partículas sólidas têm dimensões cerca de 1000 vezes menores, em média. No entanto estes dados representam uma referência importante na qualidade de condições limite para a situação actual.

Considerou-se que o estudo experimental da hidrodinâmica das partículas no ciclone estava fora do âmbito deste trabalho. Sendo assim, e na falta de acesso a resultados obtidos por outros autores, considerou-se que o escoamento das partículas sólidas no caso actual se situa entre duas situações limite:

- As partículas do sólido são suficientemente pequenas para acompanhar o gás, sendo neste caso o tempo de residência do sólido igual a $\bar{\tau}_g$, obtido na secção anterior. A esta situação limite corresponde o tempo de residência mínimo para as partículas sólidas ($t_{rs_{min}}$), que será da ordem dos 0.03 a 0.04 s. Não será demais voltar a frisar que esta é uma situação limite, não fazendo qualquer sentido físico: de facto se as partículas acompanhassem o gás não encontraríamos eficiências de captura médias da ordem dos 90 %.
- Outra situação limite será considerar os valores de tempo de residência obtidos por Li (1988) para as partículas mais pequenas (diâmetro $2 \cdot 10^{-4}$ m) no seu ciclone de 0.028 m de diâmetro em condições operatórias semelhantes. Este será então o limite máximo para o tempo de residência das partículas sólidas ($t_{rs_{max}}$), sendo o seu valor da ordem dos 0.4 s.

Em resumo, vai-se considerar que o escoamento das partículas sólidas é do tipo pistão, estando o tempo de residência das partículas situado entre as situações limites de 0.04 e 0.4 s.

5.3 Estudo experimental

O estudo da remoção do HCl no reactor ciclone foi efectuado fazendo contactar uma corrente deste gás diluído em azoto com partículas de Ca(OH)_2 transportadas numa corrente de N_2 . O caudal total de gás à entrada do ciclone foi $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N.s}^{-1}$ para todas as experiências. As variáveis operatórias controladas são as seguintes:

- concentração de HCl no gás à entrada (C_{Ae});
- concentração das partículas de Ca(OH)_2 na corrente gasosa alimentada ao reactor ciclone; esta variável é controlada fazendo variar a fracção α_Q do caudal que sai do alimentador de sólidos e que é dirigida ao reactor ciclone (ver Capítulo 3);
- humidade relativa da corrente gasosa;
- temperatura dos gases e do reactor ciclone (T);
- duração da experiência.

As variáveis monitorizadas são a concentração de HCl no gás à saída do reactor ciclone (monitorização em contínuo) e a quantidade de cloretos presente no sólido capturado.

Na Figura 5.5 apresenta-se um diagrama esquemático do reactor ciclone com as correntes de entrada e de saída e as várias fracções de sólido capturadas. Na Tabela 5.2 encontra-se um resumo de todas as experiências realizadas nesta fase e respectivas condições operatórias.

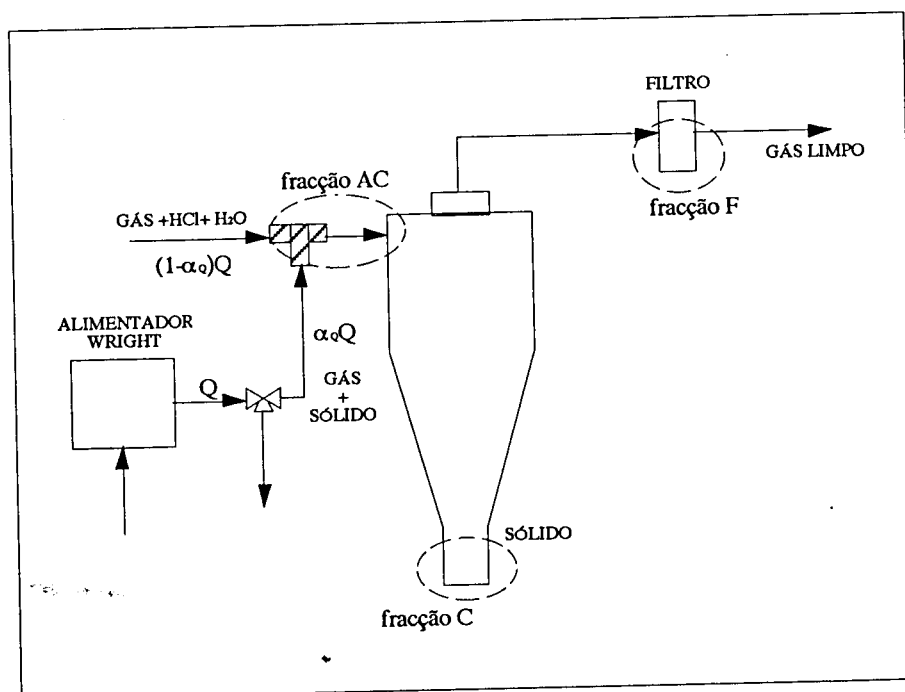


Figura 5.5 - Esquema do reactor ciclone

Tabela 5.2: Experiências realizadas e respectivas condições operatórias

EXP	Duração (min)	T (°C)	$C_{Ae} * 10^2$ (mol.m ⁻³)	α_Q	[H ₂ O] (% volume)	HR (%)
cr1	3	50	0.899	0.8	3.4	7.4
cr2	6	50	0.858	0.8	3.4	7.4
cr3	9	50	0.858	0.8	3.4	7.4
cr4	12	50	0.858	0.8	3.4	7.4
cr5	13	50	0.829	0.8	3.4	7.4
cr6	15	50	0.899	0.8	3.4	7.4
cr7	18	50	0.858	0.8	3.4	7.4
cr8	21	50	0.756	0.8	3.4	7.4
cr9	23	50	1.07	0.8	3.4	7.4
cr10	22	50	0.974	0.6	3.4	7.4
cr11	23	50	1.11	0.4	3.4	7.4
cr12	23	50	1.11	0.3	3.4	7.4
cr13	25	130	0.572	0.8	0	-
cr14	25	130	0.712	0.3	0	-
cr15	10	50	1.72	0.8	3.4	7.4
cr16	16	50	2.09	0.8	3.4	7.4
cr17	21	50	1.66	0.8	3.4	7.4
cr18	23	50	1.84	0.8	3.4	7.4
cr19	15	50	2.04	0.7	3.4	7.4
cr20	17	130	0.657	0.8	3.4	-
cr21	22	130	0.763	0.6	3.4	-
cr22	22	130	0.627	0.4	3.4	-
cr23	22	130	0.763	0.3	3.4	-

5.3.1 Tratamento dos dados experimentais

5.3.1.1 Determinação do caudal molar de HCl à entrada do reactor ciclone

O caudal molar de HCl à entrada do ciclone (F_{Ae}) foi obtido fazendo borbulhar o gás sem humidade num frasco lavador de gases com um volume conhecido de água destilada, a montante do reactor ciclone e portanto anteriormente à sua mistura com o gás de arraste de sólidos. O tempo de borbulhamento foi rigorosamente controlado e o pH da solução obtida foi medido no final, calculando-se o caudal de HCl como a razão entre o nº de moles de H⁺ presentes na solução final e o tempo de borbulhamento. Realizaram-se sistematicamente duas a três medições para cada experiência, e como os resultados eram razoavelmente reprodutíveis o valor considerado foi a média dos resultados obtidos.

5.3.1.2 Determinação da quantidade de cloretos presentes no produto sólido

Uma vez terminada a experiência é necessário recolher e analisar o sólido, que se encontra distribuído por 3 localizações diferentes (ver Figura 5.5):

- a maior parte encontra-se na base e no interior do ciclone, constituindo a fracção do sólido capturada no ciclone (fracção C);
- uma outra parte escapou ao ciclone e ficou retida no filtro de fibra de vidro GFA, no porta-filtro ou na tubagem que liga este à saída do ciclone (fracção F);
- verificou-se existir ainda uma outra fracção significativa de sólido presente na tubagem existente entre o ponto de junção das duas correntes (N_2 +partículas e N_2 +HCl) e a entrada do ciclone (fracção AC);

Cada uma destas fracções foi cuidadosamente recolhida e dissolvida em água destilada. As soluções obtidas foram filtradas e o filtrado foi analisado quanto ao seu conteúdo em cloretos por espectrofotometria. Cl^-_{AC} , Cl^-_C e Cl^-_F representam as quantidades de cloretos assim determinadas expressas em moles. No Apêndice VII apresentam-se estes resultados para todas as experiências realizadas.

5.3.1.3 Determinação do caudal médio de sólidos à entrada do reactor ciclone

Verificou-se experimentalmente que o alimentador de poeiras utilizado não consegue manter constante o caudal de sólidos introduzido no gás, devido a limitações inerentes ao seu projecto (Wright, 1953). Sendo assim o caudal de sólidos alimentado não se pode considerar proporcional à correspondente fracção de gás dirigido ao reactor ciclone. No entanto através da eficiência de captura das partículas (determinada em 5.2.1) é possível relacionar a massa de $Ca(OH)_2$ alimentada ao ciclone com a massa de $Ca(OH)_2$ capturada no filtro. Mas é necessário ter em conta que a massa obtida no filtro (m_f) é devida não só a $Ca(OH)_2$ mas também a algum $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ produzido durante a reacção. É portanto necessário corrigi-la, descontando a massa correspondente ao $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e acrescentando a correspondente massa de $Ca(OH)_2$. Obtém-se assim a massa capturada no filtro expressa em termos de $Ca(OH)_2$ ($m_{f, Ca(OH)_2}$), que se poderá relacionar com a quantidade deste sólido alimentado ao ciclone a partir da eficiência de captura. A quantidade de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ a descontar à massa capturada m_f correspondê a metade das moles de cloretos

encontrados no filtro pela análise espectrofotométrica (Cl_F^-). A massa capturada no filtro expressa em termos de $Ca(OH)_2$ ($m_{f, Ca(OH)_2}$) é então obtida a partir de

$$m_{f, Ca(OH)_2} = m_f + (Cl_F^- / 2) * (M_{Ca(OH)_2} - M_{CaCl_2 \cdot 2H_2O}) \quad (5.15)$$

em que $M_{CaCl_2 \cdot 2H_2O}$ e $M_{Ca(OH)_2}$ representam respectivamente a massa molar do cloreto de cálcio com duas moléculas de água de cristalização e a do hidróxido de cálcio. Para algumas experiências (cr16 e cr19) o valor de $m_{f, Ca(OH)_2}$ calculado através da equação (5.15) é negativo, indicando que a quantidade de cloretos determinada pela análise espectrofotométrica é superior à massa de cloretos encontrada no filtro. Esta discrepância pode-se explicar tendo em conta que a solução de cloretos analisada conta com a lavagem do porta-filtros, a qual não foi contabilizada na pesagem do filtro. Essa contribuição, no entanto, é normalmente desprezável, e só se torna visível nos casos em que a conversão no filtro é muito elevada. Sendo assim para estas duas experiências optou-se por considerar que a conversão no filtro é 100%. Nestes casos a massa capturada no filtro (m_f) é totalmente devida a $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. A correspondente massa capturada expressa em termos de $Ca(OH)_2$ obtém-se multiplicando m_f pela razão das massas molares de $Ca(OH)_2$ e $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Como se vai ver mais à frente, a conversão do sólido no reactor ciclone é, em média, inferior a 30%. Como as simulações com o programa Ciclones RT prevêm não haver diferença significativa entre as eficiências de captura na ausência ou presença da reacção química (ver 5.2.1), optou-se por utilizar para a eficiência de captura das partículas sólidas o valor médio obtido experimentalmente na ausência de reacção ($\approx 92\%$). Então o caudal de sólidos à entrada do ciclone (Q_s) estima-se através de

$$Q_s = \frac{m_{f, Ca(OH)_2}}{t_{exp} * 0.08} \quad (5.16)$$

sendo t_{exp} a duração total da experiência.

Para confirmação da validade desta estimativa do caudal médio de sólidos alimentado ao ciclone utilizou-se um processo para o medir directamente para 8 das experiências realizadas. Esse processo, realizado imediatamente antes de cada uma destas experiências, consistiu em colocar um filtro à entrada do ciclone durante um intervalo de tempo rigorosamente medido (cerca de 10 minutos), sendo o caudal médio alimentado calculado

como a razão entre a massa capturada no filtro e o tempo de exposição do filtro ao gás. Na Tabela 5.3 apresentam-se os valores obtidos por este método (medição directa) e pela equação (5.16). A aplicação de um teste de significância a 5% (teste t) para comparação dos valores obtidos através destes dois métodos revelou não existirem diferenças estatisticamente significativas entre eles, podendo ser então o caudal médio de sólidos alimentado ao ciclone estimado através da equação (5.16). Os resultados obtidos apresentam-se no Apêndice VII.

Tabela 5.3: Comparação dos valores obtidos pelos dois métodos utilizados para determinação do caudal médio de sólidos alimentado ao ciclone

EXP	$Q_s \cdot 10^7 \text{ (kg.s}^{-1}\text{)}$	
	equação (5.16)	medição directa
cr1	2.53	2.53
cr2	2.26	2.43
cr3	4.66	3.09
cr4	2.56	3.80
cr6	1.77	2.50
cr7	4.08	4.05
cr8	4.41	4.15
cr15	1.64	0.885
Valor médio	2.99	2.93
Desvio padrão	1.21	1.09

5.3.1.4 Determinação da razão R/RE no interior do reactor ciclone

A razão entre as quantidades de Ca(OH)_2 e de HCl alimentadas ao reactor ciclone em cada instante (R) é uma variável operatória importante. Neste trabalho utiliza-se a notação R/RE para a relação entre a razão actual e a razão estequiométrica. Assim

$$R/RE = \frac{Q_s / F_{Ae}}{M_{\text{Ca(OH)}_2} / 2} \quad (5.17)$$

em que F_{Ae} representa o caudal molar de ácido à entrada do ciclone. No Apêndice VII apresentam-se os valores de R/RE calculados para cada experiência. Os valores obtidos variam entre 0.2 e 5.9.

5.3.1.5 Determinação da quantidade total de HCl não removida pelo reactor ciclone

A quantidade de HCl que não é removida no reactor ciclone pode-se determinar fazendo borbulhar uma fracção do gás de saída (α_{valv}) num frasco lavador de gases com

um determinado volume de água destilada ($V_{f.lav.}$). Este frasco está adaptado com uma câmara lateral isenta de bolhas onde está mergulhado um eléctrodo que faz a medição em contínuo do pH da solução, enviando os resultados para um sistema de aquisição de dados (ver Capítulo 3). Só foi possível fazer borbulhar uma fracção do caudal total uma vez que este era demasiado elevado para permitir assegurar total absorção do ácido. A fracção α_{valv} foi regulada através de uma válvula, mas verificou-se experimentalmente que esta não conseguia reproduzir as mesmas condições de experiência para experiência. A introdução de um rotâmetro no final das linhas para controlo de α_{valv} não é viável uma vez que os rotâmetros disponíveis seriam deteriorados pelo ácido. Para ultrapassar este problema utilizou-se o seguinte procedimento: nos primeiros 3 a 4 minutos de cada experiência não se faz a alimentação de sólidos, ou seja, mantém-se o alimentador de sólidos desligado. O caudal de HCl que é dirigido ao frasco lavador de gases é então o declive da recta $[H^+]$ vs tempo para esta fase da experiência. A fracção α_{valv} é obtida fazendo a razão entre o caudal de HCl à entrada do lavador de gases e o caudal deste gás à entrada do reactor ciclone, determinado previamente pelo processo descrito em 5.3.1.1. A quantidade total de HCl não removida no reactor ciclone ($HCl_{nr.}$) obtém-se através de

$$HCl_{nr.} = \frac{(10^{-pH_f} - 10^{-pH_i}) * V_{f.lav.}}{\alpha_{valv}} \quad (5.18)$$

em que pH_i e pH_f são respectivamente os valores do pH da solução do frasco lavador de gases nos instantes inicial e final da experiência.

5.3.1.6 Balanço material ao cloro

O cloro que entra no reactor ciclone sob a forma de HCl poderá abandonar o sistema de duas maneiras:

- como produto sólido da reacção, capturado numa das três fracções recolhidas (ver 5.3.1.2);
- como HCl não removido (ver 5.3.1.5).

As perdas de cloro, inevitáveis num processo experimental deste tipo, foram contabilizadas percentualmente como

$$Perdas = \frac{F_{Ae} * t_{exp} - (HCl_{nr} + Cl_{AC}^- + Cl_C^- + Cl_F^-)}{F_{Ae} * t_{exp}} * 100 \quad (5.19)$$

Verifica-se que estas perdas são em geral elevadas, sendo o seu valor médio 23% e atingindo os valores limites de -29.5% e 72%. A origem destas perdas poderá estar relacionada com os seguintes factores:

- Verificou-se que os fittings e a tubagem de PTFE que ligam o ponto de junção das correntes com o ciclone e este ao porta filtros ficam recobertos com uma camada de sólido que é muito difícil de remover uma vez que estes tubos são muito finos. Esse sólido contém evidentemente alguns cloretos, os quais não são contabilizados no balanço final. Isto poderia explicar ainda a existência de perdas negativas, ou seja, maior quantidade de cloretos à saída do que à entrada: nestes casos poder-se-ão estar a contabilizar cloretos que 'pertencem' a experiências anteriores e que por alguma razão conseguiram ser removidos da tubagem na experiência actual.
- A dimensão submicrométrica das partículas de sólido e a elevada velocidade de aproximação ao filtro poderão justificar que algumas partículas escapem ao sistema.

Não foi considerada a hipótese de perda de cloretos na forma de HCl uma vez que se realizaram experiências prévias na ausência de reacção (sem a adição do sólido) nas quais se demonstrou que o caudal de ácido à entrada era igual ao de saída.

Para verificar se estes valores elevados de perdas poderem ser justificados com os dois factores acima indicados realizaram-se os seguintes testes:

- A tubagem e os fittings foram lavados com H_2SO_4 concentrado a quente, tendo-se aparentemente conseguido desta forma remover todo o sólido preso nas suas paredes. A solução de lavagem foi analisada quanto ao seu conteúdo em cloretos, o qual se revelou igual a $1.3 \cdot 10^{-3}$ mol. Este valor corresponde a mais do dobro da quantidade média perdida por experiência ($5.8 \cdot 10^{-4}$ mol). Pode-se portanto considerar que as perdas resultantes por deficiente remoção do sólido agarrado aos tubos são significativas e podem justificar uma grande parte das perdas totais.

- Realizou-se uma experiência com condições experimentais semelhantes às da experiência cr1, mas a jusante do porta-filtros usual montou-se um novo porta-filtros com um filtro de membrana nitrocelulósica cujos poros têm dimensões inferiores a 0.3 μm . Este filtro foi previamente testado para garantir que não absorve qualquer HCl. Finalizada a experiência detectaram-se algumas partículas neste segundo filtro, correspondendo a cerca de 3% em massa da quantidade total de sólidos alimentada ao ciclone. Note-se que a duração desta experiência foi muito curta (3 minutos) e que esta fase inicial corresponde precisamente à fase em que a eficiência do primeiro filtro é mais baixa uma vez que este se encontra limpo. Sendo assim pode-se concluir que, embora existam efectivamente algumas perdas devidas a sólido que escapa ao filtro, estas não são significativas, nunca podendo justificar por si só os valores elevados encontrados.

Em conclusão, aparentemente as perdas podem ser explicadas essencialmente por deficiente remoção do sólido agarrado às paredes dos tubos e fittings. Sendo assim, daqui para a frente este factor será considerado como o único responsável pelas perdas.

5.3.1.7 Conversão do reagente sólido

As conversões do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ capturado no ciclone (χ_c) e no filtro (χ_f) foram calculadas através de um balanço ao cálcio:

$$\chi_c = \frac{Cl_c^- / 2}{0.92 / 0.08 * m_{f, \text{Ca}(\text{OH})_2} / M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \quad (5.20)$$

$$\chi_f = \frac{Cl_f^- / 2}{m_{f, \text{Ca}(\text{OH})_2} / M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \quad (5.21)$$

Os resultados obtidos apresentam-se no Apêndice VII.

5.3.1.8 Eficiência de remoção do HCl

A eficiência de remoção do HCl em cada instante de tempo $\eta(t)$ obtém-se a partir da diferença entre a quantidade de HCl que deveria ter chegado ao frasco lavador e a que efectivamente aí chega. Como a aquisição de dados é feita de segundo a segundo, a eficiência de remoção no instante t é dada por

$$\eta(t) = \frac{F_{Ae} * \alpha_{valv} - [N_A(t) - N_A(t - 1)]}{F_{Ae} * \alpha_{valv}}$$

(5.22)

em que $N_A(t)$ representa a quantidade de iões H^+ (em moles) presentes na solução do frasco lavador no instante t . Para evitar uma grande dispersão dos resultados foi necessário alisar os dados de N_A através de uma média móvel de 60 pontos (ou seja, um minuto).

5.3.2 Resultados experimentais

5.3.2.1 Reprodutibilidade das experiências

Para avaliar a reprodutibilidade dos resultados experimentais seleccionaram-se quatro grupos de experiências realizadas em condições operatórias semelhantes. As condições operatórias e os resultados obtidos apresentam-se respectivamente na Tabela 5.4 e na Figura 5.6.

Tabela 5.4: Condições operatórias dos quatro grupos de experiências seleccionados para avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos

Condições operatórias	EXP	t _{exp} (s)
T=50°C [HCl]≈210 ppm R/RE≈2.8	cr1	180
	cr2	360
	cr4	720
T=50°C [HCl]≈200 ppm R/RE≈5.7	cr3	540
	cr5	1380
	cr8	1260
T=50°C [HCl]≈240 ppm R/RE≈2.0	cr6	900
	cr10	1320
	cr12	1380
T=50°C [HCl]≈210 ppm R/RE≈2.5	cr21	1320
	cr22	1320

Analisando a Figura 5.6 pode-se verificar que a forma das curvas da eficiência de remoção vs tempo é razoavelmente reprodutível.

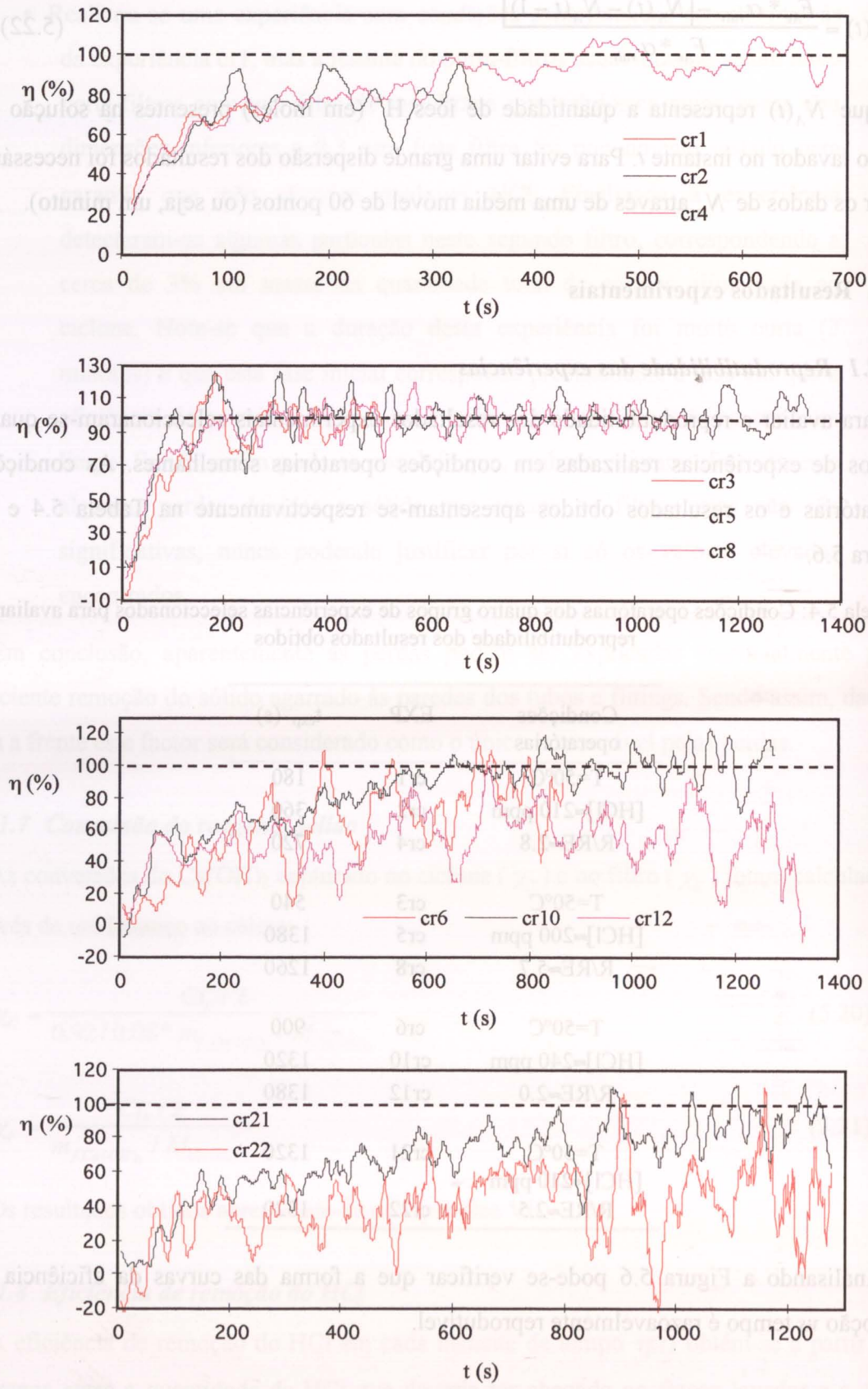


Figura 5.6 - Comparação dos resultados da eficiência de remoção de HCl em função do tempo para experiências realizadas em condições operatórias semelhantes

5.3.2.2 *Evolução temporal dos resultados experimentais*

5.3.2.2.1 *Eficiência de remoção*

De acordo com a Figura 5.6 as curvas da eficiência de remoção do HCl vs tempo podem ser divididas em duas fases distintas: numa fase inicial a eficiência de remoção aumenta com o tempo, seguindo-se depois uma fase em que aparentemente se atinge um estado estacionário, mantendo-se a eficiência de remoção em média num valor constante. Mais tarde demonstrar-se-á (ver secção 5.4.1) que esta fase transiente é praticamente devida apenas à dinâmica de resposta do sistema de detecção de HCl, não sendo portanto a sua análise de particular importância para a caracterização da reacção em estudo. Sendo assim considerar-se-á apenas a eficiência em estado estacionário (η_{ss}) para avaliar a capacidade de remoção do HCl através deste processo.

Note-se que a eficiência de remoção não é relativa ao reactor ciclone isoladamente, uma vez que a reacção ocorre também nas tubagens, essencialmente a montante do reactor, de acordo com o que ficou estabelecido em 5.3.1.6. Pode-se estimar a eficiência do reactor ciclone (η_{rc}) com base na quantidade de HCl que efectivamente entra no ciclone, ou seja os cloretos encontrados no ciclone, no filtro e na corrente de saída.

$$\eta_{rc} = \frac{Cl_C^- + Cl_F^-}{Cl_C^- + Cl_F^- + HCl_{nr.}} \quad (5.23)$$

Para ser possível a comparação de η_{rc} com η_{ss} , na determinação do ácido não removido ($HCl_{nr.}$) considerou-se apenas a fase da experiência correspondente ao estado estacionário. No Apêndice VII apresentam-se os resultados obtidos para todas as experiências. Como seria de esperar, a eficiência do reactor ciclone é sempre inferior à eficiência do processo, excepto para as experiências com perdas negativas. Em média o valor absoluto das diferenças entre η_{ss} e η_{rc} é de 20 %.

Note-se que estamos a considerar que todos os cloretos encontrados no filtro foram removidos pelo reactor ciclone, mas na realidade uma parte deles é produto da reacção que ocorre no próprio filtro através do contacto do gás de saída com as partículas aí retidas. Se pretendemos obter a eficiência do reactor ciclone isolado, então devemos descontar esta parcela de HCl removido no filtro. Para esse efeito teve-se em linha de conta que a distribuição granulométrica das partículas injectadas no interior do ciclone é estreita; sendo assim é legítimo considerar que a conversão das partículas no ciclone é

uniformemente igual a χ_c . Assume-se então que as partículas chegam ao filtro já com uma conversão χ_c , e a quantidade de HCl removido no filtro pode-se estimar a partir da diferença entre a conversão das partículas no filtro (χ_F) e no ciclone. Uma eficiência corrigida para a remoção do HCl no reactor ciclone (η_{rc}^*), à partida mais representativa da realidade, pode-se então obter a partir de

$$\eta_{rc}^* = \frac{Cl_C^- + Cl_F^- - (\chi_F - \chi_c) * m_{f, Ca(OH)_2}}{Cl_C^- + Cl_F^- + HCl_{n.r.}} \quad (5.24)$$

Os resultados obtidos para cada experiência apresentam-se no Apêndice VII. Os valores absolutos das diferenças entre η_{rc} e η_{rc}^* são em média inferiores a 0.5 %, atingindo no máximo os 1.5 %. Portanto aparentemente o filtro não influencia significativamente a eficiência de remoção do HCl.

5.3.2.2.2 Conversão do sólido

A variação temporal da conversão do sólido no ciclone e no filtro foi determinada realizando uma série de experiências em condições operatórias idênticas mas com diferente duração. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 5.7. Observa-se que a conversão χ_F aumenta ligeiramente com o tempo, o que faz sentido tendo em conta que o sólido no filtro está em permanente contacto com o gás de saída e consequentemente vai reagir tanto mais extensamente quanto maior for a duração da experiência. Repare-se que para as experiências em que a razão R/RE é maior esse aumento já não é tão significativo uma vez que para estas experiências a eficiência de remoção no reactor ciclone é praticamente total, estando portanto o gás que contacta com o filtro já praticamente limpo. Repare-se ainda na Figura 5.7 que as diferenças entre as conversões do sólido no ciclone e no filtro são tanto menores quanto maior for a razão R/RE , o que está de acordo com o que se acabou de referir. No que diz respeito à conversão χ_c verifica-se que esta tem uma variabilidade muito pequena com o tempo, ou seja, para a mesma razão R/RE o valor de χ_c é praticamente o mesmo passados 200 s ou passados 1000 s. Este resultado parece indicar que no interior do ciclone a reacção ocorre exclusivamente durante o intervalo de tempo correspondente ao tempo de residência das partículas sólidas. Exclui-se portanto a possibilidade de existir sólido agarrado às paredes do ciclone que esteja a contribuir para a remoção do ácido.

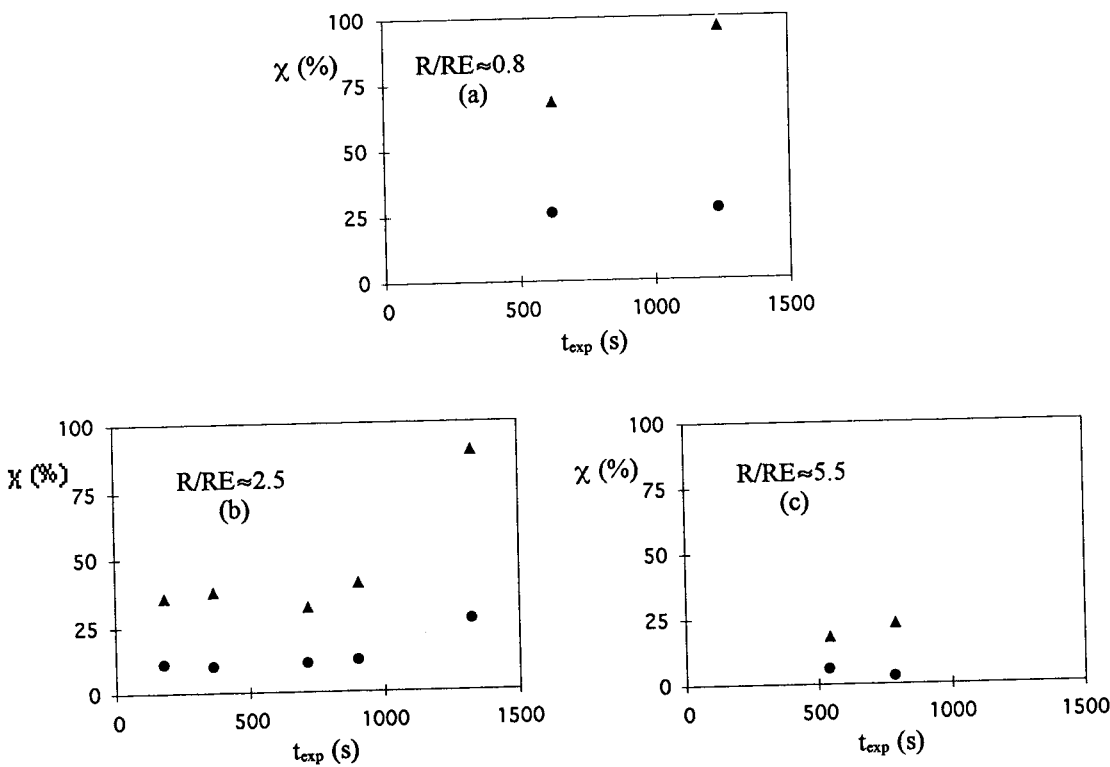


Figura 5.7 - Evolução da conversão do sólido com o tempo
● conversão do sólido no ciclone (χ_C) ▲ conversão do sólido no filtro (χ_F)

(a) experiências cr15 e cr17; (b) experiências cr1, cr2, cr4, cr6 e cr10; (c) experiências cr3 e cr5

5.3.2.3 Influência da presença de humidade no gás

Na experiência cr9 testou-se a importância da presença de humidade no gás desligando-se a humidificação da corrente de N_2 a meio da experiência. Na Figura 5.8 apresenta-se a evolução da quantidade de iões H^+ presentes no frasco lavador de gases com o decorrer desta experiência. Verifica-se que a partir do momento em que se inicia a alimentação de HCl a quantidade de iões H^+ na solução do frasco lavador começa a aumentar com um declive aproximadamente constante (correspondente ao caudal molar de ácido alimentado); quando se inicia a alimentação de $Ca(OH)_2$ esse declive começa a diminuir, até que ao fim de algum tempo a concentração passa a manter-se aproximadamente constante, indicando que praticamente nenhum ácido está presente à saída do reactor ciclone; quando se pára a humidificação do gás verifica-se quase de imediato um aumento da quantidade de iões H^+ em solução; esse aumento tem um declive equivalente ao declive inicial, indicando portanto que aparentemente não existe qualquer remoção de ácido no reactor ciclone na ausência de humidade.

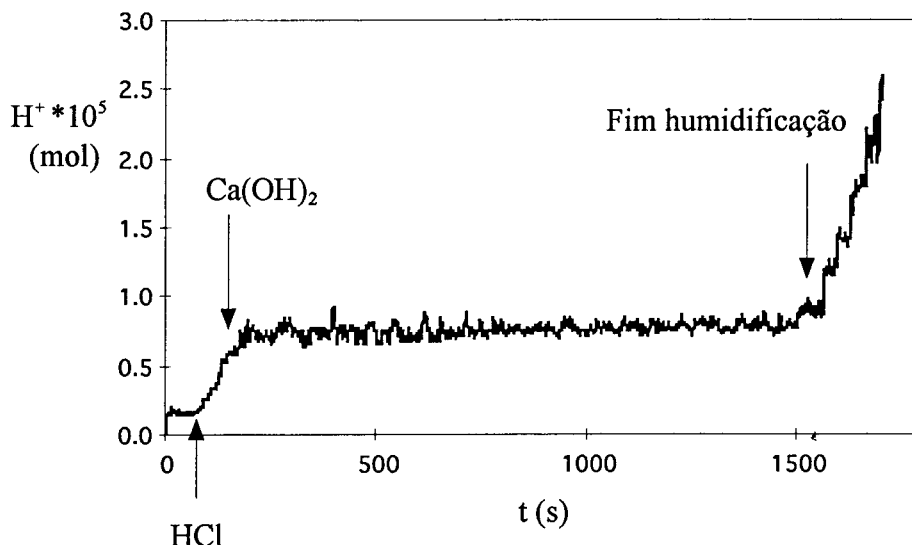


Figura 5.8 - Evolução da quantidade de íons H^+ no frasco lavador de gases à saída do reator ciclone para a experiência cr9

Na Figura 5.9 e Tabela 5.5 apresentam-se alguns resultados comparativos para experiências na ausência de humidade (cr13 e cr14) e na presença de humidade (cr20 e cr23) em que as restantes variáveis operatórias se mantiveram aproximadamente semelhantes. Na Figura 5.9 pode-se observar que, como já se previa, a eficiência de remoção do HCl na ausência de humidade é muito baixa (cerca de 1 a 3%), enquanto que na presença de humidade e em condições operatórias semelhantes se chegam a atingir eficiências de remoção próximas dos 100%.

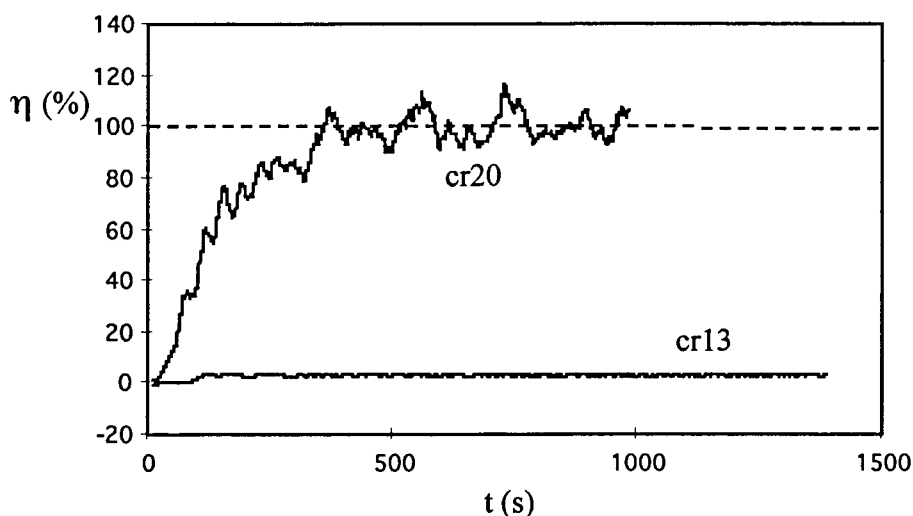


Figura 5.9 - Influência da presença de humidade nas curvas da eficiência de remoção em função do tempo

Tabela 5.5: Comparação dos resultados da conversão do sólido no ciclone e no filtro para experiências com humidade (cr20 e cr23) e sem humidade (cr13 e cr14)

[H ₂ O] (% volume)	EXP	χ_c (%)	χ_F (%)
0	cr14	0.49	3.5
3.4	cr23	7.0	35.4
0	cr13	0.82	1.3
3.4	cr20	6.7	25.5

Os resultados apresentados na Tabela 5.5 confirmam a fraca capacidade de remoção na ausência de humidade, uma vez que os valores máximos obtidos para a conversão do sólido para estes casos não chegam a atingir os 5% (o que está de acordo com os resultados obtidos no capítulo anterior). Na presença de humidade e em condições operatórias semelhantes atingem-se conversões muito mais elevadas (de 25 a 35%).

5.3.2.4 *Influência da razão R/RE e da concentração de HCl*

Para avaliar a influência da quantidade de sólidos alimentada ao ciclone (traduzida na razão *R/RE*) na eficiência de remoção do ácido, dividiram-se as experiências realizadas em três grupos de condições operatórias: dois grupos com experiências realizadas a 50 °C, sendo para um deles a concentração de HCl à entrada igual a cerca de $1 \cdot 10^{-2}$ mol.m⁻³ (experiências cr15 a cr19) e para o outro próxima de $2 \cdot 10^{-2}$ mol.m⁻³ (experiências cr1 a cr12); e ainda um terceiro grupo à temperatura de 130 °C e com concentração de HCl igual a cerca de $0.7 \cdot 10^{-2}$ mol.m⁻³ (experiências cr20 a cr23).

Na Figura 5.10 mostram-se os resultados experimentais da eficiência de remoção em estado estacionário em função de *R/RE* para os três grupos de experiências estudados. Pode-se verificar que, como seria de esperar, a eficiência aumenta com o aumento da razão *R/RE*. À temperatura mais baixa, para a concentração do ácido à entrada mais baixa, a remoção é praticamente completa desde que a razão *R* seja igual ou superior a 2 a 3 vezes a razão estequiométrica. Eficiências de remoção muito próximas dos 100% foram também encontradas para a concentração de HCl à entrada mais elevada, à mesma temperatura, para valores de *R/RE* iguais a 1.5. No entanto para esta concentração não foi possível estudar o comportamento do sistema para valores de *R/RE* superiores devido a dificuldades experimentais. Note-se que com concentrações superiores de HCl se conseguem remoções praticamente totais com baixas razões *R/RE*. Apesar dos poucos dados obtidos a 130 °C, é

nítido que as eficiências de remoção a esta temperatura são consideravelmente mais baixas do que a 50 °C. A justificação para este facto poderá estar relacionada com a humidade relativa do gás, que é muito mais elevada para as baixas temperaturas. Relembre-se que já no capítulo anterior se observou que a humidade relativa do gás influencia fortemente o comportamento desta reacção.

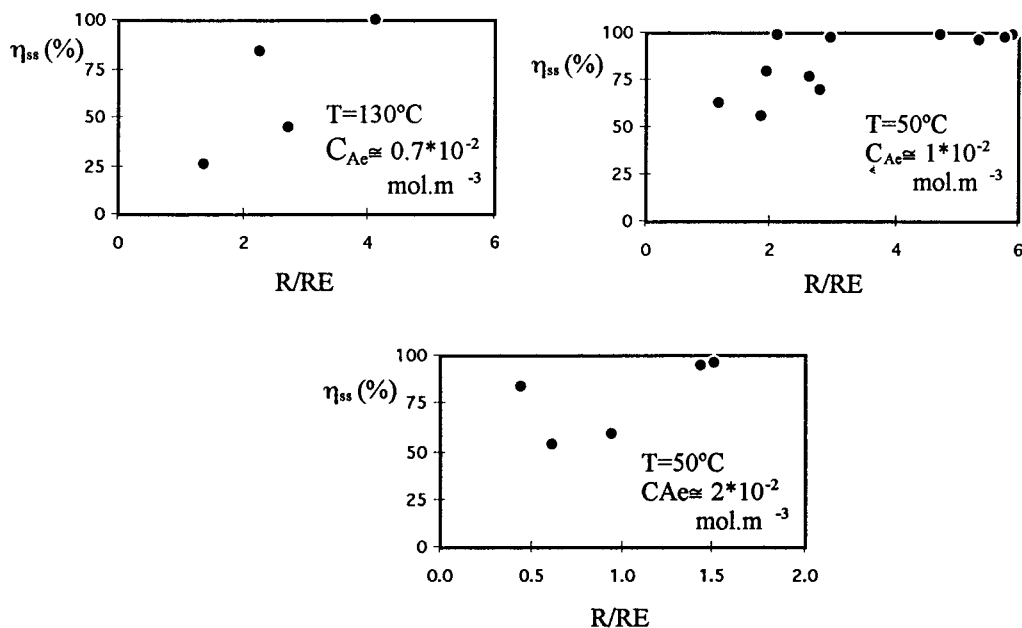


Figura 5.10 - Variação da eficiência de remoção do HCl em estado estacionário com a razão R/RE

Na Figura 5.11 mostra-se a variação da conversão do sólido no ciclone e no filtro com a razão R/RE . A conversão do sólido no ciclone aparentemente diminui com a razão R/RE , apesar desta diminuição não ser muito acentuada. Este resultado faz sentido na medida em que quanto maior for a quantidade de sólidos presente no ciclone, para quantidades equivalentes de HCl removido a conversão obtida deve ser evidentemente mais baixa. Um comportamento semelhante observa-se para a conversão do sólido no filtro: verifica-se que esta diminui igualmente com a razão R/RE , sendo essa diminuição ligeiramente mais acentuada do que no caso da conversão dos sólidos no ciclone. Outra coisa não seria de esperar uma vez que, como já foi visto acima, quanto maior for R/RE maior será a eficiência de remoção do HCl e consequentemente menos concentrado estará o gás que contacta com o sólido no filtro, diminuindo a posterior conversão deste sólido.

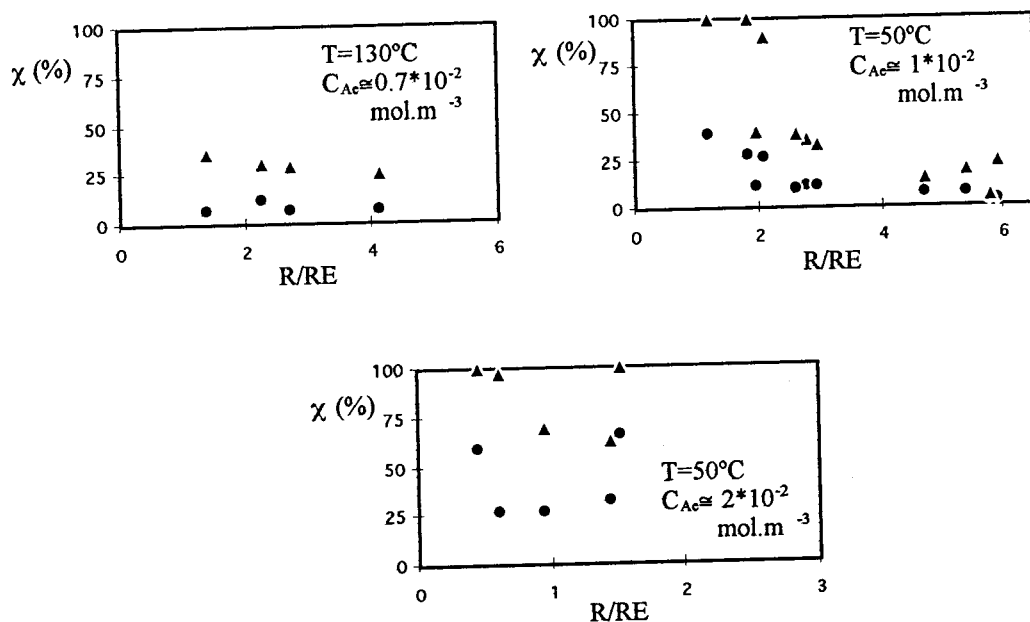


Figura 5.11 - Variação da conversão do sólido com a razão R/RE

● conversão do sólido no ciclone (χ_C)

▲ conversão do sólido no filtro (χ_F)

Outro resultado digno de referência é a relação entre as perdas de cloretos e a razão R/RE que se pode observar na Figura 5.12.

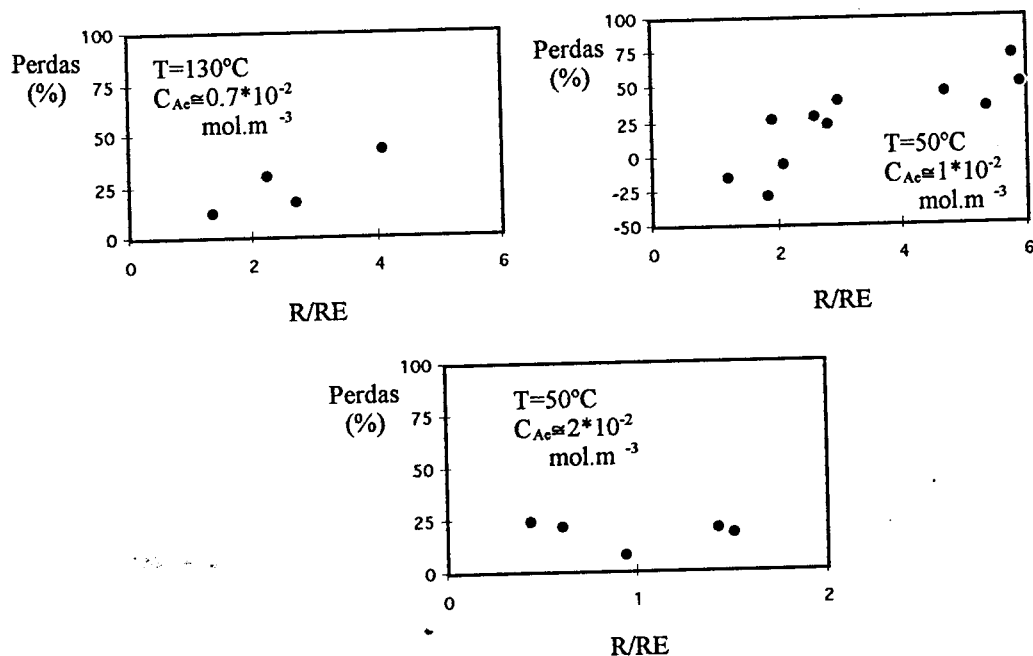


Figura 5.12 - Variação das perdas de cloretos com a razão R/RE

De facto parece existir uma tendência para um aumento das perdas percentuais de Cl^- quando se aumenta a quantidade de sólidos alimentada (directamente relacionada com

R/RE). Isto parece vir ao encontro do que ficou estabelecido na secção 5.3.1.6 relativamente à origem dessas perdas estar ligada à presença de sólido agarrado às paredes da tubagem. É de prever que quanto maior for a quantidade de sólidos alimentada maior será a quantidade retida nas paredes e consequentemente maior será a quantidade de cloretos capturados por esse sólido, conduzindo a um aumento das perdas.

No Apêndice VIII encontra-se um resumo das condições operatórias e resultados experimentais para todas as experiências realizadas no âmbito do estudo do reactor ciclone.

5.3.3 Análises ao produto da reacção

As partículas recolhidas no interior do ciclone no final da experiência foram analisadas quanto à sua composição química por difracção de raios-X e quanto à sua morfologia por microscopia electrónica de varrimento. Note-se que as partículas recolhidas no interior do ciclone correspondem a uma mistura entre o produto da reacção e ainda algum hidróxido de cálcio não reagido. Analisaram-se as partículas obtidas quer no caso das experiências a seco como com humidade à temperatura de 50 °C. Os resultados obtidos apresentam-se de seguida.

5.3.3.1 *Análise por difracção de raios-X*

Estas análises foram efectuadas por dois laboratórios independentes. Os resultados obtidos foram idênticos e indicam que:

- Nas partículas provenientes das experiências a seco o principal constituinte é o Ca(OH)_2 , o que está de acordo com as baixas conversões obtidas neste caso. Encontram-se ainda vestígios de outra fase sólida, que foi identificada como $\text{CaClOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- No caso das partículas resultantes das experiências com humidade foram identificados como constituintes Ca(OH)_2 , $\text{CaClOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca(ClO)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Estes resultados estão parcialmente de acordo com as conclusões de Jozewicz e Gullet (1995) já referidas no capítulo anterior. Estes autores verificam que durante a reacção entre o HCl e o Ca(OH)_2 se forma inicialmente o produto $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No entanto verificaram que este composto se combina com o Ca(OH)_2 ainda não convertido, formando uma solução sólida de $\text{CaClOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Quanto à presença de $\text{Ca(ClO)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no produto da

reacção na presença de humidade, é de referir que Gullet *et al.* (1992) também notaram a presença deste composto como produto da reacção entre HCl e CaO, mas apenas o detectaram quando durante a reacção estava presente O₂. Em mais nenhum estudo relativo a este sistema reactivo (ou semelhantes) é referido este composto. De facto é de estranhar a presença de um composto contendo hipoclorito (ClO⁻) uma vez que a sua formação implicaria a mudança do estado de oxidação do cloro, só sendo possível esta mudança na presença de um agente oxidante, o que não é definitivamente o caso deste sistema. Uma vez surgidas estas dúvidas quanto à identificação deste composto, resolveu-se efectuar uma análise química comprovativa da presença ou não de um composto contendo hipoclorito na amostra. A análise realizada consistiu no seguinte:

- O forte poder oxidante do hipoclorico (ClO⁻) faz com que ele oxide o ião I⁻ a I₂ em meio ácido. Adicionaram-se umas gotas de iodeto de potássio KI a uma solução de cozimento de amido, acidificando-se depois o meio por adição de H₂SO₄. A solução obtida tem uma cor azul intensa devido à presença do ião I⁻. Adicionando a amostra de partículas obtida nas experiências com humidade, verificou-se que esta foi facilmente dissolvida, mas não se detectou qualquer alteração na coloração da solução. Este facto indica que o ião I⁻ permaneceu em solução, concluindo-se assim que não deverá estar presente na amostra sólida qualquer composto contendo o ião hipoclorito.

Excluída a presença de Ca(ClO)₂·3H₂O, então aparentemente o produto formada na presença ou ausência de humidade é o mesmo, o que está de acordo com as observações do capítulo anterior relativas à velocidade de reacção inicial observada ser a mesma nestes dois casos.

5.3.3.2 *Análise por microscopia electrónica de varrimento*

Nas figuras seguintes mostram-se as imagens obtidas na visualização das amostras resultantes das experiências com e sem humidade por microscopia electrónica de varrimento.

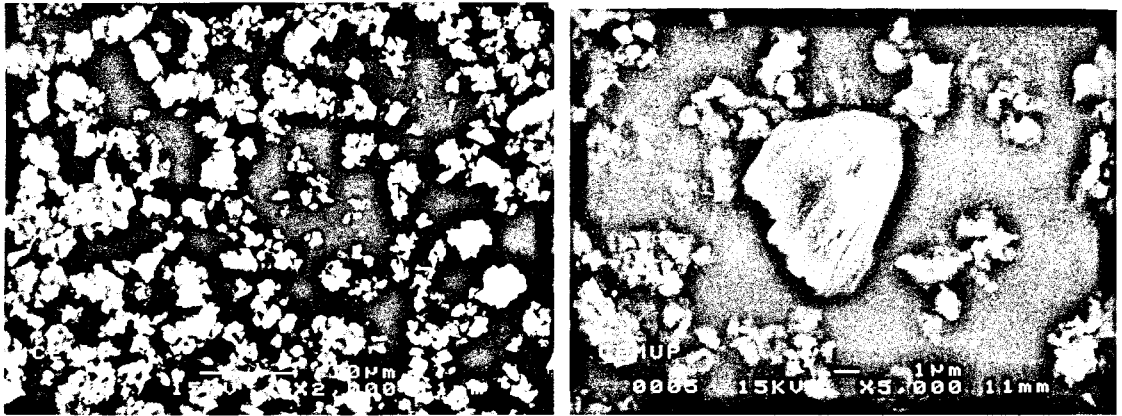


Figura 5.13 - Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento da amostra resultante de uma experiência realizada na ausência de humidade'

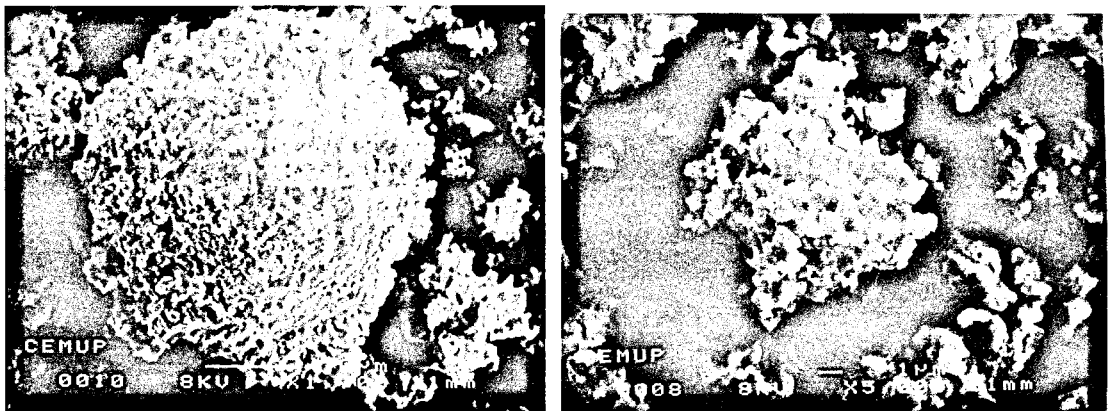


Figura 5.14 - Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento da amostra resultante de uma experiência realizada na presença de humidade

Analisando as Figura 5.13 e Figura 5.14 pode-se observar uma nítida diferença na morfologia do sólido obtido nestes dois casos. De facto o sólido resultante das experiências a seco apresenta uma estrutura cristalina aparentemente muito mais 'fechada' já que dificilmente se vislumbram aberturas na sua superfície. Observam-se cristais formados praticamente em 'lâminas', sugerindo uma estrutura cristalina rígida. Ao contrário, o sólido obtido na presença de humidade apresenta arestas muito mais 'suaves' e revela diversas aberturas na superfície dos seus aglomerados. Se tivermos em consideração que, como foi visto no ponto anterior, aparentemente o produto formado é o mesmo nestas duas situações, então confirma-se a hipótese avançada no capítulo anterior de que a presença da água influencia a organização da estrutura cristalina do sólido obtido. De facto o modelo de '*cristalização e fractura*' de Duo *et al.* (1995) assume que a reacção pára quando a energia necessária para quebrar a estrutura cristalina do produto já formado for superior à energia libertada pela reacção. Sugeriu-se no capítulo anterior que o comportamento diferente observado na presença de humidade na corrente gasosa poderá

ser causado pela formação de uma fase líquida que rodeia as partículas sólidas, quebrando as ligações entre os cristais do produto, permitindo assim o progresso da reacção. As imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento dos sólidos obtidos a seco e com humidade estão em concordância com esta hipótese.

5.4 Modelização

Foi feita uma modelização aos resultados experimentais de modo a verificar a concordância destes com as previsões teóricas. Modelizou-se inicialmente o estado transiente, correspondente aos instantes iniciais das experiências em que se verifica um aumento da eficiência de remoção com o tempo. Modelizaram-se em seguida os resultados obtidos em estado estacionário, ou seja, correspondentes a eficiências de remoção constantes com o tempo.

Verificou-se no capítulo anterior que a reacção em estudo é muito rápida nos instantes iniciais de contacto entre os dois reagentes, mas que progressivamente vai apresentando limitações ao progresso da reacção. Demonstrou-se que essas limitações são resultantes de limitações à difusão do reagente gasoso através da camada de produto sólido que entretanto foi formada. Verificou-se ainda que essas limitações são muito fortes no caso da ausência de humidade, impedindo mesmo totalmente a reacção de progredir quando se atingiram ainda conversões muito baixas para o reagente sólido. Os resultados que obtivemos no reactor ciclone estão perfeitamente de acordo com este facto, já que as eficiências de remoção atingidas no caso das experiências a seco (cr13 e cr14) foram apenas da ordem dos 2%. Não parece relevante para o objectivo deste trabalho prosseguir a modelização teórica para estas experiências já que está mais do que demonstrado e justificado que na ausência de humidade no gás as condições não são adequadas para a limpeza de gases pelo método que está presentemente em estudo. Sendo assim vamos limitar a modelização que se segue às experiências realizadas com humidade no gás.

5.4.1 Estado transiente

De acordo com as conclusões do capítulo anterior estamos em presença de uma reacção rápida, que ocorre num reactor com um tempo de passagem da ordem dos centésimos de segundo. Tendo em conta estes factores a primeira hipótese a considerar é a de que o estado transiente é devido somente à dinâmica do sistema de recolha de dados. Recorde-se

que este é constituído por um frasco lavador de gases e um eléctrodo, estando afectado por um tempo de resposta τ de 9.7 s e um atraso θ_{BE} de 11.5 s. Segundo esta hipótese, uma vez iniciada a injeção do sólido a concentração do ácido à saída do reactor ciclone, C_{As} , altera-se para um valor constante, correspondente à eficiência de remoção em estado estacionário η_{ss} . Considera-se que essa variação na concentração de saída é instantânea, pelo menos relativamente à ordem de grandeza dos intervalos de tempo da aquisição de dados. A evolução proposta para a concentração de HCl à saída do reactor ciclone em função do tempo está representada na Figura 5.15.

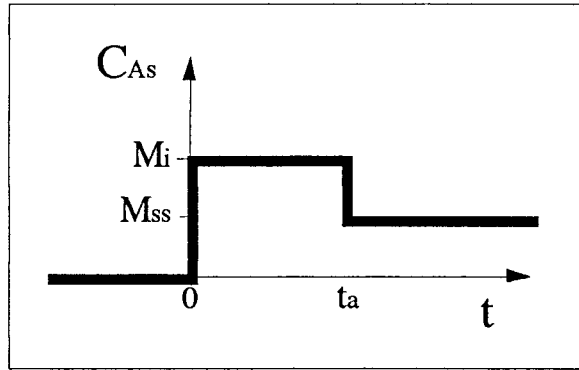


Figura 5.15 - Evolução proposta para a concentração de HCl à saída em função do tempo

A esta representação corresponde a seguinte equação:

$$C_{As}(t) = M_i * H(t) + M_{ss} * H(t - t_a) - M_i * H(t - t_a) \quad (5.25)$$

em que t_a é o instante de tempo em que as partículas sólidas chegam ao reactor ciclone e $H(t-t_a)$ representa a função Heaviside, traduzida por

$$H(t - t_a) = \begin{cases} 0 & \text{se } t < t_a \\ 1 & \text{se } t \geq t_a \end{cases} \quad (5.26)$$

De acordo com o que ficou estabelecido no Capítulo 3, a resposta $y(t)$ do sistema de detecção de HCl a um sinal deste tipo é descrita pela equação seguinte:

$$\begin{aligned} y(t) = & y_0 + M_i * (t - \theta_{BE}) - M_i * \tau * [1 - \exp(-(t - \theta_{BE})/\tau)] - \\ & - M_i * (t - t_a - \theta_{BE}) + M_i * \tau * [1 - \exp(-(t - t_a - \theta_{BE})/\tau)] + \\ & + M_{ss} * (t - t_a - \theta_{BE}) - M_{ss} * \tau * [1 - \exp(-(t - t_a - \theta_{BE})/\tau)] \end{aligned} \quad (5.27)$$

em que y_0 é o valor da quantidade de iões H^+ na solução do frasco lavador de gases no instante inicial.

Na Figura 5.16 compararam-se os resultados experimentais com os descritos pela equação (5.27) para 4 experiências representativas da gama de condições estudada. Analisando essa figura pode-se concluir que o modelo proposto se adapta bem à realidade observada. É ainda de referir que nas experiências realizadas t_a variou entre 2 a 3 minutos, sendo este tempo contado desde que se inicia a alimentação do HCl ao reactor ciclone. Repare-se na Figura 5.16 que o eléctrodo só começa a detectar ácido à saída ao fim de aproximadamente 80 segundos, estando esta demora relacionada com o caminho que o gás tem que percorrer nesta instalação até atingir o borbulhador e não só com o atraso do sistema de detecção de HCl.

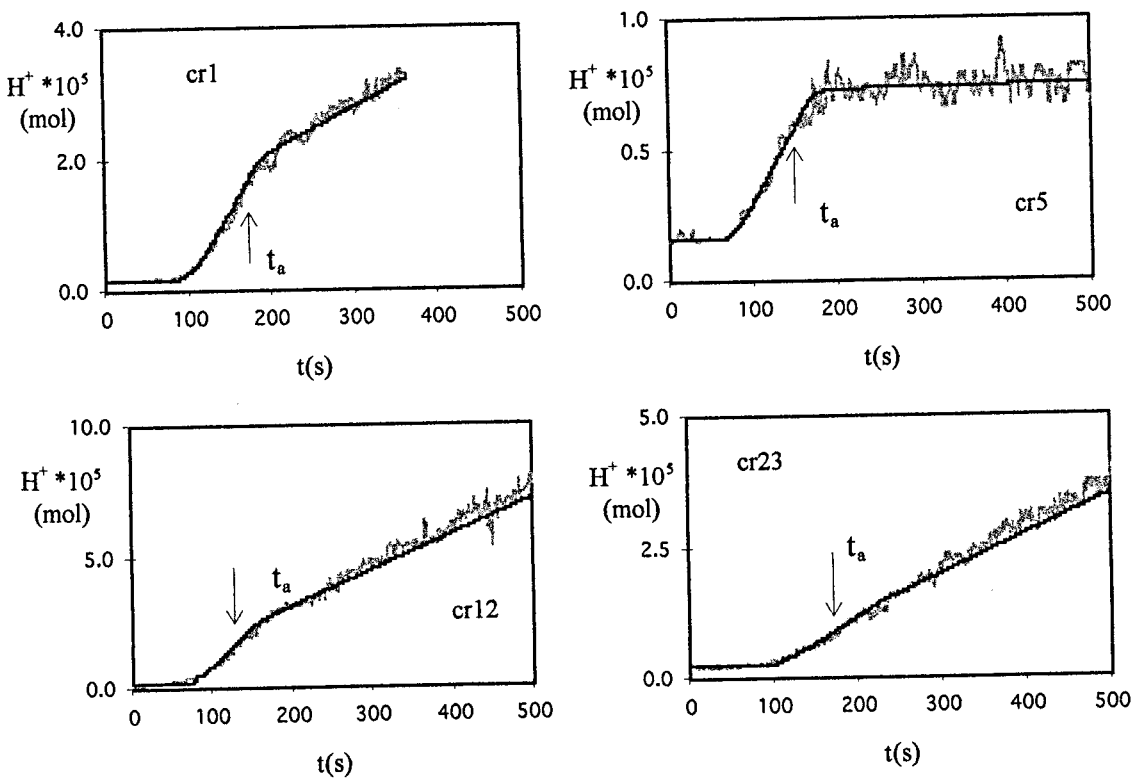


Figura 5.16 - Resultados experimentais e modelo descrito pela equação (5.27)

5.4.2 Estado estacionário

As observações experimentais no reactor ciclone indicam que se atingem conversões completas do gás nas fracções de segundo em que se dá o contacto entre o gás e as partículas sólidas. De acordo com o que foi visto no capítulo anterior, não faz sentido admitir que no reactor ciclone existem limitações difusionais no produto sólido, já que estas limitações não permitiriam uma conversão tão elevada para tempos de contacto tão curtos. Repare-se que as principais diferenças existentes entre a reacção que teve lugar no

reactor laboratorial tubular (capítulo anterior) e aquela que ocorre no reactor ciclone são as seguintes:

- O caudal de gás é cerca de 8 vezes mais elevado no reactor ciclone. Mas se o regime dominante for a difusão no estado sólido (como foi provado no capítulo anterior para o reactor tubular) esta diferença não justifica os resultados obtidos no reactor ciclone uma vez que a difusão em sólidos é pouco dependente da velocidade do gás (Cussler, 1984).
- No caso do reactor ciclone o contacto do gás é sempre com partículas de reagente totalmente por converter, já que as partículas e o gás chegam em simultâneo a este reactor. Sendo assim o processo inicial no reactor ciclone não poderá ser limitado pela resistência à difusão no produto sólido já que este ainda não existe.

De acordo com estas considerações, no modelo teórico proposto para descrever os resultados obtidos no reactor ciclone vai-se assumir que o processo se desenrola em regime químico, sendo este governado por uma cinética de 1ª ordem relativamente à concentração de HCl no gás. Ou seja, a velocidade de desaparecimento do reagente gasoso A será obtida através da lei cinética

$$-r_A = k_s * C_A \quad (5.28)$$

em que k_s é a constante cinética da reacção e C_A é a concentração do reagente gasoso no reactor ciclone. Justifica-se esta opção pelo regime químico da seguinte forma: como foi visto no capítulo anterior, as limitações por transferência de massa externa e por difusão nos poros do reagente sólido não são relevantes nem sequer para os instantes iniciais da experiência. Ora se no reactor ciclone o caudal é cerca de 8 vezes superior, então é aceitável desprezar estas duas resistências já que o coeficiente de transferência de massa externa aumenta com o caudal de gás (Bird *et al.*, 1960) e a transferência do reagente gasoso através dos poros a estes caudais elevados poderia ser influenciada por fenómenos de convecção forçada (Rodrigues, 1981), o que iria diminuir ainda mais a importância destas resistências face ao reactor considerado no âmbito do capítulo anterior. Repare-se também que os resultados experimentais obtidos revelam que quanto maiores são as concentrações de HCl no gás menores são as razões R/RE com as quais se conseguem atingir conversões praticamente completas (ver 5.3.2.4), o que indica que a concentração deste reagente influencia a velocidade de reacção obtida por unidade de área de sólido

disponível. Este resultado experimental constitui mais um reforço para a hipótese de a reacção química ser controlante. Por uma questão de simplificação, e uma vez que as experiências no reactor tubular não foram conclusivas quanto à determinação da ordem da reacção, vai-se assumir que $n=1$.

Segue-se a descrição do modelo teórico proposto para simular o comportamento da reacção no reactor ciclone em estado estacionário e a dedução das respectivas equações. A reacção a estudar representar-se-á genericamente por $2A(g) + B(s) \rightarrow D(s)$.

5.4.2.1 Balanço material ao reagente sólido

Como já ficou estabelecido no ponto 5.2.3 o escoamento do sólido no ciclone reactor considera-se do tipo pistão. No entanto há ainda que ter em conta a captura do sólido no ciclone, o que fará com que a sua concentração vá diminuindo ao longo do percurso. Uma maneira simples de conjugar estes dois factores é considerar o escoamento como uma cascata de N Reactores Perfeitamente Agitados (RPAs) supondo que entre a saída de um deles e a entrada do seguinte é capturada uma fracção do sólido. Define-se a eficiência de captura do sólido em cada RPA (η_{cap}) como a razão entre a massa do sólido nele capturada por unidade de tempo e o caudal mássico de sólidos que o atravessa. Convém notar que este sólido é constituído pelo reagente B e pelo produto D entretanto formado. Assume-se que η_{cap} se mantém constante ao longo do reactor ciclone.

Um balanço material ao sólido B no i -ésimo RPA em estado estacionário conduz à seguinte expressão:

$$\dot{N}_{Bei} = \dot{N}_{Bi} + S * (-r_B)_i \quad (5.29)$$

em que $\dot{N}_{Bei}$ e $\dot{N}_{Bi}$ representam respectivamente o caudal molar de B à entrada e à saída deste RPA, $(-r_B)_i$ é a velocidade de desaparecimento de B neste RPA e S é a área superficial de B disponível para a reacção, proporcional à quantidade média de B presente em cada reactor, n_{Bi} . Esta quantidade pode-se obter através do produto do caudal molar de B à saída ($\dot{N}_{Bi}$) pelo tempo de residência médio do sólido em cada RPA (t_{rs}/N , sendo t_{rs} o tempo de residência do sólido no ciclone). A velocidade de desaparecimento de B no RPA, $(-r_B)_i$, é metade da correspondente velocidade de desaparecimento de A , $(-r_A)_i$, a

qual sabemos já que se relaciona com a concentração de A no RPA (C_{Ai}) através da lei cinética descrita pela equação (5.28).

Sendo assim o caudal de B à saída do i -ésimo RPA pode-se obter através de

$$\dot{N}_{Bi} = \frac{\dot{N}_{Bei}}{1 + 0.5 * S_B * M_B * \frac{t_{rs}}{N} * k_s * C_{Ai}} \quad (5.30)$$

em que S_B é a área superficial específica de B e M_B é a sua massa molar.

No sólido à saída de cada RPA vamos ter também algum produto D formado pela reacção. Uma vez que cada mole de B que reage dá origem a uma mole de D , então o caudal molar de D à saída do i -ésimo RPA ($\dot{N}_{Di}$) pode-se obter através da diferença entre os caudais de B à entrada e à saída desse RPA:

$$\dot{N}_{Di} = \dot{N}_{Dei} + (\dot{N}_{Bei} - \dot{N}_{Bi}) \quad (5.31)$$

em que $\dot{N}_{Dei}$ é o caudal molar de D à entrada do i -ésimo RPA, o qual será evidentemente nulo para o primeiro RPA.

Conforme estabelecido acima, este modelo assume que entre a saída de um RPA e a entrada do seguinte se dá a captura do sólido com uma eficiência igual a η_{cap} , constante de RPA em RPA. O sólido capturado é constituído pelo reagente B e pelo produto D , sendo a quantidade capturada por unidade de tempo de cada um deles dada por:

$$\dot{N}_{Bcap,i} = \eta_{cap} * \dot{N}_{Bi} \quad (5.32)$$

$$\dot{N}_{Dcap,i} = \eta_{cap} * \dot{N}_{Di} \quad (5.33)$$

À entrada do reactor $i+1$ teremos então

$$\dot{N}_{Bei+1} = (1 - \eta_{cap}) * \dot{N}_{Bi} \quad (5.34)$$

$$\dot{N}_{Dei+1} = (1 - \eta_{cap}) * \dot{N}_{Di} \quad (5.35)$$

À saída do último RPA, depois da respectiva captura, existirá uma determinada quantidade de sólido que corresponde ao sólido que escapa ao ciclone. Vai-se mais uma vez assumir que a eficiência de captura global no ciclone se mantém $\approx 92\%$, ou seja, a

massa de sólido capturada por unidade de tempo corresponde aproximadamente a 92% do caudal total de sólidos no ciclone. Este é constituído pelo caudal de sólido que entra no ciclone (Qs_e)

$$Qs_e = \dot{N}_{Be} * M_B \quad (5.36)$$

e pela massa que é gerada no reactor por unidade de tempo, $\dot{m}_g$. Esta resulta da diferença entre a massa do produto formado e do reagente gasto em cada unidade de tempo:

$$\dot{m}_g = \left(\sum_{i=1}^N \dot{N}_{Dcap,i} + (1 - \eta_{cap}) * \dot{N}_{DN} \right) * (M_D - M_B) \quad (5.37)$$

Assumindo então que a eficiência de captura se mantém nos 92%, obtém-se a seguinte expressão

$$\sum_{i=1}^N \dot{N}_{Bcap,i} * M_B + \sum_{i=1}^N \dot{N}_{Dcap,i} * M_D \cong 0.92 * (Qs_e + \dot{m}_g) \quad (5.38)$$

A conversão do sólido capturado no ciclone prevista através deste modelo ($\chi_{C\text{mod}}^*$) pode-se obter através da razão entre a quantidade total de D capturada e a quantidade de B que seria capturada na ausência de reacção:

$$\chi_{C\text{mod}}^* \cong \frac{\sum_{i=1}^N \dot{N}_{Dcap,i}}{0.92 * \dot{N}_{Be}} \quad (5.39)$$

As equações do balanço ao sólido no reactor ciclone que aqui se apresentam terão que ser combinadas com um balanço ao reagente gasoso A para completar o modelo proposto já que na equação (5.30) aparece a variável C_{Ai} . De seguida descrevem-se então as equações que estabelecem o balanço material ao reagente A .

5.4.2.2 Balanço material ao reagente gasoso

Na secção 5.2.2 concluiu-se que o escoamento do gás no reactor ciclone poderá ser caracterizado através de uma combinação entre o escoamento pistão e o escoamento perfeitamente agitado. Na literatura é possível encontrar correlações que permitem encontrar os parâmetros deste tipo de modelo (Li, 1988). No entanto colocam-se algumas dúvidas relativamente à aplicabilidade destas correlações ao escoamento actual devido essencialmente à suposta presença de um curto-circuito correspondente a cerca de 35% do

caudal total de gás, o que não é coerente com os resultados obtidos neste trabalho. Vão-se então considerar na modelização dos resultados experimentais as duas situações limite correspondentes a escoamento do gás totalmente em regime pistão e totalmente em regime perfeitamente agitado, verificando-se a influência destas duas situações nos resultados obtidos por este modelo.

5.4.2.2.1 Escoamento do gás em regime perfeitamente agitado

Neste caso a concentração de A no reactor ciclone é uniforme e igual à concentração à saída. A equação de balanço ao gás toma a seguinte forma:

$$QC_{Ae} = QC_{As} + S^*(-r_A) = QC_{As} + S_B * M_B * n_{B,tot} * k_s * C_{As} \quad (5.40)$$

em que C_{Ae} e C_{As} representam respectivamente a concentração à entrada e à saída do reactor ciclone e $n_{B,tot}$ é a quantidade total de B que contacta com o gás no reactor ciclone. O seu valor obtém-se através da soma de todas as quantidades de B presentes em média nos vários RPAs que caracterizam o escoamento do sólido:

$$n_{B,tot} = \sum_{i=1}^N (\dot{N}_{Bi} * \frac{t_{rs}}{N}) \quad (5.41)$$

Os valores de $\dot{N}_{Bi}$ são obtidos através da equação (5.30). Note-se que nesta equação, assim como em todas as outras obtidas no balanço material ao sólido B , a concentração de A em cada RPA, C_{Ae} , toma neste caso o valor da concentração à saída C_{As} .

A eficiência de remoção de A no reactor ciclone em estado estacionário, η_{ssmod} , prevista por este modelo obtém-se então através de

$$\eta_{ssmod} = 1 - \frac{C_{As}}{C_{Ae}} \quad (5.42)$$

Elaborou-se um programa em Fortran 77 para calcular os valores previstos por este modelo para a eficiência de remoção de A , η_{ssmod} , e a conversão do sólido capturado, χ_{Cmod}^* . O programa, cuja listagem se apresenta no Apêndice VIII, intitula-se CRSSMOD1 e o procedimento do cálculo aí efectuado é o seguinte:

- Introduzem-se as variáveis experimentais: C_{Ae} , Q e $\dot{N}_{Be}$.
- Introduzem-se os parâmetros do modelo: N , k_s e t_{rs} .

- Assume-se numa estimativa inicial que a concentração de A à saída C_{As} é metade da concentração de entrada C_{Ae} . É também necessária a introdução de uma estimativa inicial para η_{cap} , que deverá ser escolhida de acordo com o valor de N .
- Através de um ciclo de cálculo determinam-se os valores de $\dot{N}_{Bi}$ para cada RPA através das equações (5.30) e (5.34).
- Calcula-se o somatório de todos os valores de $\dot{N}_{Bi}$ obtidos no passo anterior e determina-se uma nova estimativa para a concentração à saída C_{As} através da equação (5.40).
- Prossegue-se iterativamente com estes cálculos até que a diferença relativa entre as duas últimas estimativas de C_{As} seja inferior a 0.5%.
- Verifica-se agora se a equação (5.38) é obedecida com esta estimativa de η_{cap} : calcula-se o erro relativo entre o valor calculado para a quantidade total de sólido capturada no ciclone e o valor correspondente a 92% de eficiência de captura do sólido:

$$erro = \frac{0.92 * (Qs_e + \dot{m}_g) - \left(\sum_{i=1}^n \dot{N}_{Dcap,i} * M_D + \sum_{i=1}^n N_{Bcap,i} * M_B \right)}{0.92 * (Qs_e + \dot{m}_g)} \quad (5.43)$$

- O valor absoluto desse erro relativo deverá ser inferior a 0.5%. Se esta restrição não for obedecida é necessário repetir todo o procedimento de cálculo com uma nova estimativa para η_{cap} . Esta estimativa é estabelecida em função do erro calculado acima: se este erro for negativo então η_{cap} deverá diminuir, e se o erro for positivo então η_{cap} deverá aumentar. A alteração a introduzir em η_{cap} deverá ser tanto maior quanto mais elevado for o valor absoluto do erro encontrado. Uma fórmula possível para o estabelecimento da nova estimativa de η_{cap} será então

$$(\eta_{cap})_{novo} = (\eta_{cap})_{actual} + 0.1 * (erro)_{actual} \quad (5.44)$$



- Quando se atingir convergência para os valores de η_{cap} e C_{As} , será possível calcular a estimativa do modelo para $\chi_{C\ mod}^*$ e $\eta_{ss\ mod}$ através das equações (5.39) e (5.42).

A sensibilidade deste modelo aos parâmetros que o caracterizam e a comparação dos seus resultados com os resultados experimentais apresenta-se mais à frente, respectivamente na secção 5.4.2.3 e 5.4.2.4.

5.4.2.2.2 Escoamento do gás em regime pistão

Neste caso vamos assumir que o escoamento se pode representar através de uma cascata de N RPAs, à semelhança do que já foi feito para o escoamento do sólido. Sendo assim o balanço material ao reagente A no i -ésimo RPA resulta na seguinte equação:

$$QC_{Aei} = QC_{Ai} + S * (-r_A) = QC_{Ai} + S_B * M_B * \dot{N}_{Bi} * \frac{t_{rs}}{N} * k_s * C_{Ai} \quad (5.45)$$

em que C_{Aei} é a concentração de A à entrada deste RPA, que coincide com a concentração à saída do RPA anterior. Exceptua-se evidentemente o primeiro RPA para o qual a concentração à entrada coincide com C_{Ae} . Substituindo então a expressão de $\dot{N}_{Bi}$ dada pela equação (5.30) na equação (5.45) obtém-se uma equação do 2º grau em C_{Ai} que poderá ser resolvida analiticamente. Pode-se determinar assim a concentração de A à saída de cada RPA e com esses valores calcular os caudais de B à entrada e saída de cada RPA através das equações (5.30) e (5.34).

A eficiência de remoção de A no reactor ciclone, $\eta_{ss\ mod}$, prevista por este modelo obtém-se então através de

$$\eta_{ss\ mod} = 1 - \frac{C_{AN}}{C_{Ae}} \quad (5.46)$$

em que C_{AN} representa a concentração de A à saída do último RPA.

Elaborou-se um programa em Fortran 77 para calcular os valores previstos por este modelo para a eficiência de remoção de A , $\eta_{ss\ mod}$, e a conversão do sólido capturado no ciclone, $\chi_{C\ mod}^*$. O programa intitula-se CRSSMOD2 (ver listagem no Apêndice VIII) e o procedimento do cálculo aí efectuado é o seguinte:

- Introduzem-se as variáveis experimentais: C_{Ae} , Q e $\dot{N}_{Be}$.

- Introduzem-se os parâmetros do modelo: N , k_s e t_{rs} .
- Estabelece-se uma estimativa inicial para η_{cap} , que deverá ser escolhida de acordo com o valor de N .
- Para o primeiro RPA determina-se o valor de C_{A1} resolvendo a equação do 2º grau definida pelas equações (5.30) e (5.45) em que C_{A1} é a única incógnita. Das duas raízes que se obtém nesta resolução escolhe-se a que obedece às restrições $0 \leq C_{A1} \leq C_{Ae}$.
- Calcula-se então $\dot{N}_{B1}$ e $\dot{N}_{Be2}$ através das equações (5.30) e (5.34).
- Repetem-se os dois últimos passos para todos os restantes RPAs, obtendo-se deste modo a concentração da A em cada RPA e os caudais de B e D à saída e a quantidade de cada um destes sólidos capturada por unidade de tempo em cada RPA.
- Verifica-se, através do processo já descrito para o programa CRSSMOD1, se esta estimativa de η_{cap} obedece à equação (5.38), e, em caso negativo, calcula-se uma nova estimativa para η_{cap} através da equação (5.44).
- Quando se atinge convergência para o valor de η_{cap} é então possível calcular a estimativa deste modelo para $\chi_{C\text{mod}}^*$ e $\eta_{ss\text{mod}}$ através das equações (5.39) e (5.46).

Fez-se uma análise da sensibilidade deste modelo aos parâmetros que o caracterizam assim como uma comparação dos resultados previstos com os resultados experimentais.

5.4.2.3 *Análise de sensibilidade ao modelo proposto*

5.4.2.3.1 *Influência do nº de RPAs (N)*

Para condições experimentais típicas ($Q=2.76 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_{Ae}=1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ e $\dot{N}_{Be}=4.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$) simularam-se os resultados obtidos para diferentes valores de N para as duas situações limite correspondentes ao escoamento do gás. Aos parâmetros k_s e t_{rs} foram atribuídos respectivamente os valores de $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ e 0.04 s . Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Resultados das simulações efectuadas com os programas CRSSMOD1 e CRSSMOD2 para vários valores do parâmetro N ($k_s=10 \text{ m.s}^{-1}$ e $t_{rs}=0.04 \text{ s}$)

N	Escoamento do gás em regime pistão			Escoamento do gás em regime perfeitamente agitado		
	η_{cap} (%)	$\chi_{C \text{ mod}}^*$ (%)	$\eta_{ss \text{ mod}}$ (%)	η_{cap} (%)	$\chi_{C \text{ mod}}^*$ (%)	$\eta_{ss \text{ mod}}$ (%)
1	92.0	25.6	72.2	92.0	25.7	74.0
2	72.6	23.8	70.7	72.8	21.9	65.9
3	58.4	23.0	69.1	58.7	20.4	61.8
4	48.5	22.6	68.3	48.8	19.5	59.7
5	41.2	22.3	67.8	41.1	18.9	58.6
7	31.7	22.0	67.1	31.9	18.3	57.0
10	23.5	21.7	66.6	23.7	17.8	55.8
15	16.4	21.5	66.1	16.6	17.2	54.8
20	12.6	21.4	66.0	12.7	17.1	54.2
30	8.6	21.3	65.6	8.7	16.8	53.7
40	6.5	21.2	65.6	6.6	16.7	53.6
50	5.3	21.2	65.5	5.3	16.6	53.5

Analisando a tabela anterior podem-se já tirar algumas conclusões quanto aos modelos propostos. Em primeiro lugar, e como seria de esperar, quando $N=1$ os resultados obtidos para os dois tipos de escoamento da fase gasosa são iguais. As pequenas diferenças encontradas devem-se ao facto de o processo de cálculo seguir um método iterativo. Quando $N>1$ verifica-se que as conversões previstas pelo modelo considerando escoamento pistão para o gás são mais elevadas do que as previstas para escoamento em regime perfeitamente agitado. Mais uma vez este resultado está de acordo com o previsto teoricamente. Quanto à eficiência de captura do sólido em cada RPA (η_{cap}), verifica-se que evidentemente quando $N=1$ esta coincide com a eficiência de captura total do ciclone. Esta eficiência η_{cap} é independente do tipo de escoamento da fase gasosa uma vez que o único factor relevante para a estimativa de η_{cap} é o número de RPAs considerado para o escoamento do sólido. Como seria de esperar, η_{cap} diminui quando se aumenta N . Os valores de η_{cap} obtidos através dos programas CRSSMOD1 e CRSSMOD2 foram confirmados recorrendo à equação

$$\sum_{i=1}^N \eta_{cap} (1 - \eta_{cap})^{i-1} = 0.92 \quad (5.47)$$

Quanto à influência do parâmetro N nas variáveis estimadas por este modelo ($\chi_{C \text{ mod}}^*$ e $\eta_{ss \text{ mod}}$) verifica-se que à medida que N aumenta as conversões previstas vão diminuindo, mas atingem um valor aproximadamente constante para valores de N superiores a

aproximadamente 30 RPAs. Nas restantes simulações efectuadas com estes programas vai-se considerar $N=50$.

5.4.2.3.2 Influência da constante cinética k_s

Efectuou-se uma análise semelhante à descrita no ponto anterior, agora para diferentes valores do parâmetro k_s . Como se concluiu no capítulo anterior que esta constante cinética deverá ter um valor superior a 10^{-3} m.s^{-1} , este foi o valor mínimo atribuído a k_s nestas simulações. As condições experimentais analisadas são as mesmas do ponto anterior ($Q=2.76 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, $C_{Ae}=1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$ e $\dot{N}_{Be}=4.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$), e aos parâmetros N e t_{rs} foram atribuídos respectivamente os valores de 50 e 0.04 s. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Resultados das simulações efectuadas com os programas CRSSMOD1 e CRSSMOD2 para vários valores do parâmetro k_s ($N=50$ e $t_{rs}=0.04 \text{ s}$)

$k_s \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	Escoamento do gás em regime pistão		Escoamento do gás em regime perfeitamente agitado	
	$\chi_{C \text{ mod}}^*$ (%)	$\eta_{ss \text{ mod}}$ (%)	$\chi_{C \text{ mod}}^*$ (%)	$\eta_{ss \text{ mod}}$ (%)
0.001	0.0043	0.014	0.0043	0.014
0.01	0.043	0.14	0.043	0.14
0.1	0.42	1.4	0.42	1.3
1	3.8	12.7	3.6	11.8
10	21.2	65.5	16.7	53.2
50	33.4	98.7	26.6	83.2
100	34.3	100	29.0	90.6
200	34.4	100	30.6	94.9
500	34.5	100	31.6	97.9

Na tabela anterior observa-se que, nas actuais condições experimentais, só para valores de k_s superiores a 1 m.s^{-1} se poderão atingir conversões de gás e sólido apreciáveis, qualquer que seja o modelo escolhido para descrever o escoamento da fase gasosa. Para valores de $k_s > 50 \text{ m.s}^{-1}$ as conversões de gás tornam-se totais para o regime de escoamento pistão na fase gasosa, mas mantêm-se na casa dos 35% para a conversão do sólido. Para o escoamento em regime perfeitamente agitado o modelo teórico não prevê conversões totais para o gás, sendo os valores previstos superiores a 90% para $k_s > 100 \text{ m.s}^{-1}$. Para este regime as conversões de sólido atingidas rondam os 30% para os valores mais elevados de k_s .

5.4.2.3.3 Influência do tempo de residência do sólido t_{rs}

Ficou estabelecido na secção 5.2.3 que o tempo de residência das partículas sólidas deveria estar compreendido entre os valores limites de $t_{rs}=0.04$ s e $t_{rs}=0.4$ s. Fizeram-se algumas simulações com os programas CRMODSS1 e CRMODSS2 para avaliar o efeito deste parâmetro nas conversões de sólido e gás previstas pelo modelo. As condições experimentais analisadas são as mesmas dos pontos anteriores ($Q=2.76 \cdot 10^{-4}$ m³.s⁻¹, $C_{Ae}=1.0 \cdot 10^{-2}$ mol.m⁻³ e $\dot{N}_{Be}=4.0 \cdot 10^{-6}$ mol.s⁻¹), e aos parâmetros N e k_s foram atribuídos respectivamente os valores de 50 e 10 m.s⁻¹. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Resultados das simulações efectuadas com os programas CRSSMOD1 e CRSSMOD2 para vários valores do parâmetro t_{rs} ($N=50$ e $k_s=10$ m.s⁻¹)

t_{rs} (s)	Escoamento do gás em regime pistão		Escoamento do gás em regime perfeitamente agitado	
	$\chi_{C\text{ mod}}^*$ (%)	$\eta_{ss\text{ mod}}$ (%)	$\chi_{C\text{ mod}}^*$ (%)	$\eta_{ss\text{ mod}}$ (%)
0.04	21.2	65.5	16.6	53.3
0.06	25.4	77.8	19.6	62.2
0.1	30.0	90.3	23.0	72.3
0.2	33.4	98.7	26.6	83.3
0.4	34.3	100	29.0	90.6

Estes resultados mostram que, como seria de esperar, o tempo de residência do sólido no ciclone influencia significativamente as conversões obtidas neste reactor. Repare-se que o efeito deste parâmetro nas previsões do modelo é idêntico ao efeito da constante cinética k_s : um aumento de 10 vezes em k_s tem exactamente os mesmos resultados que um aumento igual em t_{rs} . Este facto faz todo o sentido físico se tivermos em conta que t_{rs} representa o tempo disponível para a reacção se dar e k_s está relacionado com a rapidez com que essa reacção ocorre, e consequentemente o efeito na extensão da reacção de se aumentar ou diminuir qualquer destes parâmetros é idêntico.

5.4.2.4 Comparação dos resultados experimentais com as previsões do modelo teórico

Vai-se considerar que k_s é o único parâmetro do modelo teórico uma vez que se sabe quais são os valores limites para o tempo de residência do sólido t_{rs} . É possível estimar qual o valor de k_s que melhor ajusta os resultados teóricos aos experimentais fazendo uma optimização não-linear neste parâmetro. Para isso utilizou-se o algoritmo MSGA já

referido no capítulo anterior. O objectivo desta optimização é minimizar o somatório dos quadrados das diferenças entre os resultados experimentais e teóricos simultaneamente para a conversão do reagente sólido e para a eficiência de remoção do reagente gasoso.

A conversão do sólido experimental χ_C definida no ponto 5.3.1.7 foi calculada com base na quantidade de cloretos efectivamente encontrada no sólido capturado no ciclone. Como já foi atrás referido, existe uma quantidade apreciável de perdas de cloretos que se provou estarem já na forma de produto sólido, e que consequentemente não foram contabilizados no cálculo de χ_C . A conversão prevista pelo modelo $\chi_{C\text{mod}}^*$ é baseada na quantidade total de cloretos capturada no ciclone na ausência de quaisquer perdas, e consequentemente não deverá ser comparada com o valor experimental de χ_C . Define-se então a variável χ_C^* como sendo a conversão do sólido no ciclone baseada na quantidade total de ácido removido, ou seja, calculada a partir da diferença entre a quantidade total de cloretos que entraram no reactor ciclone ($F_{Ae} * t_{\text{exp}}$) e a quantidade de cloretos que escaparam ao reactor ciclone ($Cl_F^- + HCl_{n.r.}$):

$$\chi_C^* = \frac{F_{Ae} * t_{\text{exp}} - (Cl_F^- + HCl_{n.r.})}{2 * 0.92 / 0.08 * m_{f, Ca(OH)_2} / M_{Ca(OH)_2}} \quad (5.48)$$

Esta deverá ser a variável experimental a comparar com o valor de $\chi_{C\text{mod}}^*$ previsto pelo modelo.

A função objectivo a minimizar no processo de optimização foi portanto definida como:

$$Fobj = \sum (\eta_{ss\text{mod}} - \eta_{ss})^2 + \sum (\chi_{C\text{mod}}^* - \chi_C^*)^2 \quad (5.49)$$

Nesta optimização consideraram-se em simultâneo todas as experiências realizadas à mesma temperatura. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 5.9. Pode-se verificar que a função objectivo obtida para a temperatura de 50 °C é ligeiramente mais baixa no caso do modelo do escoamento perfeitamente agitado para a fase gasosa, revelando um melhor ajuste dos resultados experimentais a este modelo. Para a temperatura de 130 °C verifica-se exactamente o contrário, ou seja, a avaliar pela função objectivo o modelo de escoamento pistão para a fase gasosa adapta melhor os resultados experimentais. De qualquer modo essas diferenças são muito pequenas para permitir tirar conclusões definitivas.

Tabela 5.9: Resultados da otimização realizada para minimizar as diferenças entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo teórico

T (°C)	t_{rs} (s)	Escoamento do gás em regime pistão		Escoamento do gás em regime perfeitamente agitado	
		k_s (m.s ⁻¹)	F_{obj}	k_s (m.s ⁻¹)	F_{obj}
50	0.04	33	0.68	61	0.57
	0.4	3.3	0.68	6.1	0.57
130	0.04	16	0.17	21	0.23
	0.4	1.6	0.17	2.1	0.23

Os valores de k_s que melhor ajustam os resultados experimentais estão compreendidos entre 3.3 e 61 m.s⁻¹ para a temperatura de 50 °C e 1.6 e 21 m.s⁻¹ para a temperatura de 130 °C. Os valores mais baixos para k_s , obtidos para a temperatura mais elevada poderão ser explicados tendo em conta que nesta modelização não foi considerada a resistência devida a limitações difusionais no produto sólido, assumindo estas limitações maior importância para as temperaturas mais elevadas, às quais correspondem humidades relativas mais baixas. Sendo assim os valores de k_s obtidos para a temperatura de 130 °C poderão estar sub-estimados devido a esta resistência adicional.

Na Tabela 5.10 apresentam-se os resultados experimentais e os previstos pelo modelo teórico para todas as experiências realizadas com humidade na corrente gasosa. Os valores de $\chi_{C\text{ mod}}^*$ e $\eta_{ss\text{ mod}}$ aí apresentados foram obtidos pelo modelo considerando para k_s os valores obtidos na optimização. Nessa tabela estão listados os valores de χ_C^* obtidos para cada experiência. Como seria de esperar estes são sempre superiores aos valores de χ_C (ver Tabela AVII.2 no Apêndice VII).

Nas figuras 5.17 e 5.18 apresenta-se a comparação entre os resultados experimentais e os previstos por este modelo respectivamente para a eficiência de remoção de HCl no reactor ciclone e para a conversão atingida no sólido.

Tabela 5.10: Comparação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo para o valor ótimo do parâmetro k_s

EXP	Escoamento do gás em regime pistão				Escoamento do gás em regime perfeitamente agitado	
	$\eta_{ss\text{exp}}$ (%)	$\chi_{C\text{exp}}^*$ (%)	$\eta_{ss\text{mod}}$ (%)	$\chi_{C\text{mod}}^*$ (%)	$\eta_{ss\text{mod}}$ (%)	$\chi_{C\text{mod}}^*$ (%)
cr1	70	21	92	32	83	28
cr2	77	26	89	33	82	29
cr3	96	15	100	18	92	15
cr4	97	28	93	30	84	26
cr5	99	29	100	17	92	14
cr6	79	30	80	39	76	37
cr7	98	20	99	21	90	17
cr8	97	17	100	17	91	14
cr10	99	34	85	39	79	35
cr11	62	44	63	50	51	73
cr12	55	20	82	43	77	40
cr15	59	47	60	62	63	65
cr16	83	100	33	73	37	80
cr17	54	84	42	66	46	72
cr18	94	60	82	56	78	52
cr19	96	57	87	56	81	51
cr20	100	20	81	19	69	15
cr21	84	29	62	26	56	23
cr22	44	15	62	26	57	19
cr23	26	18	42	29	42	28

Analisando esta tabela verifica-se que existem correlações significativas a 5% de significância entre as simulações e os resultados experimentais quer para a conversão do sólido quer para a eficiência de remoção do HCl. As diferenças médias relativas entre os valores experimentais e os obtidos pela modelização são as seguintes:

- para a eficiência de remoção considerando escoamento pistão para a fase gasosa: 6.7%
- para a eficiência de remoção considerando escoamento perfeitamente agitado para a fase gasosa: -4.3%
- para a conversão do sólido considerando escoamento pistão para a fase gasosa: 16.9%
- para a conversão do sólido considerando escoamento perfeitamente agitado para a fase gasosa: -8.1%

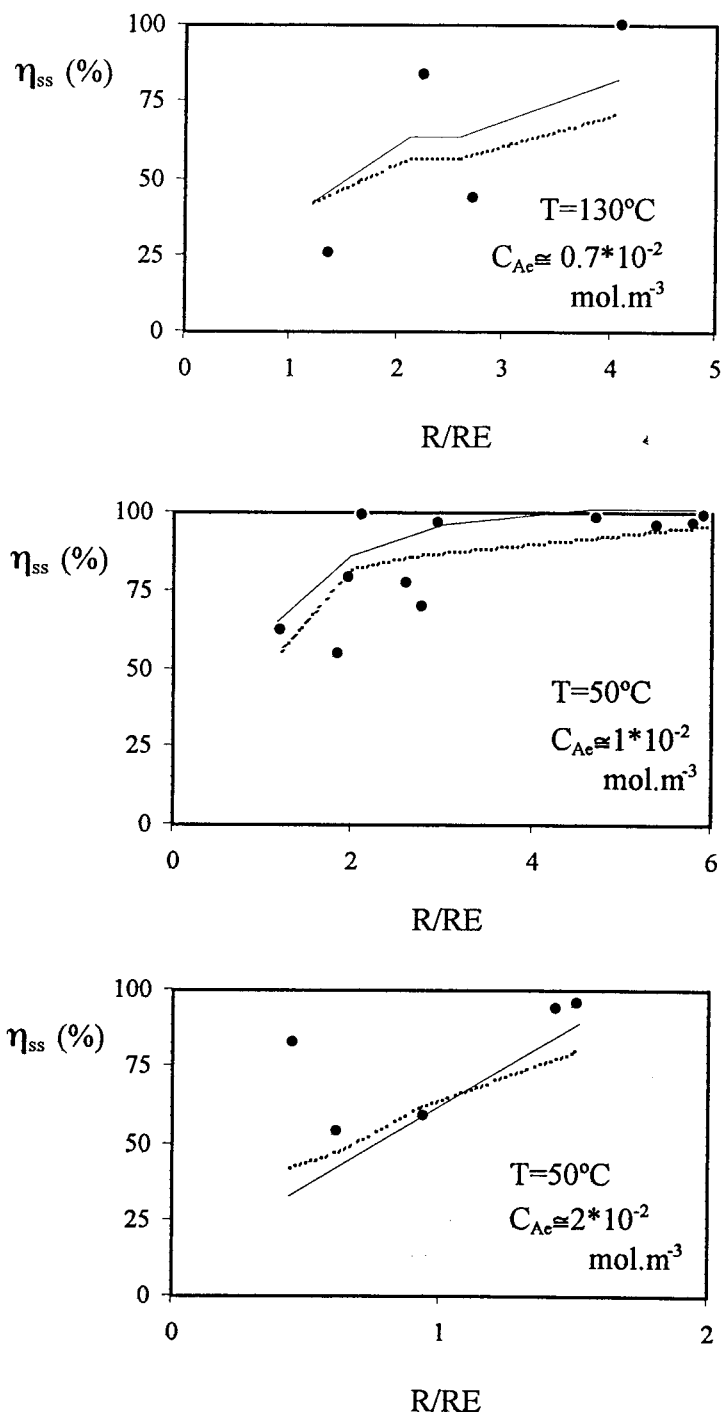


Figura 5.17 - Comparação entre os resultados experimentais e o modelo proposto para a eficiência de remoção no ciclone em estado estacionário

— escoamento do gás em regime pistão
 escoamento do gás em regime perfeitamente agitado

Os resultados da Figura 5.17 indicam uma concordância razoável entre as observações experimentais e as previsões do modelo, qualquer que seja o tipo de escoamento considerado para a fase gasosa. Nesta figura pode-se também verificar que os resultados

previstos nas duas situações limite consideradas neste modelo teórico relativamente ao escoamento da fase gasosa são muito parecidos, apesar de corresponderem a valores significativamente diferentes de k_s .

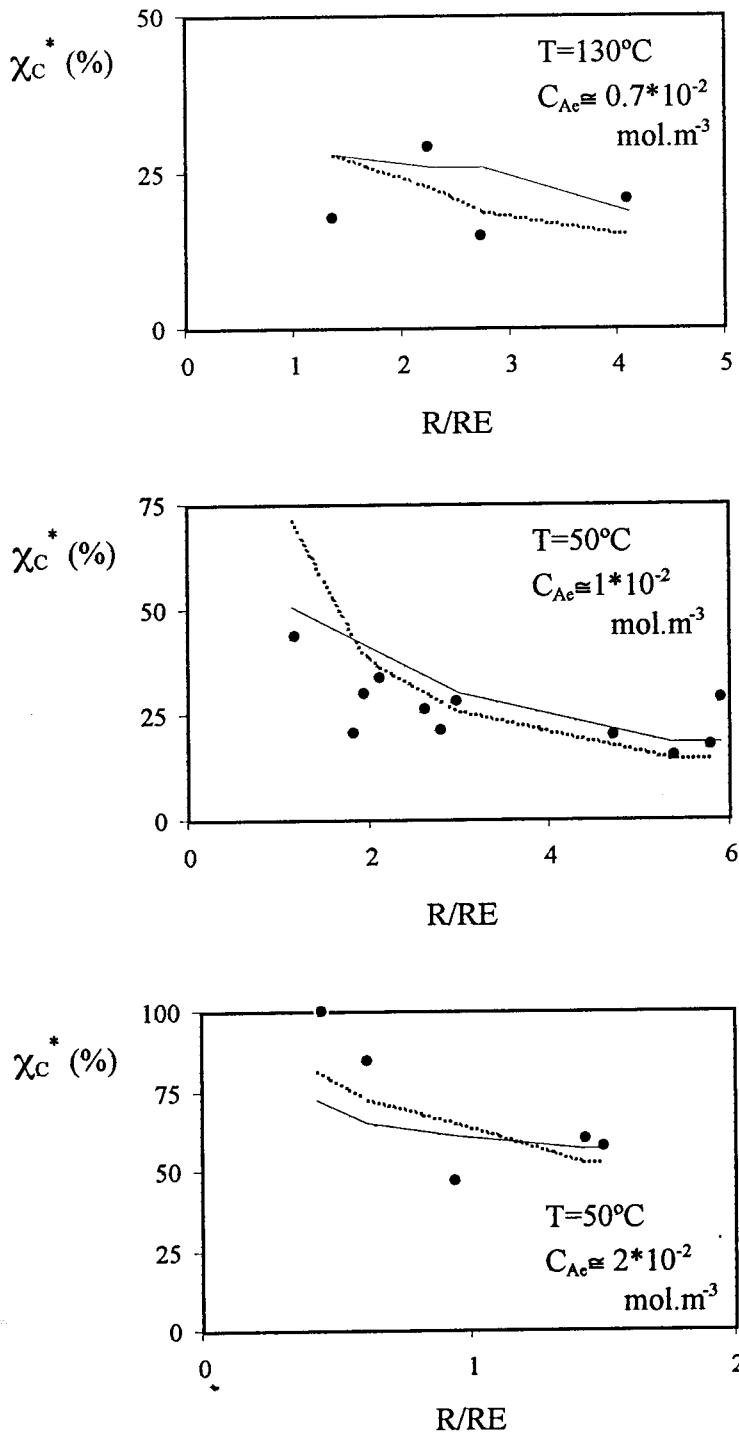


Figura 5.18 - Comparação entre os resultados experimentais e o modelo proposto para a conversão do sólido capturado no ciclone

- escoamento do gás em regime pistão
- escoamento do gás em regime perfeitamente agitado

Analisando a Figura 5.18 mais uma vez se pode observar uma concordância razoável entre os resultados experimentais e as previsões teóricas. E mais uma vez se pode também verificar a semelhança entre os valores previstos pelo modelo correspondente às duas situações limite consideradas para o escoamento da fase gasosa.

5.5 Conclusões

Conseguiram-se atingir experimentalmente remoções de HCl muito elevadas no reactor ciclone. O aproveitamento do reagente sólido é no entanto baixo, já que as conversões deste reagente foram em média inferiores a 30%. A possibilidade de reutilizar o sólido capturado no ciclone como reagente neste processo deverá ter em atenção que as eficiências de remoção obtidas poderão diminuir devido às limitações difusionais no produto sólido que se poderão fazer sentir com alguma intensidade no reagente parcialmente convertido. No entanto parece uma possibilidade a ser testada, eventualmente como objecto de um estudo posterior.

A conversão do sólido no reactor ciclone não é afectada pela maior ou menor duração de uma experiência, indicando que a reacção ocorre exclusivamente durante o tempo de residência do sólido no reactor ciclone. Isto indica que esta reacção é muito rápida, sendo por essa razão o estado transiente praticamente inexistente nas actuais condições experimentais. A eficiência de remoção obtida não é praticamente afectada pela presença do filtro a seguir ao ciclone e consequentemente pela possível continuação da reacção já fora deste reactor. A presença de um filtro a jusante do reactor ciclone poderá no entanto ser necessária para recolha das partículas sólidas parcialmente convertidas que, dadas as suas pequenas dimensões, poderão escapar ao ciclone. Uma alternativa que aumentaria significativamente a eficiência de captura dos sólidos do sistema poderia ser a utilização de um ciclone concentrador em série com o ciclone de fluxo invertido. Esta alternativa teria ainda a vantagem adicional de possibilitar a reciclagem para o ciclone de algum reagente não-convertido.

A presença de humidade na corrente gasosa revelou-se mais uma vez de fundamental importância já que para as experiências realizadas com gás seco as eficiências de remoção atingidas não ultrapassaram os 3%. A humidade relativa parece desempenhar um papel importante na capacidade reactiva deste sistema já que para as temperaturas mais baixas as eficiências de remoção atingidas foram significativamente maiores do que as obtidas para

temperaturas superiores a 100 °C. Estas observações estão de acordo com o previsto no capítulo anterior.

Análises efectuadas aos produtos obtidos em experiências realizadas na presença e ausência de humidade no gás, apesar de não mostrarem qualquer diferença na constituição química destes, revelaram diferenças significativas na sua morfologia que poderão, à luz das observações feitas no capítulo anterior, estar relacionadas com os diferentes comportamentos observados.

A capacidade de remoção do HCl através deste sistema é evidentemente influenciada pela razão entre as quantidades de reagente sólido e reagente gasoso alimentadas ao reactor ciclone. No entanto verificou-se que mesmo para valores dessa razão inferiores às quantidades estequiométricas se conseguem atingir experimentalmente eficiências de remoção superiores a 50%. A partir de valores da alimentação de sólidos superiores a 2 ou 3 vezes a razão estequiométrica verifica-se experimentalmente que a eficiência de remoção obtida nas condições experimentais testadas atinge 100% à temperatura de 50 °C, não justificando à partida um maior consumo de reagente sólido que estaria evidentemente associado a custos operatórios mais elevados para este processo.

A modelização dos resultados experimentais foi feita através de um modelo que considera escoamento tipo pistão para o sólido, de acordo com resultados obtidos por outros autores (Li, 1988). Quanto ao escoamento do gás analisaram-se duas situações limite: escoamento em regime perfeitamente agitado e escoamento tipo pistão. Nesta última situação quer o escoamento do gás quer o do sólido foram aproximados a uma cascata de N RPAs de modo a incluir facilmente no modelo a captura do sólido pelo ciclone ao longo do seu escoamento. O modelo proposto consegue aproximar razoavelmente os resultados obtidos experimentalmente para ambas as condições limite analisadas, quer no que diz respeito às previsões relativas à eficiência de remoção atingida como para a conversão do sólido capturado no ciclone. O modelo proposto tem apenas um parâmetro que é a constante cinética da reacção, k_s . Os valores obtidos através do ajuste do modelo aos resultados experimentais para a temperatura de 50 °C situam-se entre os valores limites de $k_{s,min} = 3.3 \text{ m.s}^{-1}$ (correspondente ao maior tempo de residência do sólido $t_{rs} = 0.4 \text{ s}$ e a escoamento pistão para o gás) e $k_{s,max} = 61 \text{ m.s}^{-1}$ (correspondente ao menor tempo de residência do sólido $t_{rs} = 0.04 \text{ s}$ e a escoamento em regime perfeitamente agitado para o gás). Estes valores estão de acordo com as previsões do capítulo anterior. Os

valores de k_s obtidos nesta modelização teórica poderão estar a ser sub-estimados devido ao facto de não se considerar a influência da difusão no produto sólido na modelização efectuada. Este facto justificaria os valores mais baixos de k_s encontrados às temperaturas mais elevadas já que, como ficou estabelecido no capítulo anterior, a resistência à difusão no produto sólido é tanto mais significativa quanto menor for a humidade relativa do gás.

Fica portanto mais uma vez estabelecido que a reacção presentemente em estudo é muito rápida, sendo por esse motivo este processo de lavagem a seco no reactor ciclone adequado à purificação de emissões contendo HCl. Dever-se-á, no entanto, concentrar esforços para o estudo de um sistema que contemple a reciclagem parcial do sólido ainda não totalmente convertido para o reactor ciclone, o que aumentaria o seu aproveitamento.

5.6 Bibliografia

- Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. *Transport Phenomena*; John Wiley & Sons, N.Y., 1960.
- Clift, R.; Ghadini, M.; Hoffman, A.C. A Critique of Two Models for Cyclone Performance, *AIChE J.*, 37, p.285, 1991.
- Cussler, E.L. *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*; Cambridge University Press, 1984.
- Duo, W.; Kirkby, N.F.; Seville, J.P.K.; Clift, R. Alteration With Reaction Progress of the Rate Limiting Step for Solid-Gas Reactions of Ca-Compounds with HCl; *Chem. Eng. Sci.*, 50, p.2017, 1995
- Froment, G.F.; Bischoff, K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design*; 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1990.
- Gullett, B.K.; Jozewicz, W.; Stefanski, L.A. Reaction Kinetics of Ca-Based Sorbents With HCl, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, p.2437, 1992
- Jozewicz, W.; Gullet, B.K. Reaction Mechanisms of Dry Ca-Based Sorbents With Gaseous HCl, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, p.607, 1995
- Lede, J.; Verzaro, F.; Villiermaux, J.; *Rev.Phys. Appl.*, 15, p.535, 1980.
- Li, H.Z.; *Le Cyclone Reacteur*; Dissertação de Doutoramento, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1988.
- Mothes, H.; Löffler, F. Prediction of Particle Removal in Cyclone Separator, *Int. Chem. Eng.*, 28, p.231, 1988.
- Rodrigues, A. Scientific Basis for the Design of Two Phase Catalytic Reactors, in *Multiphase Chemical Reactors - Design Methods*, A.E.Rodrigues, J.M. Calo e N.H. Sweed (Ed.), Sijthoff & Noordhoff, p.85, 1981.
- Salcedo, R.L.R. Collection Efficiencies and Particle Size Distribution from Sampling Cyclones - Comparison of Recent Theories with Experimental Data, *Can. J. Chem. Eng.*, 71, p.20, 1993.
- Salcedo, R.L.; Fonseca, A.M. Grade Efficiencies and Particle Size Distributions from Sampling Cyclones, in *Mixed-Flow Hydrodynamics - Advances in Engineering Fluid Mechanics Series*, Chap.23, P.Chermisinoff (Ed.), Gulf Publishing Company, p.539, 1996.
- Salcedo, R.L.; Coelho, M.A. Turbulent Dispersion Coefficients in Cyclone Flow: an Empirical Approach, *Can. J. Chem. Eng.*, 77, 1999.
- Wright, B.M. A New Dust-Feed Mechanism, *J. Scientific Instrum.*, 27, p.12, 1950.
- Villiermaux, J.; Verzaro, F.; Ledé, J.; *Rev. Gen. Therm.*, n°227, p.861, 1980.

6. Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho estudou-se a viabilidade de efectuar em contínuo a lavagem a seco de gases ácidos a baixas temperaturas num reactor ciclone, ocorrendo em simultâneo nesta peça de equipamento a remoção das partículas sólidas resultantes do processo de lavagem. O poluente ácido sobre o qual incidiu este estudo foi o HCl, que foi escolhido tendo em conta as crescentes restrições legais respeitantes às suas emissões (nomeadamente de fontes como a incineração de resíduos sólidos municipais e hospitalares) e o escasso número de trabalhos científicos publicados sobre a lavagem a seco deste poluente. O reagente alcalino utilizado foi o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ devido ao seu baixo custo e comprovada eficácia na remoção de outros poluentes ácidos.

Numa fase inicial deste trabalho estudou-se laboratorialmente o sistema reactivo em questão, procurando estabelecer as condições operatórias mais favoráveis a esta reacção. Utilizou-se para este efeito um reactor tubular no interior do qual se colocou um leito fino constituído pelas partículas de reagente sólido, através do qual se fez passar o gás contaminado. Sobretudo no início do processo conseguiram-se atingir conversões praticamente completas do reagente gasoso mesmo para tempos de residência do gás muito reduzidos, revelando a elevada capacidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para reagir com o HCl. Consegue-se igualmente um bom aproveitamento do reagente sólido na presença de humidade, atingindo-se conversões muito elevadas para este reagente, embora sejam necessários tempos de reacção elevados (≈ 40 min).

Concluiu-se com estas experiências que a presença de humidade na corrente gasosa desempenha um papel fundamental no progresso desta reacção: numa fase inicial (com cerca de 1 a 2 minutos de duração) o comportamento da reacção é aparentemente independente da presença de humidade; no entanto, passada esta fase, verifica-se uma repentina paragem da reacção nas experiências realizadas sem humidade. A conversão

máxima de reagente sólido atingida nestes casos é da ordem dos 5%, indicando ser um processo pouco adequado para a lavagem a seco de emissões contendo HCl.

Aparentemente o processo que limita a progressão da reacção na ausência de humidade é a formação do produto sólido: uma vez que o seu volume molar é superior ao do reagente, a formação do produto sólido só é possível se houver quebra da estrutura cristalina do produto já formado. Quando a energia necessária para quebrar essa estrutura cristalina for superior à energia libertada pela reacção, esta deixará de ocorrer. O comportamento diferente observado na presença de humidade na corrente gasosa poderá ser causado pela formação de uma fase líquida que rodeia as partículas sólidas, quebrando as ligações entre os cristais do produto, permitindo assim o progresso da reacção. Esta explicação é sustentada pelo facto de experimentalmente se ter encontrado uma forte correlação positiva entre a conversão de Ca(OH)_2 e a humidade relativa do gás.

Os resultados experimentais obtidos no reactor tubular foram modelizados através do modelo do grão, considerando que as partículas de reagente sólido são constituídas por aglomerados de pequenos grãos não porosos, sendo cada um deles convertido de acordo com o modelo do núcleo não reagido. O comportamento da fase gasosa foi simulado através de uma cascata de RPAs. Verificou-se para as experiências com humidade que existe uma boa concordância entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo considerando limitações difusionais no produto sólido. Nos instantes iniciais da reacção, uma vez que ainda não existe produto sólido formado, a etapa controlante é o consumo total de reagente gasoso. Não foi por essa razão possível determinar a ordem desta reacção e o valor da sua constante cinética k_s , apenas sendo possível concluir nesta fase que esta constante é superior a 10^{-3} m.s^{-1} , indicando uma reacção química muito rápida mesmo para temperaturas baixas. O coeficiente de difusão no produto sólido D_s é o único parâmetro do modelo teórico testado. Foi possível obter uma estimativa para o seu valor através da minimização dos quadrados dos resíduos entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo. Os valores obtidos estão dentro da gama esperada para difusão de gases em sólidos (10^{-13} a $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Verificou-se que a dependência deste coeficiente de difusão relativamente à temperatura é prevista por uma lei de Arrhenius com energia de activação de

27 kJ.mol^{-1} , valor concordante com os obtidos por outros autores. Encontrou-se ainda uma dependência linear de D_s com a humidade relativa do gás.

Compararam-se os resultados obtidos com outros dois modelos mais simples para descrever o comportamento da fase gasosa: o modelo do reactor diferencial, que assume que o gás no interior do reactor se mantém nas condições de entrada, e o modelo da concentração média, que assume que a composição do gás no interior do reactor pode ser representada por um valor médio entre as condições de entrada e de saída. Verificou-se que este último modelo dá resultados muito próximos dos descritos acima, constituindo uma boa alternativa ao modelo da cascata de RPAs devido à maior simplicidade dos cálculos que lhe estão associados. Relativamente ao modelo do reactor diferencial, que é o modelo mais largamente aplicado nos trabalhos publicados sobre esta reacção, a sua aplicação aos actuais resultados experimentais levanta algumas dúvidas uma vez que se verificaram conversões muito significativas para o reagente gasoso, o que está em desacordo com os pressupostos deste modelo. Os resultados com ele obtidos para a fase da reacção correspondente ao controlo por difusão no produto sólido são da mesma ordem de grandeza dos outros dois modelos analisados. No entanto verificou-se que este modelo não é adequado para a modelização da fase inicial da reacção.

Numa segunda fase experimental deste trabalho estudou-se a capacidade de remoção do HCl pelas partículas sólidas de Ca(OH)_2 em contínuo num reactor ciclone. Conseguiram-se atingir experimentalmente remoções de HCl muito elevadas, sendo no entanto o aproveitamento do reagente sólido relativamente baixo já que as conversões deste reagente foram em média inferiores a 30%. Os resultados obtidos indicam mais uma vez que esta reacção é muito rápida, e que o estado estacionário é atingido ao fim de um tempo muito curto.

A quantidade relativa de reagente sólido alimentado ao reactor ciclone é uma variável operatória de crucial importância, já que está directamente relacionada com os custos operatórios deste sistema. Verificou-se experimentalmente um aumento na eficiência de remoção obtida quando se aumentava o caudal de sólidos alimentado. Consegue-se atingir a

remoção completa do HCl para caudais de sólido alimentado superiores a 2 a 3 vezes a razão estequiométrica.

Confirmou-se nestas experiências a importância da presença de humidade na corrente gasosa: para as experiências realizadas com gás seco as eficiências de remoção atingidas não ultrapassaram 1 a 3%. Confirmou-se também a influência da humidade relativa do gás no comportamento da reacção já que as eficiências de remoção atingidas às temperaturas mais baixas foram significativamente superiores às obtidas para temperaturas superiores a 100 °C.

Analisaram-se os produtos obtidos em experiências realizadas na presença e ausência de humidade no gás, procurando justificar as diferenças no comportamento da reacção observado nestas duas situações. A constituição química das duas amostras determinada por difracção de raios-X revelou-se semelhante: uma mistura sólida de Ca(OH)_2 e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, na forma de $\text{CaClOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento revelaram significativas diferenças na morfologia dos dois produtos obtidos: o sólido resultante das experiências a seco apresenta uma estrutura cristalina aparentemente muito mais fechada e rígida do que o sólido obtido na presença de humidade. Estas observações confirmam a hipótese avançada acima para justificar os diferentes comportamentos observados.

A modelização dos resultados experimentais foi feita através de um modelo que considera escoamento tipo pistão para o sólido. Não foi possível determinar experimentalmente o tempo de passagem do sólido no ciclone, estimando-se que o seu valor se encontra entre 0.04 e 0.4 s. Quanto ao escoamento do gás analisaram-se duas situações limite: escoamento em regime perfeitamente agitado e escoamento tipo pistão. Nesta última situação quer o escoamento do gás quer o do sólido foram aproximados a uma cascata de RPAs de modo a incluir facilmente no modelo a captura do sólido pelo ciclone ao longo do seu comprimento. Assume-se neste modelo que o processo é controlado pela reacção química, sendo esta governada por uma cinética de 1ª ordem relativamente à concentração de HCl no gás. O modelo proposto consegue aproximar razoavelmente os resultados obtidos experimentalmente para ambas as condições limite analisadas, quer no que diz respeito às previsões relativas à eficiência de remoção atingida quer para a conversão do

sólido capturado no ciclone. A constante cinética da reacção, k_s , é o único parâmetro deste modelo, sendo possível estimar o seu valor através da minimização do somatório dos quadrados dos resíduos entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo. Os valores obtidos para k_s dependem do tempo de passagem do sólido e do tipo de escoamento considerado para a fase gasosa, sendo evidentemente mais elevados para tempos de passagem do sólido mais baixos e escoamento em regime perfeitamente agitado para a fase gasosa. Estimou-se através deste modelo que os valores de k_s se situam entre os limites de 2.1 e 60.5 m.s⁻¹, resultados estes que estão de acordo com os obtidos no reactor tubular. Os valores de k_s obtidos nesta modelização teórica poderão estar a ser subestimados devido ao facto de não se considerar a influência da difusão no produto sólido na modelização efectuada. Este facto justificaria os valores mais baixos de k_s encontrados às temperaturas mais elevadas já que a difusão no produto sólido é tanto mais significativa quanto menor for a humidade relativa do gás.

Como conclusão principal deste trabalho salienta-se o facto de que laboratorialmente este processo de lavagem a seco no reactor ciclone se mostrou adequado à purificação em contínuo de emissões contendo HCl, permitindo fazer em simultâneo e com elevada eficiência a lavagem do gás e a remoção das partículas sólidas em tempos de residência muito curtos. A confirmarem-se estes resultados à escala industrial, o reactor ciclone pode substituir com enorme vantagem o equipamento tradicionalmente utilizado na lavagem de gases ácidos uma vez que é um equipamento económico, pouco espaçoso e potencialmente muito eficiente.

Trabalhos futuros:

Dadas as baixas conversões do reagente sólido atingidas no reactor ciclone, a primeira sugestão para um futuro trabalho seria o estudo de um sistema de reciclagem parcial deste reagente para o ciclone, diminuindo assim as necessidades de alimentação de Ca(OH)₂ fresco. Um possível sistema de reciclagem seria a utilização de um ciclone concentrador em série com o ciclone de fluxo invertido. Esta alternativa teria ainda a vantagem adicional de aumentar significativamente a eficiência de captura dos sólidos do sistema, podendo até eventualmente dispensar a utilização de um outro despoeirador a jusante deste conjunto de

ciclones. Está já a decorrer dentro do grupo um estudo sobre a utilização deste sistema de reciclagem. É de ter em atenção que esta possível reutilização do sólido poderá conduzir a uma diminuição das eficiências de remoção do HCl uma vez que as limitações difusionais no produto sólido se poderão fazer sentir com alguma intensidade no reagente parcialmente convertido. De qualquer modo seria de todo o interesse testar este sistema, o que poderá ser feito com relativa facilidade aproveitando a instalação experimental utilizada neste trabalho.

A instalação experimental utilizada neste trabalho está montada num dos edifícios do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Espera-se que ela possa servir de base para o estudo de outros sistemas reactivos, avaliando as potencialidades de aplicação deste sistema de lavagem de gases a outros poluentes. Estudos de outros autores concluem que a reacção entre o SO_2 e alguns compostos de cálcio (Ca(OH)_2 , CaO , CaCO_3) é igualmente uma reacção rápida, estando por isso reunidas as principais condições para que o processo de lavagem a seco no reactor ciclone alcance eficiências de remoção elevadas também para este poluente.

Numa fase mais avançada do conhecimento e optimização deste sistema de lavagem a seco e da sua aplicabilidade a outros poluentes gasosos, e caso os resultados obtidos continuem a ser promissores, poderia justificar-se o estudo de uma potencial aplicação industrial através da construção de uma instalação piloto onde a eficiência deste sistema de lavagem de gases seria testada com um efluente gasoso real.

APÊNDICES

A.I – Curvas de calibração de alguns dos rotâmetros utilizados.

A.II – Curva de calibração utilizada no método espectrofotométrico para determinação da quantidade de cloretos em solução.

A.III – Resultados dos ensaios de adsorção de azoto a 77 K para caracterização da textura porosa do reagente sólido.

A.IV – Resultados experimentais e calculados para as experiências no reactor tubular.

A.V – Difusividade molecular, difusividade efectiva e coeficiente de transferência de massa para o sistema em estudo.

A.VI – Modelo cascata de RPAs com acumulação.

A.VII – Resultados experimentais e calculados para as experiências no reactor ciclone.

A.VIII – Listagens dos programas de computador elaborados durante este trabalho.

A.I – Curvas de calibração de alguns dos rotâmetros utilizados

Adquiriu-se um conjunto de rotâmetros laboratoriais da KDG MOBREY para medir os caudais de N_2 . Estes rotâmetros são constituídos por um tubo de vidro de dimensões variáveis (com designações 2A, 2B, 2C, 2D e 6A) no interior do qual é introduzido um flutuador à escolha de entre três possibilidades: flutuador de rubi (R), de aço (S) ou de grafite (G).

A calibração destes rotâmetros foi feita utilizando CO_2 como gás traçador. Através de um detector deste gás mede-se a sua percentagem volúmica na corrente gasosa de N_2 e CO_2 . O caudal de CO_2 é medido através de um medidor de bolha de sabão e por balanços materiais determina-se o caudal de N_2 .

Os rotâmetros mais utilizados durante o trabalho experimental foram os da gama 2D. Na Figura A.I.1 apresentam-se as curvas de calibração obtidas por este método para estes rotâmetros para a pressão absoluta de 2 atm.

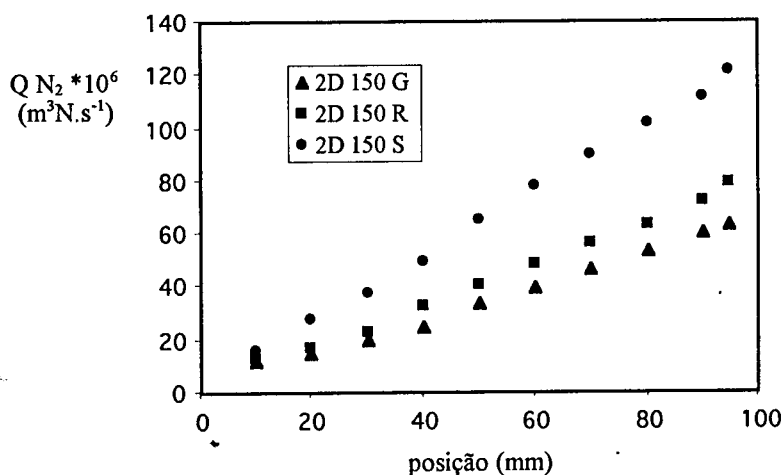


Figura A.I.1- Curvas de calibração de alguns rotâmetros para a pressão absoluta de 2 atm

A.II – Curva de calibração utilizada no método espectrofotométrico para determinação da quantidade de cloretos em solução

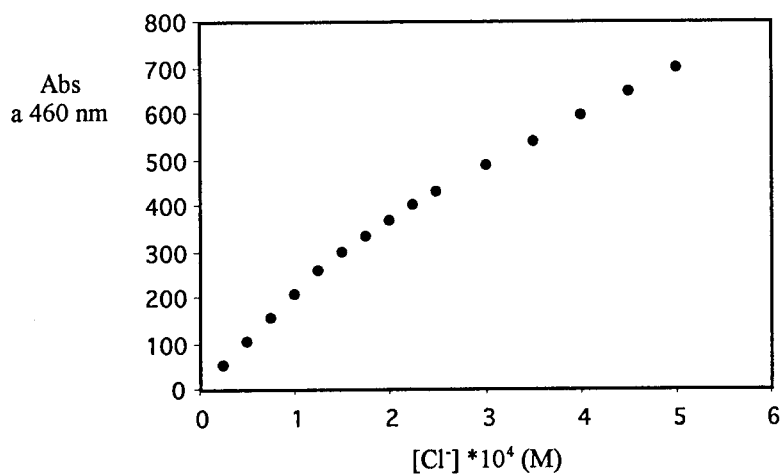


Figura A.II.1- Curva de calibração utilizada no método espectrofotométrico para determinação da quantidade de cloretos em solução

A.III – Resultados dos ensaios de adsorção de azoto a 77 K para caracterização da textura porosa do reagente sólido

A.III.1 – Isotérmica de adsorção

Na Figura A.III.1 apresenta-se a isotérmica de equilíbrio de adsorção de N_2 a 77 K obtida para caracterização da textura do reagente sólido. Esta isotérmica enquadra-se no tipo II (Figueiredo e Ramôa Ribeiro, 1989), correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas que ocorre em sólidos macroporosos. Conclui-se portanto, numa primeira análise, que o reagente sólido apresenta macroporos, ou seja, poros cujo diâmetro é superior a 500 Å.

A.III.2 – Determinação da área superficial do sólido

Para a determinação da área superficial específica deste sólido, S_p , aplicou-se a teoria de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), que é válida para a adsorção física de vapores e se aplica às isotérmicas do tipo II e IV ((Figueiredo e Ramôa Ribeiro, 1989). De acordo com esta teoria a isotérmica pode ser descrita pela equação

$$\frac{P/P_0}{V^a * (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m^a * c} + \frac{c - 1}{V_m^a * c} * P/P_0 \quad (\text{A.III.1})$$

em que V^a é o volume de vapor adsorvido por unidade de massa do sólido quando a pressão relativa é P/P_0 , V_m^a é capacidade da monocamada adsorvida, ou seja, é o volume de vapor que cobriria toda a superfície do sólido com uma monocamada adsorvida, e c é uma constante relacionada com os calores de adsorção e condensação e com a temperatura. A equação de B.E.T. é válida apenas para uma parte da isotérmica, normalmente correspondente a valores de P/P_0 entre 0.05 e 0.30.

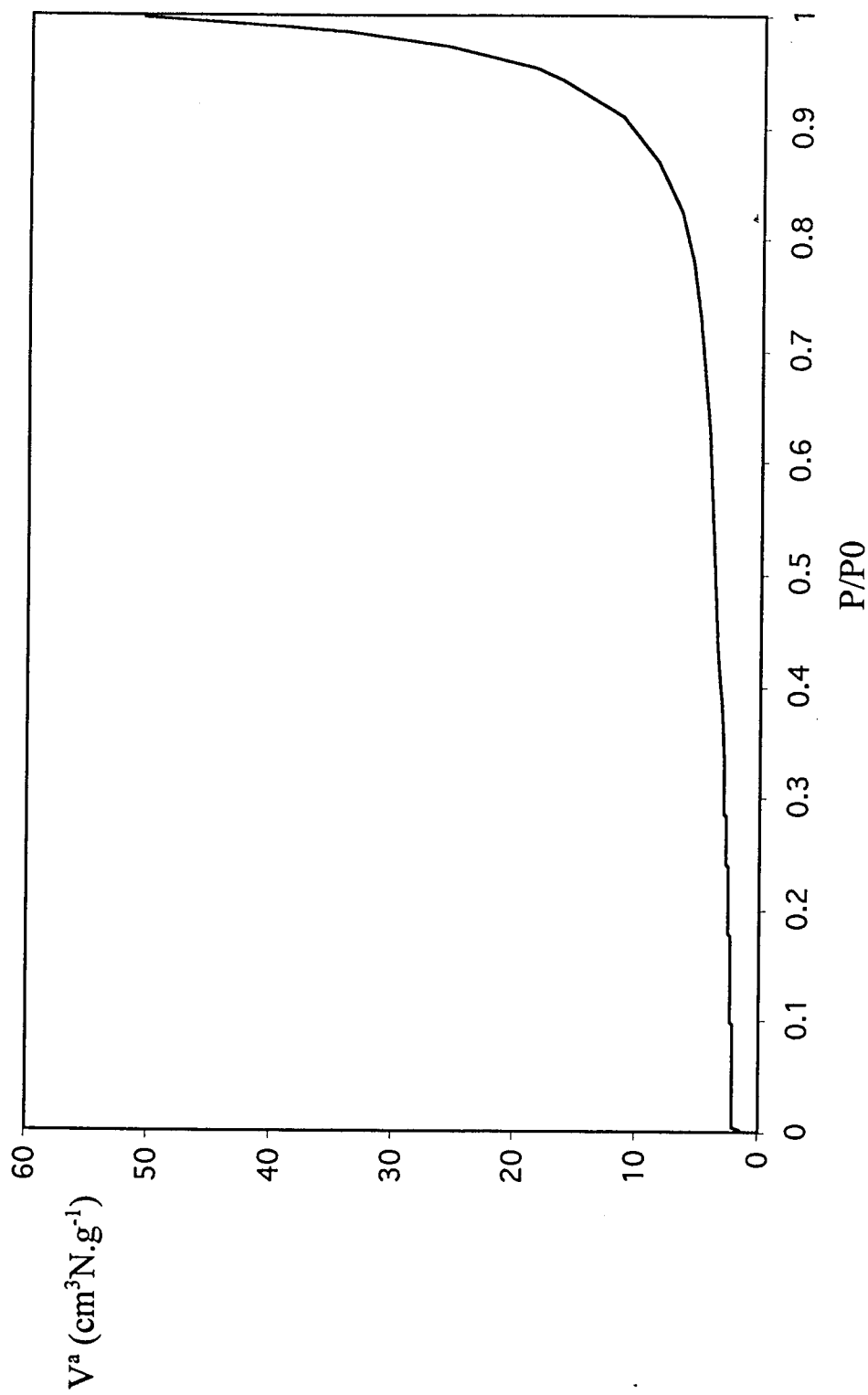


Figura A.III.1 - Isotérmica de equilíbrio de adsorção de N_2 a 77 K numa amostra de reagente sólido

De acordo com a equação (A.III.1) a representação gráfica de $\frac{P/P_0}{V^a * (1 - P/P_0)}$ em função de P/P_0 deverá ser uma linha recta na gama das pressões relativas mais baixas. Na Figura A.III.2 apresenta-se o gráfico obtido com os actuais resultados experimentais na gama de aplicação da equação (A.III.1), correspondendo a 135 pontos experimentais.

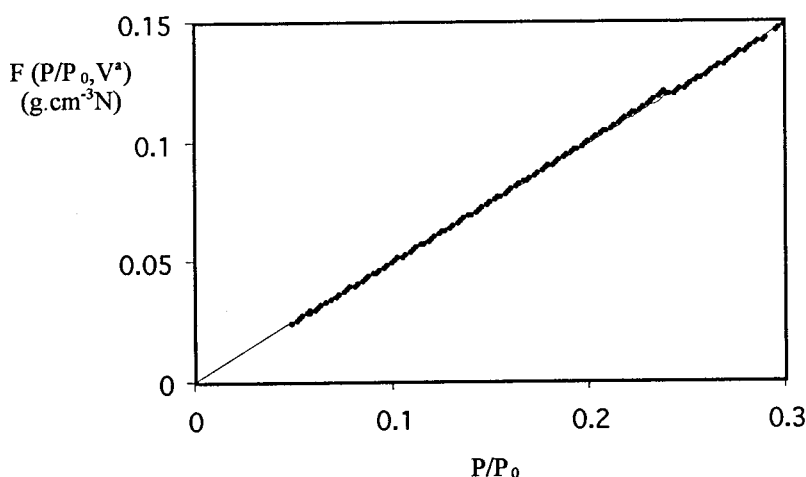


Figura A.III.2 - Determinação da área superficial específica do reagente sólido pelo método B.E.T.

$$\left(F(P/P_0, V^a) = \frac{P/P_0}{V^a * (1 - P/P_0)} \right)$$

Na figura anterior a linha recta formada pelos pontos experimentais tem ordenada na origem estatisticamente nula a 95% de confiança. Isto significa que a constante c tem um valor elevado, podendo a equação (A.III.1) simplificar-se para (Figueiredo e Ramôa Ribeiro, 1989)

$$\frac{P/P_0}{V^a * (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m^a} * P/P_0 \quad (\text{A.III.2})$$

Para se obter o valor de V_m^a é necessário fazer um ajuste linear com ordenada na origem nula aos pontos experimentais representados na Figura A.III.2. Nesse ajuste, que é bastante satisfatório como se pode verificar na Figura A.III.2, obteve-se o valor de $V_m^a = 2.185 * 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ N kg}^{-1}$. A área superficial S_B pode-se obter através da seguinte equação (Figueiredo e Ramôa Ribeiro, 1989):

$$S_B = \frac{V_m^a}{22.4 \text{ E}-3} * 6.023 * 10^{23} * a_m \quad (\text{A.III.3})$$

em que a_m é a área ocupada por uma molécula de adsorvido, que no caso do N_2 tem o valor $a_m = 1.62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$. Através da equação (A.III.3) obtém-se $S_B = 9.52 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$.

A.III.4 – Bibliografia

Figueiredo, J.L.; Ramôa Ribeiro, F. *Catálise Heterogênea*; Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

A.IV – Resultados experimentais e calculados para as experiências no reactor tubular

Tabela A.IV.1: Quadro resumo dos resultados experimentais para as experiências a seco

EXP	C_{Ae} (ppm)	X_{Bf} (%)	np_{inicio}	Declive inicial (s ⁻¹)
S501	187	2.2	21	0.000413
S502	359	2.3	14	0.000810
S503	480	3.4	14	0.000936
S504	712	5.3	3	0.00135
S505	724	3.0	8	0.00149
S506	1030	3.7	8	0.00198
S507	1136	3.6	6	0.00231
S701	195	2.5	15	0.000406
S702	444	3.7	15	0.000970
S703	796	3.8	6	0.00148
S704	1052	4.3	9	0.00196
S901	238	3.0	15	0.000528
S902	351	3.5	15	0.000752
S903	466	3.9	16	0.00106
S904	716	4.0	10	0.00147
S905	1071	5.0	8	0.00208
S1101	289	3.5	17	0.000582
S1102	545	4.5	16	0.00114
S1103	554	4.7	15	0.00119
S1104	783	5.1	10	0.00165
S1105	949	5.1	8	0.00201
S1301	180	3.8	6	0.000397
S1302	395	5.2	20	0.000768
S1303	416	2.9	28	0.000781
S1304	636	5.1	17	0.00136
S1305	870	4.7	8	0.00185
S1306	939	4.7	10	0.00187
S1307	1007	5.7	11	0.00196

Tabela A.IV.2: Quadro resumo dos resultados experimentais para as experiências com humidade

EXP	C_{Ae} (ppm)	$[H_2O]$ (%)	Duração (min)	X_{Bf} (%)	np_{inicio}	Declive inicial (s ⁻¹)
H501	680	3.4	20	63.1	17	0.00148
H502	717	3.4	20	69.2	25	0.00153
H503	263	6.3	20	44.1	8	0.000565
H504	269	6.3	20	35.4	10	0.000552
H505	646	6.3	20	75.8	7	0.00138
H506	683	6.3	20	72.8	17	0.00153
H507	689	6.3	40	94.8	10	0.00142
H508	832	6.3	20	77.9	14	0.00165
H509	628	7.8	20	72.2	25	0.00135
H701	690	3.4	20	42.5	13	0.00157
H702	720	3.4	20	39.5	17	0.00145
H703	311	6.3	20	41.7	27	0.000678
H704	674	6.3	20	65.3	13	0.00140
H705	711	6.3	40	86.2	15	0.00162
H706	894	6.3	20	75.5	13	0.00589
H707	694	11	20	65.9	8	0.00152
H708	653	11	20	88.0	8	0.00143
H901	594	3.4	20	25.1	10	0.00125
H902	620	3.4	20	23.1	14	0.00133
H903	304	6.3	20	33.2	30	0.000672
H904	758	6.3	20	43.3	24	0.00168
H905	763	6.3	20	36.0	22	0.00161
H906	967	6.3	20	40.8	15	0.00230
H907	710	11	20	50.5	199	0.00160
H908	737	11	20	57.3	25	0.00164
H1101	749	11	20	37.6	14	0.00166
H1102	753	11	20	37.0	27	0.00167
H1301	692	11	20	31.3	15	0.00153
H1302	755	11	20	33.5	16	0.00167

A.V – Difusividade molecular, difusividade efectiva e coeficiente de transferência de massa para o sistema em estudo

A.V.1 – Difusividade molecular

A.V.1.1 – Correlações para gases não polares

A difusividade molecular para um par de gases não polares a pressões baixas e moderadas pode ser obtida pela equação (Reid *et. al.*, 1987):

$$D_{AB} = \frac{0.00266T^{3/2}}{PM_{AB}^{1/2} \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (\text{A.V.1})$$

em que D_{AB} representa a difusividade molecular em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, T é a temperatura absoluta em Kelvin, P é a pressão total em atm, σ_{AB} representa o diâmetro de colisão em Å e Ω_D é o integral de colisão adimensional. M_{AB} é obtido a partir das massa molares M_A de A e M_B de B:

$$M_{AB} = \frac{2}{1/M_A + 1/M_B} \quad (\text{A.V.2})$$

Por sua vez σ_{AB} está relacionado com σ_A e σ_B através de

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (\text{A.V.3})$$

Para estimar o valor do integral de colisão Ω_D pode-se utilizar a relação de Neufeld *et al.* (1972):

$$\Omega_D = \frac{1.06036}{(T^*)^{0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T^*)} \quad (\text{A.V.4})$$

sendo

$$T^* = \left(\frac{\varepsilon_A}{k} \frac{\varepsilon_B}{k} \right)^{-1/2} T \quad (\text{A.V.5})$$

As constantes σ_A , σ_B , $\frac{\varepsilon_A}{k}$ e $\frac{\varepsilon_B}{k}$ estão normalmente disponíveis na literatura (ver por exemplo Reid *et. al.*, 1987 ou Bird *et. al.*, 1960). Para o caso particular do sistema HCl/N₂ encontraram-se os seguintes valores em Reid *et. al.* (1987): $\sigma_{\text{HCl}} = 3.339 \text{ \AA}$, $\sigma_{\text{N}_2} = 3.798 \text{ \AA}$, $\frac{\varepsilon_{\text{HCl}}}{k} = 344.7 \text{ K}$, $\frac{\varepsilon_{\text{N}_2}}{k} = 71.4 \text{ K}$. A partir destes valores determina-se o valor do integral de colisão Ω_D correspondente a cada temperatura através das equações (A.V.4) e (A.V.5). Calcula-se depois o correspondente valor de D_{AB} para o sistema HCl/N₂ através da equação (A.V.1). Os resultados obtidos encontram-se na tabela seguinte.

Tabela A.V.1: Difusividades moleculares para o sistema HCl/N₂ calculadas a partir de correlações válidas para gases não polares

T	50°C	70°C	90°C	110°C	130°C
Ω_D	1.065	1.044	1.025	1.008	0.9924
D_{AB} (cm ² s ⁻¹)	0.202	0.226	0.250	0.276	0.303

A.V.1.2 – Correlações para gases polares

Segundo Reid *et. al.*, 1987, quando um ou os dois componentes de uma mistura gasosa são polares não se deve calcular o integral de colisão pela equação (A.V.4). Estes autores referem um método alternativo para calcular Ω_D para este caso:

$$\Omega_D = \Omega_D(\text{eq.A.V.4}) + \frac{0.19 * \delta^2}{T^*} \quad (\text{A.V.6})$$

com

$$\delta = \frac{1.94 * 10^3 * \mu_p^2}{V_b * T_b} \quad (\text{A.V.7})$$

em que μ_p é o momento dipolar do composto polar, V_b é o volume molar líquido à temperatura de ebulição normal (em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e T_b é a temperatura de ebulição normal (em K). No caso do HCl encontram-se também em Reid *et. al.* (1987) os valores de $\mu_p = 1.1$ D, $V_b = 30.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $T_b = 188.1$ K. Substituindo estes valores na equação (A.V.7) obtém-se $\delta = 0.4$. Aplicando agora a equação (A.V.6) para o cálculo do novo valor do integral de colisão verifica-se que este é praticamente igual ao obtido pela equação (A.V.4), ou seja, de acordo com este modelo a polaridade do HCl não afecta significativamente o valor do coeficiente de difusão molecular.

A.V.2 – Difusividade efectiva

A difusividade efectiva do HCl nas partículas do reagente sólido Ca(OH)_2 depende da difusividade molecular determinada acima e das características dos poros do sólido. Encontraram-se na literatura diversas teorias para estimar D_{ef} , das quais se vai apenas referir o 'Dusty Gas Model' (Froment e Bischoff, 1990). Outro modelo largamente aplicado na estimativa de difusividades efectivas é o 'Random Pore Model' (Froment e Bischoff, 1990), que é particularmente indicado para sólidos cuja distribuição de tamanho de poros seja bimodal. Como este não é o caso actual optou-se por não considerar esse modelo.

Segundo o 'Dusty Gas Model' para determinar a difusividade efectiva do composto A nas partículas de um sólido (D_{ef}) é necessário ter em consideração a difusividade molecular da mistura gasosa D_{AB} e a difusividade de Knudsen do composto A , D_{KA} , ou seja, a difusividade de A nos poros do sólido. A equação a aplicar para calcular a difusividade efectiva de A , assumindo contradifusão equimolecular para os compostos A e B , é a seguinte (Froment e Bischoff, 1990):

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon_s}{\tau_s} * \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}}} \quad (\text{A.V.8})$$

com

$$D_{KA} = \frac{4}{3} r_p \left(\frac{2RT_{abs}}{\pi M_A} \right)^{1/2} \quad (\text{A.V.9})$$

sendo ε_s a porosidade do sólido, τ_s a tortuosidade e r_p o raio médio dos poros do sólido. A caracterização da estrutura porosa do Ca(OH)_2 (ver Capítulo 3) revelou que $\varepsilon_s = 0.51$ e $r_p \cong 10^3 \text{ \AA}$. Assumindo que a tortuosidade do sólido se pode calcular através do inverso da sua porosidade, obtemos $\tau_s \cong 2$. Substituindo estes valores nas equações (A.V.8) e (A.V.9) é possível obter uma estimativa para D_{ef} para várias temperaturas através deste modelo. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela A.V.2.

Tabela A.V.2: Difusividades efectivas nas partículas de Ca(OH)_2 calculadas a partir do 'Dusty Gas Model'

T	50 °C	70 °C	90 °C	110 °C	130 °C
D_{ef} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	0.0309	0.0333	0.0358	0.0382	0.0406

A.V.3 – Coeficiente de transferência de massa

A.V.3.1 - Transferência de massa para a partícula

Segundo Froment e Bischof (1990) o coeficiente de transferência de massa k_g entre um fluido e as partículas sólidas dispostas num leito fixo pode ser obtido através das seguintes equações:

$$j_D = 1.66 \text{Rey}^{-0.51} \quad \text{se } \text{Rey} < 190 \quad (\text{A.V.10})$$

$$j_D = 0.983 \text{Rey}^{-0.41} \quad \text{se } \text{Rey} > 190 \quad (\text{A.V.11})$$

com j_D definido por

$$j_D = \frac{k_g}{u} \text{Sc}^{2/3} \quad (\text{A.V.12})$$

sendo u a velocidade superficial do fluido calculada através de

$$u = \frac{Q}{S_L} \quad (\text{A.V.13})$$

em que S_L é a secção transversal do leito de partículas. Os número de Reynolds (Rey) e número de Schmidt (Sc) são definidos através das seguintes expressões:

$$Rey = \frac{2R_p \cdot \rho \cdot u}{\mu}$$

(A.V.14)

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}}$$

(A.V.15)

No caso actual as partículas porosas têm dimensões médias correspondentes a $R_p=15$ μm . Os valores de $k_{g\text{ partícula}}$ obtidos através das equações anteriores em função do caudal de gás apresentam-se na Tabela A.V.3 para a temperatura de 130 °C.

Outra correlação largamente citada na literatura para o cálculo do coeficiente de transferência de massa entre um fluido e as partículas de um leito fixo é a correlação de Wilson e Geankoplis (Szekely et al., 1976; Rodrigues, 1981) segundo a qual

$$j_D = 1.09Rey^{-2/3}$$

(A.V.16)

Esta correlação é válida para uma gama de Rey que vai desde 0.001 a 55, abrangendo a totalidade dos valores obtidos neste trabalho. Na Tabela A.V.3 apresentam-se os valores de $k_{g\text{ partícula}}$ obtidos através desta correlação também para a temperatura de 130 °C relativos à transferência de massa para as partículas.

Tabela A.V.3: Coeficientes de transferência de massa externa para a partícula estimados para a temperatura de 130 °C

$Q\text{ (m}^3\text{ s}^{-1}\text{)}$	$u\text{ (m s}^{-1}\text{)}$	Rey	$k_{g\text{ partícula}}\text{ (m s}^{-1}\text{)}$ (eq.A.V.10)	$k_{g\text{ partícula}}\text{ (m s}^{-1}\text{)}$ (eq.A.V.16)
$1\cdot10^{-5}$	0.0204	0.0237	0.253	0.300
$2\cdot10^{-5}$	0.0407	0.0475	0.355	0.377
$4\cdot10^{-5}$	0.0815	0.0949	0.500	0.476
$6\cdot10^{-5}$	0.122	0.142	0.609	0.544
$8\cdot10^{-5}$	0.163	0.190	0.701	0.599

Não se observam diferenças muito significativas entre os valores de $k_{g\text{ partícula}}$ obtidos por estas duas correlações, uma vez que estes estão dentro da mesma ordem de grandeza.

A.V.3.2 - Transferência de massa para o grão

Neste caso a transferência de massa é feita entre uma esfera (grão) e um meio estagnado (gás no interior das partículas). A equação a aplicar para o cálculo do coeficiente de transferência de massa é (Bird *et. al.*, 1960; Rodrigues, 1981)

$$\frac{2k_g R_p}{D_{AB}} = 2 \quad (\text{A.V.17})$$

Através da equação anterior obtém-se, para a temperatura de 130 °C, $k_{g \text{ grão}} = 20.2 \text{ m s}^{-1}$.

Comparando os valores de $k_{g \text{ grão}}$ e $k_{g \text{ partícula}}$ obtidos acima conclui-se que a resistência à transferência de massa externa ao grão é desprezável face à da partícula.

A.V.4 – Bibliografia

- Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, N.Y., 1960.
- Froment, G.F.; Bischoff, K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1990.
- Neufeld, P.D.; Janzen, A.R.; Aziz, A., *J. Chem. Phys.*, 57, p. 1100, 1972.
- Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E. *Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, 4th Ed., N.Y. 1987.
- Rodrigues, A. Scientific Basis for the Design of Two Phase Catalytic Reactors, in *Multiphase Chemical Reactors - Design Methods*, A.E.Rodrigues, J.M. Calo e N.H. Sweed (Ed.), Sijthoff & Noordhoff, p.85, 1981.
- Szekely, J.; Evans, J.W.; Sohn, H.Y. *Gas-Solid Reactions*, Academic Press: New York, 1976.

A.VI – Modelo cascata de RPAs com acumulação

De acordo com o que ficou estabelecido na secção 4.3.4.1, as equações características deste modelo são as seguintes:

- **Balço ao reagente A no gás em cada RPA**

$$C_{Ai}(t) = C_{Aei}(t) + \frac{3m}{QM_B Nb R_g^3} * R^2(t) * \frac{dR(t)}{dt} - \frac{\varepsilon_L m}{QN(1 - \varepsilon_L) \rho_{ap}} * \frac{dC_{Ai}(t)}{dt} \quad (\text{A.VI.1})$$

- **Relação prevista pelo modelo do grão entre t , $C_{Ai}(t)$ e $R(t)$**

Para regime químico assumindo reacção de 1ª ordem:

$$t_{RQ} = \frac{\rho_B R_g}{bk_s C_{Ai}^n(t)} * \left[1 - \frac{R(t)}{R_g} \right] \quad (\text{A.VI. 2})$$

Para regime controlado por difusão nos poros:

$$t_{RI} = \frac{\rho_B R_p^3 (1 - \varepsilon_s)}{18b C_{Ai}(t) D_{ef} R_g} * \left[1 - 3 \left(\frac{R(t)}{R_g} \right)^2 + 2 \left(\frac{R(t)}{R_g} \right)^3 \right] \quad (\text{A.VI. 3})$$

Para regime controlado por difusão no produto

$$t_{DP} = \frac{\rho_B R_g^2}{2b D_s C_{Ai}(t)} * \left\{ \frac{\alpha - \left[\left(\frac{R(t)}{R_g} \right)^3 (1 - \alpha) + \alpha \right]^{2/3}}{\alpha - 1} - \left(\frac{R(t)}{R_g} \right)^2 \right\} \quad (\text{A.VI. 4})$$

O procedimento numérico seguido para obtenção dos valores da conversão de sólido previstos por este modelo foi o seguinte:

- Uma vez definida a resistência ou resistências dominantes obtém-se $C_{Ai}(t)$ em função de $R(t)$ e t através da equação referente a essa resistência ou à combinação

dessas resistências. Derivando essa equação obtém-se uma expressão relacionando

$$\frac{dC_{Ai}(t)}{dt} \text{ com } R(t), t \text{ e } \frac{dR(t)}{dt}.$$

- Substitui-se a expressão de $C_{Ai}(t)$ e a de $\frac{dC_{Ai}(t)}{dt}$ obtida no ponto anterior na equação (A.VI.1). Obtém-se uma relação entre $R(t)$, t e $\frac{dR(t)}{dt}$.
- A relação entre $R(t)$ e t é obtida através da integração numérica da expressão obtida no ponto anterior. Esta integração numérica é feita através da sub-rotina SFLINT já referida. Como também já foi referido em 4.3.4.1, o passo de integração escolhido nesta simulação foi de 1 segundo.
- Como também já foi descrito no capítulo 4, agora é possível calcular para cada reactor a conversão do sólido X_B correspondente a cada segundo. A concentração à saída de cada RPA é determinada através da forma integrada da equação (A.VI.1):

$$C_{Ai}(t) = \frac{C_{Aei}(t) - \frac{m}{bQM_B N} * (X_B(t) - X_B(t-1)) + \frac{\varepsilon_L m}{(1 - \varepsilon_L)Q\rho_{ap} N} C_{Ai}(t-1)}{1 + \frac{\varepsilon_L m}{(1 - \varepsilon_L)Q\rho_{ap} N}} \quad (\text{A.VI. 5})$$

- No final obtém-se uma lista dos valores da concentração à saída de cada RPA em cada segundo, assim como a conversão do sólido B em cada RPA também para cada segundo.
- Uma vez que se assume uma distribuição uniforme do sólido B , a conversão global X_B calcula-se, para cada instante de tempo, através do somatório das conversões em cada reactor obtidas no ponto anterior dividido pelo número de RPAs.
- Obtém-se assim uma lista dos valores da conversão total de sólido no leito X_B e da concentração de A no gás à saída do reactor C_{As} em função do tempo com intervalos de 1 segundo.

Elaborou-se um programa em Fortran 77 intitulado LFCASCATACM (cuja listagem se encontra no Apêndice VIII) para realizar o procedimento descrito acima. As variáveis de entrada deste programa são as mesmas que para o programa LFCASCATA, apenas havendo a acrescentar a massa volúmica aparente das partículas do sólido ($\rho_{ap}=1.15*10^3$ kg.m⁻³) e a porosidade do leito ε_L .

Fizeram-se algumas simulações com este programa variando a(s) resistência(s) dominante(s) e dando diversos valores às variáveis de entrada. Compararam-se os resultados obtidos neste caso com aqueles obtidos considerando o modelo mais simples em que se despreza o termo de acumulação. Verificou-se que não existem diferenças significativas entre os dois para a gama de condições experimentais estudada neste trabalho. De facto, a introdução do termo de acumulação, mesmo considerando os valores mais elevados para a porosidade do leito, apenas afecta a conversão total do sólido em 0.01% no máximo. Como seria de esperar é na fase da curva correspondente ao início do regime difusional que se detectam essas diferenças (mínimas) uma vez que é nesta fase que se encontram as maiores variações para a concentração de A no leito. No entanto as diferenças encontradas não justificam de modo nenhum a introdução do termo de acumulação no modelo uma vez que esta exige um esforço de cálculo consideravelmente maior. Os resultados obtidos com o programa LFCASCATACM apresentam-se nas figuras A.VI.1 e A.VI.2 para duas combinações de resistências. As curvas correspondentes a este modelo sem considerar a acumulação são perfeitamente coincidentes com estas que aqui se apresentam.

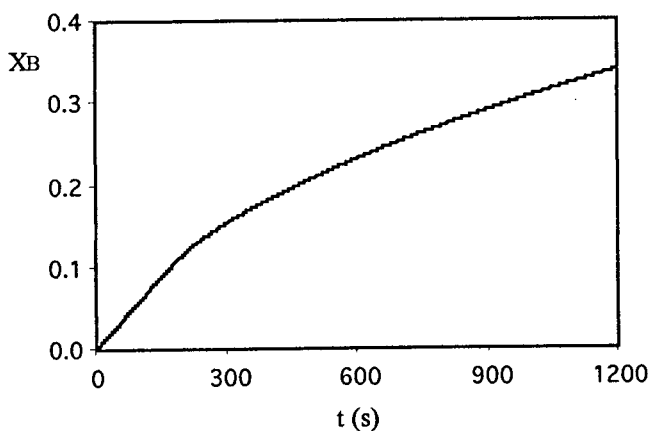


Figura A.VI.1 - Curva prevista pelo modelo dos reactores em cascata considerando o termo de acumulação para combinação das resistências à reacção química e à difusão no produto ($n=1$, $k_s=1*10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, $D_s=2*10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $\varepsilon_L=0.7$)

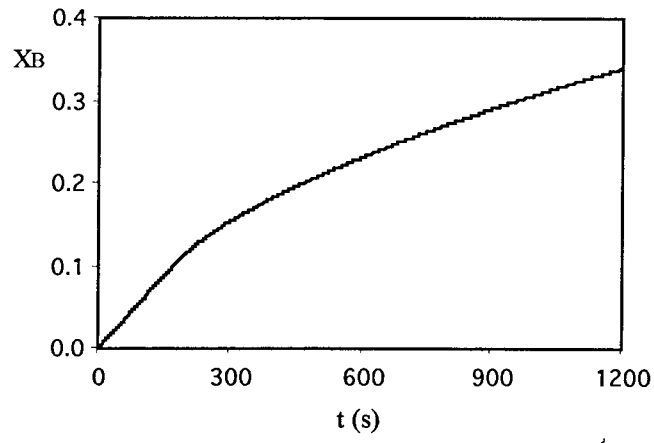


Figura A.VI. 2 - Curva prevista pelo modelo dos reactores em cascata considerando o termo de acumulação para combinação das resistências à transferência de massa interna e à difusão no produto ($D_{ef}=5*10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $D_s=2*10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $\epsilon_L=0.8$)

A.VII – Resultados experimentais e calculados para as experiências no reactor ciclone

Tabela A.VII.1: Resultados do tratamento dos dados experimentais - caudal de sólidos, razão R/RE e alguns dados intermédios necessários para o seu cálculo

EXP	F_{Ae} *10 ⁶ (mol s ⁻¹)	C_{Ae} (ppm)	Cl_{AC}^- *10 ⁴ (mol)	Cl_C^- *10 ⁴ (mol)	Cl_F^- *10 ⁴ (mol)	m_f *10 ⁵ (kg)	$m_{f, Ca(OH)_2}$ *10 ⁵ (kg)	Q_s *10 ⁷ (kg s ⁻¹)	R/RE
cr1	2.45	238	0.200	1.16	0.450	0.620	0.456	2.53	2.8
cr2	2.34	227	0.870	1.89	0.840	1.12	0.813	2.26	2.6
cr3	2.34	227	0.980	3.87	1.30	2.99	2.52	4.66	5.4
cr4	2.34	227	1.18	4.98	1.63	2.44	1.84	2.56	3
cr5	2.26	220	2.13	2.50	2.45	4.74	3.85	4.93	5.9
cr6	2.45	238	1.53	4.49	1.75	2.23	1.59	1.77	2
cr7	2.34	227	2.25	7.43	1.88	5.09	4.40	4.08	4.7
cr8	2.06	200	0.930	3.75	0.750	5.83	5.56	4.41	5.8
cr9	2.91	283	9.25	11.0	2.45	5.91	5.02	3.63	3.4
cr10	2.65	258	7.20	17.6	6.65	5.17	2.74	2.08	2.1
cr11	3.01	293	8.80	17.6	5.00	3.28	1.85	1.20	1.1
cr12	3.01	293	7.20	19.1	7.63	4.11	2.83	1.50	1.3
cr13	1.94	189	-	0.765	0.130	3.90	3.85	2.57	3.6
cr14	2.42	235	-	0.230	0.180	2.00	1.93	1.29	1.4
cr15	4.67	455	2.80	6.44	1.88	1.70	1.01	1.64	0.94
cr16	5.68	553	11.9	13.4	2.50	0.780	0.926	4.01	0.19
cr17	4.51	439	5.75	8.43	3.35	2.50	1.28	1.03	0.62
cr18	5.00	487	10.3	28.7	6.25	5.95	3.67	2.66	1.4
cr19	5.55	540	9.50	20.7	7.50	2.56	2.78	1.44	0.7
cr20	2.23	217	1.90	5.60	2.38	4.33	3.46	3.39	4.1
cr21	2.59	252	1.40	8.56	2.38	3.72	2.85	2.16	2.3
cr22	2.13	207	0.500	4.74	2.20	3.64	2.84	2.15	2.7
cr23	2.59	252	0.500	2.95	1.65	2.33	1.73	1.31	1.4

Tabela A.VII.2: Resultados do tratamento dos dados experimentais - eficiências do processo e do reactor ciclone e alguns dados intermédios necessários para o seu cálculo

EXP	$HCl_{nr} \cdot 10^4$ (mol)	Perdas (%)	χ_C (%)	χ_F (%)	η_{ss} (%)	η_{rc} (%)	η_{rc}^* (%)
cr1	1.59	22.9	10.4	36.6	70	50.3	49.9
cr2	2.40	28.6	9.56	38.3	77	53.2	52.8
cr3	2.19	33.9	6.32	19.2	96	70.3	69.8
cr4	2.47	39	11.1	32.7	97	72.7	72.3
cr5	1.61	50.7	2.68	23.6	99	75.5	74.3
cr6	8.59	25.7	11.6	40.7	79	42.1	41.8
cr7	2.21	45.4	6.94	15.8	98	80.8	80.4
cr8	1.82	72	2.77	5	97	71.1	70.9
cr9	1.47	39.8	9.03	18.1	-	90.1	89.8
cr10	5.94	-7.01	26.5	89.8	99	80.3	79.8
cr11	16.7	-16	39.1	100	62	57.4	57.2
cr12	19.9	-29.5	27.8	100	55	57.4	56.9
cr13	28.3	-	0.82	1.25	3.1	3.12	-
cr14	35.9	-	0.49	3.45	1.2	1.15	-
cr15	15.5	8.11	26.1	68.7	59	34.9	34.7
cr16	14.9	23.3	59.3	100	83	51.5	51.4
cr17	26.5	21.3	27.2	97.2	54	30.8	30.6
cr18	9.68	20.4	32.2	63.1	94	78.3	78.1
cr19	3.37	17.2	30.6	100	96	89.3	88.7
cr20	3.22	42.4	6.66	25.5	100	71.3	70.7
cr21	11.7	29.6	12.4	30.9	84	48.3	48
cr22	15.9	17.1	6.88	28.7	44	30.4	30.1
cr23	25.2	11.3	7.03	35.4	26	15.4	15.3

A.VIII – Listagens dos programas de computador elaborados durante este trabalho

A.VIII.1 – Programa PHDATA (Basic)

' Versão final do programa de aquisição de dados

```

DECLARE SUB apaga (i, j)
DECLARE SUB branco ()
DECLARE SUB grafico (tma, ch%, vymin, vmax, x, w)
DECLARE SUB graf (tma, ch%, vymin, vmax, w, pr, mol)
DECLARE SUB sinal (ch%, ganho%, amp, tracer, i, j, pf, pl)
DECLARE SUB titul (ba%, ganho%, ch%, a%, fi$, amp, tma, fr, vymin, vmax, gr, va, vb, vc, w, ft, pr, mol, vol)
DECLARE SUB conver (ba%, ganho%, ch%, a%, fi$, amp, tma, fr, vymin, vmax, gr, va, vb, vc, w, ft, q, c, mt, yini)
DECLARE SUB dados1 (ch%, tma, fr, fi$, fic$, tracer, i, j, pf, ft, pl, q, c, mt, mol, vol, yini)
DECLARE SUB dados2 (va, vb, vc, vymin, vmax, tracer, i, j, pf, pl)
DECLARE SUB dados3 (q, c, mt, i, j, yini, pl)
DECLARE SUB dados4 (mol, vol, pl)
DECLARE SUB menu (ft, pl, bh, ch%, tma, fi$, mol, vol, ganho%, amp, va, vb, vc, vymin, vmax, yini, c, mt)

```

inicio:

```
SCREEN 0
```

```
ba% = &H220
```

```
gr = 0
```

```
tracer = 1
```

```
CALL menu(ft, pl, bh, ch%, tma, fi$, mol, vol, ganho%, amp, va, vb, vc, vymin, vmax, yini, c, mt)
```

```
IF bh = 1 THEN
```

```
DO
```

```
SELECT CASE tracer
```

```
CASE IS = 1
```

```
CALL dados1(ch%, tma, fr, fi$, fic$, tracer, i, j, pf, ft, pl, q, c, mt, mol, vol, yini)
```

```
IF pf = 1 THEN GOTO inicio
```

```
CASE IS = 2
```

```
CALL sinal(ch%, ganho%, amp, tracer, i, j, pf, pl)
```

```
IF pf = 1 THEN GOTO inicio
```

```
CASE IS = 3
```

```
CALL dados2(va, vb, vc, vymin, vmax, tracer, i, j, pf, pl)
```

```
IF pf = 1 THEN GOTO inicio
```

```
END SELECT
```

```
LOOP UNTIL tracer = 0
```

```
END IF
```

```
IF ft = 1 THEN
```

```
CALL dados3(q, c, mt, i, j, yini, pl)
```

```
END IF
```

```
SCREEN 9
```

```
SELECT CASE ft
```

```
CASE IS = 0
```

```
CALL graf(tma, ch%, vymin, vmax, w, pr, mol)
```

```

    ON KEY(10) GOSUB gres
    CALL titul(ba%, ganho%, ch%, a%, fi$, amp, tma, fr, vymin, vmax, gr, va, vb, vc, w, ft, pr, mol, vol)
CASE IS = 1
    CALL grafico(tma, ch%, vymin, vmax, x, y)
    ON KEY(10) GOSUB gres
    CALL conver(ba%, ganho%, ch%, a%, fi$, amp, tma, fr, vymin, vmax, gr, va, vb, vc, w, ft, q, c, mt, yini)
END SELECT
GOTO inicio
gres:
    LOCATE 23, 7: PRINT STRING$(62, CHR$(32))
    BEEP
    gr = 1
    KEY(10) OFF
    RETURN
CLS
END
*****
SUB apaga (i, j)

    LOCATE i, j: PRINT "      "
END SUB
*****
SUB branco

    LOCATE 22, 7: PRINT STRING$(66, CHR$(32))
    LOCATE 23, 7: PRINT STRING$(66, CHR$(32))
END SUB
*****
SUB conver (ba%, ganho%, ch%, a%, fi$, amp, tma, fr, vymin, vmax, gr, va, vb, vc, w, ft, q, c, mt, yini)

DIM sci(4), si(4), yi(4), xi(4), atraso(120)
'Iniciacao de variaveis
gr = 0
    ymax = -10000
    tp = 0
    yk2 = 10 ^ (-yini) * .35
    y = yini
    pri1 = 0
    tm1 = 0
    t1 = -2
    n = 0
    t2 = 0
FOR i = 1 TO 4
    si(i) = 0
    sci(i) = 0
    yi(i) = 0
    xi(i) = 0
NEXT i
LOCATE 2, 60: PRINT " t   pH"
LOCATE 13, 60: PRINT " t   conv"
LOCATE 9, 58: PRINT "pH min ="; vymin
LOCATE 10, 58: PRINT "pH max ="; vmax
'Gravar em ficheiro os resultados
IF fi$ = "S" THEN
    LOCATE 22, 13: PRINT "O FICHEIRO FICARA untitled.res CASO N O LHE D  NOME!"
    LOCATE 23, 24: INPUT "Nome do ficheiro : ", fich$
IF fich$ = "" THEN fich$ = "untitled"
    fich$ = MID$(fich$, 1, 8)
    FOR i = 1 TO 8
        f$ = MID$(fich$, i, 1)
        IF f$ = "." OR f$ = "\" OR f$ = " " THEN
            fich$ = MID$(fich$, 1, i - 1)
        EXIT FOR
    END IF
NEXT i

```

```

    fich$ = fich$ + ".res"
    OPEN fich$ FOR OUTPUT AS #3
    KEY(10) ON
END IF
CALL branco
IF fi$ = "S" THEN
    LOCATE 22, 7: PRINT "SE PRETENDE GRAVAR RESULTADOS DESDE O INICIO CARREGUE NA TECLA F10"
    LOCATE 23, 20: PRINT "CARREGUE NA TECLA ENTER PARA CONTINUAR"
    DO: c$ = INPUT$(1): LOOP UNTIL c$ = CHR$(13)
END IF
CALL branco
IF fic$ = "S" AND gr <> 1 THEN
    LOCATE 23, 13: PRINT "PARA COMECAR A GRAVAR RESULTADOS CARREGUE NA TECLA F10"
END IF
LOCATE 22, 16: PRINT "PARA COMECAR A AQUISICAO CARREGUE NA TECLA ENTER"
DO: c$ = INPUT$(1): LOOP UNTIL c$ = CHR$(13)
LOCATE 22, 16: PRINT " PARA TERMINAR A AQUISICAO CARREGUE NA TECLA ESC"
tmax = 60 * tma
'Inicio da leitura dos valores a partir da PCL-711
'Programacao directa da placa
OUT (ba% + 9), ganho%
OUT (ba% + 10), ch%
t0 = TIMER
tk = t0
tm = 0
ysoma = 0
t = t0 + .5
wt = 100 * (y - ymin) / (vymax - ymin) + 100
WHILE a$ <> CHR$(27)
a$ = INKEY$: a$ = UCASE$(a$)
OUT (ba% + 12), 0
aq: dh% = INP(ba% + 5)
    teste = dh% AND 16
    IF teste <> 0 THEN GOTO aq
    tm = tm + 1
    dh% = dh% AND 15
    dl% = INP(ba% + 4)
    a% = dh% * 256 + dl%
    y = amp * (a% + .5) / 4096 - .5 * amp
    ysoma = ysoma + y
    'Valor digital
    'Valor analógico
IF TIMER >= t THEN
    y = ysoma / tm
    ysoma = 0
    tm = 0
    t1 = t - t0
    y = va * y * y + vb * y + vc
    y = INT(100 * y) / 100
    yteo = -LOG(10 ^ (-yini) + c * t1 / .3) / LOG(10)
    'Valor de pH
    'arredondamento
    yk1 = yk2
    yk2 = 10 ^ (-y) * .3
    dyk = yk2 - yk1
    dyt = c * (t1 - t2)
    hcl = dyt - dyk
    mso = hcl * 74.09 / 2
    xana = x
    x = mso / mt + xana
    'conc. de H+ (mol)
    'variação de H+ em dt
    'H+ entrado em dt (mol)
    'HCl reagido
    'massa de solido reagido
    'conversão de sólido cumulativa
    IF y > ymax THEN
        ymax = y
        tp = t1
    END IF
    wt0 = wt
    wt = 100 * (yteo - ymin) / (vymax - ymin) + 100
    w = 100 * (y - ymin) / (vymax - ymin) + 100
    IF w < 100 THEN GOTO ok
    'Envio dos pontos para o gráfico

```

```

    PSET (t1, w)
    PSET (t1, wt)
    LINE (t1, wt)-(t2, wt0), 2
ok:   PSET (t1, 100 * x), 3
H = INT(tp / 3600)
m = INT((tp - 3600 * H) / 60)
s = INT(tp - 3600 * H - 60 * m)
FOR i = 1 TO 3
    si(i) = si(i + 1)
    sci(i) = sci(i + 1)
    yi(i) = yi(i + 1)
    xi(i) = xi(i + 1)
NEXT i
sci(4) = t1
si(4) = t - t0
yi(4) = y
xi(4) = x
FOR i = 1 TO 4
    LOCATE 3 + i, 58: PRINT USING "####.#"; sci(i)
    LOCATE 3 + i, 65: PRINT USING "####.#"; yi(i)
NEXT i
FOR i = 1 TO 4
    LOCATE 14 + i, 58: PRINT USING "####.#"; sci(i)
    LOCATE 14 + i, 68: PRINT USING "#.###"; xi(i)
NEXT i
IF t - t0 >= tmax THEN
    CALL branco
    LOCATE 22, 16: PRINT "   FOI ATINGIDO O TEMPO MAXIMO DE AQUISICAO   "
    BEEP
    DO: c$ = INPUT$(1): LOOP UNTIL c$ = CHR$(13)
    CLOSE #3
    EXIT SUB
END IF
IF gr = 1 THEN
    H = 10 ^ (-y) * .3
    WRITE #3, t1, y, H
END IF
t = t + .5
WHILE TIMER < t: WEND
t2 = t1
t = t + .5
END IF
WEND
CLOSE #3
CALL branco
BEEP
LOCATE 22, 13: PRINT "CARREGUE NA TECLA ENTER PARA VOLTAR AO MENU PRINCIPAL"
DO: c$ = INPUT$(1): LOOP UNTIL c$ = CHR$(13)
END SUB
*****
SUB dados1 (ch%, tma, fr, fic$, fi$, tracer, i, j, pf, ft, pl, q, c, mt, mol, vol, yini)
volta: CLS
pf = 0
LOCATE 3, 30: PRINT "*** PARAMETROS ***"
canal: LOCATE 7, 18: INPUT "Canal utilizado ( 0-7 )"; ch%
IF ch% < 0 OR ch% > 7 THEN
    i = 7
    j = 42
    CALL apaga(i, j)
    GOTO canal
END IF
tempo: LOCATE 9, 18: INPUT "Tempo maximo de aquisicao ( 0-240 min )"; tma
IF tma < 0 OR tma > 240 THEN
    i = 9
    j = 58

```

```

    CALL apaga(i, j)
    GOTO tempo
END IF
DO:
    i = 20
    j = 63
    CALL apaga(i, j)
    LOCATE 20, 14: INPUT "Deseja gravar os resultados em ficheiro ( s/n )"; fi$
    fi$ = UCASE$(fi$): LOOP UNTIL fi$ = "S" OR fi$ = "N"
IF pl = 1 THEN
    WRITE #2, ch%, tma, fi$
END IF
IF ft = 1 THEN
    CALL dados3(q, c, mt, i, j, yini, pl)
ELSE
    CALL dados4(mol, vol, pl)
END IF
CALL branco
LOCATE 22, 22: PRINT "< v > VOLTA AO MENU PRINCIPAL"
DO:
    i = 23
    j = 45
    CALL apaga(i, j)
    LOCATE 23, 28: INPUT "CONFIRMA ( s/n )"; c$: c$ = UCASE$(c$)
    LOOP UNTIL c$ = "S" OR c$ = "N" OR c$ = "V"
    IF c$ = "N" THEN GOTO volta
    IF c$ = "V" THEN pf = 1
tracer = 2
END SUB
*****
SUB dados2 (va, vb, vc, vymin, vymax, tracer, i, j, pf, pl)

10 : CLS
    pf = 0
    LOCATE 5, 21: PRINT "*** CURVA DE CALIBRACAO DO MEDIDOR ***"
    LOCATE 7, 29: PRINT "y= a.v.v + b.v + c"
    LOCATE 9, 29: INPUT "a="; va
    LOCATE 10, 29: INPUT "b="; vb
    LOCATE 11, 29: INPUT "c="; vc
    LOCATE 14, 25: PRINT "*** LIMITES GRAFICOS ***"
    lmin: LOCATE 16, 23: INPUT "limite minimo (0-14)="; vymin
    IF vymin < 0 OR vymin > 14 THEN
        i = 16
        j = 45
        CALL apaga(i, j)
        GOTO lmin
    END IF
    lmax: LOCATE 17, 23: INPUT "limite maximo (0-14)="; vymax
    IF vymax < 0 OR vymax > 14 THEN
        i = 17
        j = 45
        CALL apaga(i, j)
        GOTO lmax
    END IF
    IF vymax - vymin <= 0 THEN
        CALL branco
        LOCATE 22, 13: PRINT "Lim maximo tem que ser maior que o minimo."
        LOCATE 23, 13: PRINT "Introduza novamente os limites."
        GOTO lmin
    END IF
    IF pl = 1 THEN
        WRITE #2, va, vb, vc, vymin, vymax
        CLOSE #2
    END IF
    CALL branco

```

```

LOCATE 22, 21: PRINT "< v > VOLTA AO MENU PRINCIPAL"
DO:
i = 23
j = 45
CALL apaga(i, j)
LOCATE 23, 27: INPUT "CONFIRMA ( s/n )"; c$: c$ = UCASE$(c$)
LOOP UNTIL c$ = "S" OR c$ = "N" OR c$ = "V"
IF c$ = "N" THEN GOTO 10
IF c$ = "V" THEN pf = 1
tracer = 0
END SUB
*****
SUB dados3 (q, c, mt, i, j, yini, pl)

CLS
phini: LOCATE 11, 18: INPUT "pH inicial"; yini
IF q < 0 THEN
i = 11
j = 42
CALL apaga(i, j)
GOTO phini
END IF
concen: LOCATE 13, 18: INPUT "Caudal de HCl ( mol/s )"; c
IF c < 0 THEN
i = 13
j = 56
CALL apaga(i, j)
GOTO concen
END IF
massa: LOCATE 15, 18: INPUT "Massa inicial de sólido ( g )"; mt
IF mt < 0 THEN
i = 15
j = 48
CALL apaga(i, j)
GOTO massa
END IF
END SUB
*****
SUB dados4 (mol, vol, pl)

molar: LOCATE 11, 18: INPUT "Molaridade da solução de Borax a titular (M)"; mol
IF mol < 0 THEN
i = 11
j = 64
CALL apaga(i, j)
GOTO molar
END IF
volum: LOCATE 13, 18: INPUT "Volume de solução de Borax a titular (cm3)"; vol
IF vol < 0 THEN
i = 13
j = 62
CALL apaga(i, j)
GOTO volum
END IF
IF pl = 1 THEN
WRITE #2, mol, vol
END IF
END SUB
*****
SUB graf (tma, ch%, vymin, vymax, w, pr, mol)

CLS
LINE (60, 133)-(448, 133)
LINE (60, 2)-(65, 2)
LINE (60, 68)-(65, 68)

```

```

LINE (60, 199)-(65, 199)
LINE (60, 264)-(65, 264)
LINE (40, 290)-(587, 330), , B
VIEW (65, 3)-(448, 263), , 15
FOR i = 1 TO 9
  pl = 38.3 * i
  LINE (pl, 0)-(pl, 4)
  LINE (pl, 256)-(pl, 260)
NEXT i
FOR i = 1 TO 10
  pl = 13! * i
  LINE (0, pl)-(4, pl)
  LINE (379, pl)-(383, pl)
NEXT i
FOR i = 11 TO 20
  pl = 13! * i + 1
  LINE (0, pl)-(4, pl)
  LINE (379, pl)-(383, pl)
NEXT i
tmax = 60 * tma
WINDOW (0, 0)-(tmax, 200)
LOCATE 1, 4: PRINT "100%"
LOCATE 5, 5: PRINT "50%"
LOCATE 10, 6: PRINT "0%"
LOCATE 14, 2: PRINT "dpH/dt"
LOCATE 20, 5: PRINT "0h00m00s      tempo"
H = INT(tma / 60)
m = tma - H * 60
IF m < 10 THEN
  LOCATE 20, 55: PRINT USING "#h0#m00s"; H; m
ELSE
  LOCATE 20, 55: PRINT USING "#h##m00s"; H; m
END IF
END SUB
*****
SUB grafico (tma, ch%, vymin, vymax, x, w)

CLS
LINE (60, 133)-(448, 133)
LINE (60, 2)-(65, 2)
LINE (60, 68)-(65, 68)
LINE (60, 199)-(65, 199)
LINE (60, 264)-(65, 264)
LINE (40, 290)-(587, 330), , B
VIEW (65, 3)-(448, 263), , 15
FOR i = 1 TO 9
  pl = 38.3 * i
  LINE (pl, 0)-(pl, 4)
  LINE (pl, 256)-(pl, 260)
NEXT i
FOR i = 1 TO 10
  pl = 13! * i
  LINE (0, pl)-(4, pl)
  LINE (379, pl)-(383, pl)
NEXT i
FOR i = 11 TO 20
  pl = 13! * i + 1
  LINE (0, pl)-(4, pl)
  LINE (379, pl)-(383, pl)
NEXT i
tmax = 60 * tma
WINDOW (0, 0)-(tmax, 200)
LOCATE 1, 4: PRINT "100%"
LOCATE 5, 5: PRINT "50%"
LOCATE 10, 2: PRINT "1 / 0%"

```

```

LOCATE 15, 5: PRINT "0.5"
LOCATE 19, 7: PRINT "0"
LOCATE 20, 5: PRINT "0h00m00s"          tempo"
H = INT(tma / 60)
m = tma - H * 60
IF m < 10 THEN
    LOCATE 20, 55: PRINT USING "#h0#m00s"; H; m
ELSE
    LOCATE 20, 55: PRINT USING "#h##m00s"; H; m
END IF
END SUB
*****
SUB menu (ft, pl, bh, ch%, tma, fi$, mol, vol, ganho%, amp, va, vb, vc, vymin, vmax, yini, c, mt)

CLS
ft = 0          'diferencia a potenciometria da conversão
pl = 0          'diferencia introdução de dados com ou sem gravação
bh = 0          'diferencia a leitura da introdução de dados
LOCATE 7, 17: PRINT "TERMINAR.....1"
LOCATE 9, 17: PRINT "INTRODUZIR DADOS PARA POTENCIOMETRIA.....2"
LOCATE 11, 17: PRINT "INTRODUZIR DADOS PARA CONVERSÃO.....3"
LOCATE 13, 17: PRINT "LER FICHEIRO DE DADOS PARA POTENCIOMETRIA...4"
LOCATE 15, 17: PRINT "LER FICHEIRO DE DADOS PARA CONVERSÃO.....5"
DO: LOCATE 18, 27: INPUT "QUAL A OPÇÃO DESEJADA"; op
LOOP UNTIL op = 1 OR op = 2 OR op = 3 OR op = 4 OR op = 5
IF op = 1 THEN
    CLS
    END
END IF
IF op = 2 THEN
    bh = 1
    DO:
        LOCATE 20, 17: INPUT "DESEJA GRAVAR DADOS EM FICHEIRO ( s/n )"; jh$
        jh$ = UCASE$(jh$): LOOP UNTIL jh$ = "S" OR jh$ = "N"
    IF jh$ = "S" THEN pl = 1 ELSE GOTO 1000
        LOCATE 22, 13: PRINT "O FICHEIRO FICARA untitled.pot CASO NÃO LHE Dê NOME!"
        LOCATE 23, 24: INPUT "Nome do ficheiro : ", fiche$
        IF fiche$ = "" THEN fiche$ = "untitled"
        fiche$ = fiche$ + ".pot"
        OPEN fiche$ FOR OUTPUT AS #2
    END IF
IF op = 3 THEN
    ft = 1
    bh = 1
    DO:
        LOCATE 20, 17: INPUT "DESEJA GRAVAR DADOS EM FICHEIRO ( s/n )"; jh$
        jh$ = UCASE$(jh$): LOOP UNTIL jh$ = "S" OR jh$ = "N"
    IF jh$ = "S" THEN pl = 1 ELSE GOTO 1000
        LOCATE 22, 13: PRINT "O FICHEIRO FICARA untitled.con CASO NÃO LHE Dê NOME!"
        LOCATE 23, 24: INPUT "Nome do ficheiro : ", fiche$
        IF fiche$ = "" THEN fiche$ = "untitled"
        fiche$ = fiche$ + ".con"
        OPEN fiche$ FOR OUTPUT AS #2
    END IF
IF op = 4 THEN
    LOCATE 20, 17: INPUT "QUAL O NOME DO FICHEIRO"; fic$
    fic$ = fic$ + ".pot"
    fic$ = UCASE$(fic$)
    OPEN fic$ FOR INPUT AS #1
    INPUT #1, ch%, tma, fi$
    INPUT #1, mol, vol
    INPUT #1, ganho%, amp
    INPUT #1, va, vb, vc, vymin, vmax
    CLOSE #1
END IF

```

```

IF op = 5 THEN
  ft = 1
  LOCATE 20, 17: INPUT "QUAL O NOME DO FICHEIRO"; f$
  f$ = f$ + ".con"
  OPEN f$ FOR INPUT AS #5
  INPUT #5, ch%, tma, fi$
  INPUT #5, ganho%, amp
  INPUT #5, va, vb, vc, vymin, vymax
  CLOSE #5
END IF
1000 END SUB
*****
SUB sinal (ch%, ganho%, amp, tracer, i, j, pf, pl)

15 : CLS

LOCATE 4, 27: PRINT "*** TABELA DOS GANHOS ***"
LOCATE 7, 23: PRINT "Gama (volts)"
LOCATE 7, 47: PRINT "Ganho"
LOCATE 8, 22: PRINT "(sinal entrada)"
LOCATE 10, 25: PRINT "-5/+5": LOCATE 10, 49: PRINT "0"
LOCATE 11, 23: PRINT "-2.5/+2.5": LOCATE 11, 49: PRINT "1"
LOCATE 12, 22: PRINT "-1.25/+1.25": LOCATE 12, 49: PRINT "2"
LOCATE 13, 22: PRINT "-.625/+.625": LOCATE 13, 49: PRINT "3"
LOCATE 14, 20: PRINT "-.3125/+.3125": LOCATE 14, 49: PRINT "4"
60 : LOCATE 18, 20: PRINT "Qual o ganho do canal"; ch%; " ( 0-4 )";
  INPUT ganho%
IF ganho% < 0 OR ganho% > 4 THEN
  i = 19
  j = 53
  CALL apaga(i, j)
  GOTO 60
END IF
SELECT CASE ganho%
CASE IS = 0
  amp = 10
CASE IS = 1
  amp = 5
CASE IS = 2
  amp = 2.5
CASE IS = 3
  amp = 1.25
CASE IS = 4
  amp = .625
END SELECT
IF pl = 1 THEN
  WRITE #2, ganho%, amp
END IF

CALL branco
LOCATE 22, 24: PRINT "< v > VOLTA AO MENU PRINCIPAL"
DO:
i = 23
j = 48
CALL apaga(i, j)
LOCATE 23, 30: INPUT "CONFIRMA ( s/n )"; c$: c$ = UCASE$(c$)
LOOP UNTIL c$ = "S" OR c$ = "N" OR c$ = "V"
IF c$ = "N" THEN GOTO 15
IF c$ = "V" THEN pf = 1
tracer = 3
END SUB
*****
SUB titul (ba%, ganho%, ch%, a%, fi$, amp, tma, fr, vymin, vymax, gr, va, vb, vc, w, ft, pr, mol, vol)

DIM sci(4), si(4), yi(4), xi(4), atraso(100), yy(10)

```

'iniciação de variáveis

gr = 0

ymax = -10000

tp = 0

FOR i = 1 TO 4

si(i) = 0

sci(i) = 0

yi(i) = 0

xi(i) = 0

NEXT i

LOCATE 2, 60: PRINT "t pH"

LOCATE 13, 58: PRINT "pH min ="; vymin

LOCATE 14, 58: PRINT "pH max ="; vymax

LOCATE 16, 58: PRINT "t viragem:"

LOCATE 17, 58: PRINT "Q (mol/s):"

IF fi\$ = "S" THEN

LOCATE 22, 13: PRINT "O FICHEIRO FICARA untitled.res CASO NêO LHE Dê NOME!"

LOCATE 23, 24: INPUT "Nome do ficheiro : ", fich\$

'criação de ficheiro de resultados

IF fich\$ = "" THEN fich\$ = "untitled"

fich\$ = MID\$(fich\$, 1, 8)

FOR i = 1 TO 8

f\$ = MID\$(fich\$, i, 1)

IF f\$ = "." OR f\$ = "\" OR f\$ = " " THEN

fich\$ = MID\$(fich\$, 1, i - 1)

EXIT FOR

END IF

NEXT i

fich\$ = fich\$ + ".res"

OPEN fich\$ FOR OUTPUT AS #3

KEY(10) ON

END IF

CALL branco

IF fi\$ = "S" THEN

LOCATE 22, 7: PRINT "SE PRETENDE GRAVAR RESULTADOS DESDE O INICIO CARREGUE NA TECLA F10"

LOCATE 23, 20: PRINT "CARREGUE NA TECLA ENTER PARA CONTINUAR"

DO: c\$ = INPUT\$(1): LOOP UNTIL c\$ = CHR\$(13)

END IF

CALL branco

IF fi\$ = "S" AND gr <> 1 THEN

LOCATE 23, 13: PRINT "PARA COMECAR A GRAVAR RESULTADOS CARREGUE NA TECLA F10"

END IF

LOCATE 22, 16: PRINT "PARA COMECAR A AQUISICAO CARREGUE NA TECLA ENTER"

DO: c\$ = INPUT\$(1): LOOP UNTIL c\$ = CHR\$(13)

LOCATE 22, 16: PRINT " PARA TERMINAR A AQUISICAO CARREGUE NA TECLA ESC"

'iniciação de variáveis

tmax = 60 * tma

ph1 = 5.5

ph2 = 5.5

pri1 = 0

pri2 = 0

tm1 = 0

tm2 = 0

t1 = 0

t2 = 0

primax = 0

tpri = 0

semax = 0

semin = 0

tb = 0

tg = 0

n = 3

'inicio da programação feita directamente sobre a placa

OUT (ba% + 9), ganho%

```

OUT (ba% + 10), ch%
t0 = TIMER
tm = 0
ysoma = 0
mm = 0
somalyy = 0
t = t0 + .5
WHILE a$ <> CHR$(27)
  a$ = INKEY$: a$ = UCASE$(a$)
  OUT (ba% + 12), 0
le: dh% = INP(ba% + 5)
  teste = dh% AND 16
  IF teste <> 0 THEN GOTO le
  dh% = dh% AND 15
  dl% = INP(ba% + 4)
  tm = tm + 1
  a% = dh% * 256 + dl%          'Valor digital
  y = amp * (a% + .5) / 4096 - .5 * amp    'Valor analógico
  ysoma = ysoma + y
  IF TIMER >= t THEN
    y = ysoma / tm
    mm = mm + 1
    yy(mm) = y
    somayy = somayy + yy(mm)
    ysoma = 0
    tm = 0
    IF mm = 7 THEN
      y = 1 / 21 * ((-2) * yy(1) + 3 * yy(2) + 6 * yy(3) + 7 * yy(4) + 6 * yy(5) + 3 * yy(6) - 2 * yy(7))
      somayy = somayy - yy(1)
      FOR kkk = 1 TO 6
        yy(kkk) = yy(kkk + 1)
      mm = 6
      NEXT kkk
    ELSE
      GOTO aquisicao
    END IF
    tcorr = t - t0 - 3
    y = va * y * y + vb * y + vc          'Valor de pH
    y = INT(y * 100) / 100                'arredondamento
    ph3 = y
    det = tcorr - t1                      'delta tempo
    dph = ph3 - ph1                       'delta pH
    IF det <> 0 THEN
      pri3 = -(dph / det)                  'primeira derivada
      tm3 = (tcorr + t1) / 2               'tempo medio
      se = (pri3 - pri1) / (tm3 - tm1)      'segunda derivada
      tmm = (tm1 + tm3) / 2                'media do tempo medio
    ELSE
      pri3 = 0
      tm3 = 0
      se = 0
      tmm = 0
    END IF
    IF y > ymax THEN
      ymax = y
      tp = tcorr
    END IF
    IF pri3 > primax THEN
      primax = pri3
      tpri = tm3
    END IF
    w = 100 * (y - vymin) / (ymax - vymin) + 100
    IF w < 100 THEN GOTO salta
    prmin = -.05
    prmax = (.08 * (ymax - vymin)) / 2

```

```

pr = 100 * (pri3 - prmin) / (prmax - prmin)
PSET (tcorr, w) 'registro dos pontos no gráfico.
salta: PSET (tcorr, pr), 3
2 : H = INT(tp / 3600)
m = INT((tp - 3600 * H) / 60)
s = INT(tp - 3600 * H - 60 * m)
FOR i = 1 TO 3
    si(i) = si(i + 1)
    sci(i) = sci(i + 1)
    yi(i) = yi(i + 1)
    xi(i) = xi(i + 1)
NEXT i
sci(4) = tcorr
si(4) = t - t0 - 3
yi(4) = y
xi(4) = x
FOR i = 1 TO 4
    LOCATE 3 + i, 58: PRINT USING "####.#"; si(i)
    LOCATE 3 + i, 58: PRINT USING "####.#"; sci(i)
    LOCATE 3 + i, 65: PRINT USING "####.#"; yi(i)
NEXT i
IF t - t0 >= tmax THEN
    CALL branco
    LOCATE 22, 16: PRINT " FOI ATINGIDO O TEMPO MAXIMO DE AQUISICAO "
    BEEP
    DO: c$ = INPUT$(1): LOOP UNTIL c$ = CHR$(13)
    CLOSE #3
    EXIT SUB
END IF
IF gr = 1 THEN
    WRITE #3, tcorr, y, pri2, tm2, se, tmm
END IF
ph1 = ph2
ph2 = ph3
t1 = t2
t2 = tcorr
pri1 = pri2
pri2 = pri3
tm1 = tm2
tm2 = tm3
aquisicao:
t = t + .5
WHILE TIMER < t: WEND
t = t + .5
END IF
WEND
CLOSE #3
tcau = tpri 'tempo de viragem
qg = (vol / 1000) * mol * 2 / tcau 'caudal de gas
LOCATE 16, 70: PRINT USING "####.##"; tcau
LOCATE 17, 68: PRINT USING "##.###^"; qg
CALL branco
BEEP
LOCATE 22, 13: PRINT "CARREGUE NA TECLA ENTER PARA VOLTAR AO MENU PRINCIPAL"
DO: c$ = INPUT$(1): LOOP UNTIL c$ = CHR$(13)
END SUB
*****

```

A.VIII.2 – Programa TD (Fortran 77)

- * TD - Tratamento dos dados experimentais:
- * determinação dos valores da conversão experimental

```
real mass
character*10, nome, nome2
dimension t(3000), h(3000), cnvexp(3000)
dimension xacx(3000)
```

```
WRITE(*,2)
READ(*,*) nome
WRITE(*,3)
READ(*,*) nome2
WRITE(*,4)
READ(*,*) q
WRITE(*,6)
READ(*,*) atr
WRITE(*,7)
READ(*,*) mass
```

```
2 FORMAT(/,20X,'Nome do ficheiro de dados: ', $)
3 FORMAT(/,20X,'Nome do ficheiro de resultados: ', $)
4 FORMAT(/,20X,'Caudal (mol/s): ', $)
6 FORMAT(/,20X,'Atraso: ', $)
7 FORMAT(/,20X,'Massa (g): ', $)
```

- * leitura dos dados


```
open(unit=14, file=nome, status='old')
read(14,*)ntot
do 9 i=1,ntot
    read(14,*)t(i),h(i)
```
- 9 continue


```
close (14)
```

- * subtração do atraso
- * obter $t \leq \text{atr}$

```
ind=0
do 10 i=1,ntot
    if(t(i).ge.atr)then
        ind=i-1
        goto 11
    endif
```

```
10 continue
```

```
11 ntot=ntot-ind+1
t(1)=0
h(1)=h(ind)
do 15 i=2,ntot
    t(i)=t(ind+i-1)-atr
    h(i)=h(ind+i-1)
```

```
15 continue
```

- * cálculo de xacumulado experimental

```
xacx(1)=0.
xacx(2)=0.
xacx(ntot)=0.
```

```
do 25 i=3,ntot-1
    xacx(i)=h(i)+9.7*(h(i+1)-h(i-1))/(t(i+1)-t(i-1))
```

25 continue

* cálculo da conversão experimental

```
cnvexp(1)=0.  
cnvexp(2)=0.  
cnvexp(ntot)=0.
```

30

```
do 35 i=3,ntot-1
```

```
cnvexp(i)=(h(1)+q*t(i)-xacx(i))*74.09/mass*.5
```

35 continue

```
open(unit=14,file=nome2,status='new')
```

```
do 40 i=1,ntot-1
```

```
write(14,2000)t(i),h(i),cnvexp(i)
```

40 continue

```
CLOSE (14)
```

```
2000 format(f6.1,',',e11.4,',',e11.4)
```

END

A.VIII.3 – Programa LFCASCATA (Fortran 77)

```

*****
* programa LFcascata
* Versão 3.0 - cálculo para cascata de RPAs agora com possibilidade de
* escolha da resistência ou resistências dominantes
*****
*
  implicit double precision(a-h,o-z)
  dimension y(10),err(10)
  dimension cc(0:2500,50),conv(0:2500,50),raio(0:2500,50)

  common/fn1/ncam
  common/fn2/cae,dks,dprd,ord,dif
  common/fn3/rg,dm,q,ro,alf,rp

* leitura dos dados

25 format(a)
  open(17,file='LFcasc.dat',status='old')
  read(17,25)
  read(17,*)pesc,errint
  read(17,25)
  read(17,*)neq
  read(17,25)
  read(17,*)its,xcheck,errsiz
  close(17)

*   ficheiro de resultados

  open(20,file='res.cas',status='unknown')
*   WRITE(*,2)
*   READ(*,*) ncam
*   WRITE(*,3)
*   READ(*,*) dks
*   WRITE(*,4)
*   READ(*,*) dprd
*   WRITE(*,5)
*   READ(*,*) dif

2 FORMAT(//,20X,'número de RPAs: ',)$)
3 FORMAT(//,20X,'ks: ',)$)
4 FORMAT(//,20X,'Dif produto: ',)$)
5 FORMAT(//,20X,'Dif poros: ',)$)

  rg=1.5d-7
  rp=1.5d-5
  dm=2.00d-5
  q=3.0d-5
  ro=3.023d4
  alf=2.37d0

  h=pesc/10.
  if(h.gt.001) h=0.001d0
  do 30 i=1,ncam
    raio(0,i)=1.5d-7
30 continue
  x=0.4d0
  xt=0.

  do 10 i=1,1200

```

```

    cae=0.01
    sum0=0d0
    cc(i,0)=cae

    do 20 j=1,ncam
        y(1)=raio(i-1,j)
        ierr=0
        ho=1.
        hmax=ho/10.
        hmin=hmax/500.
*
        call sflint (neq,errint,its,hmax,hmin,xcheck,
> errsiz,ho,h,x,y,ierr,ierr1,err)
        if(ierr.eq.1)then
            write(*,*)'erro na sflint',i,j
            goto 35
        endif

        cc(i,j)=cc(i,j-1)-2d0*dm/74.09d-3/rg**3d0/q/ncam*
> (raio(i-1,j)**3d0-y(1)**3d0)
        if(cc(i,j).lt.0.)cc(i,j)=0d0
            raio(i,j)=y(1)
            conv(i,j)=1d0-(y(1)/rg)**3d0
            sum0=sum0+conv(i,j)
            cae=cc(i,j)
20 continue
        x=x+1d0
        convt=sum0/ncam
        write(20,1200) x,convt,cae
10 continue

35 close(20)
1200 format(f6.1,1x,f8.6,1x,f8.6)

    pause
    end

*****
*   subrotina fn - calcula os termos da equação diferencial

subroutine fn (f,y,x,nd)
implicit double precision (a-h,o-z)
save
dimension f(nd),y(nd)

common/fn1/ncam
common/fn2/cae,dks,dprd,ord,dif
common/fn3/rg,dm,q,ro,alf,rp

if(y(1).le.1d-38)then
    y(1)=1d-38
    f(1)=0d0
    return
endif
aa=6.*dm/74.09d-3/rg**3./q/ncam
bb=ro*rg/.5d0/dks
cc=ro/.5d0/dks
dd=ro*rg**2./dprd
ee=ro*rp**3.*0.6/9./dif/rg

* regime RQ
*   f(1)=1/(aa*x*y(1)**2.)*(-x*cae+bb-cc*y(1))
* regime RQ+DP ord dif 1
*   t=bb/x-cc/x*y(1)
*   if(t.lt.0.)t=0.

```

```

*   f(1)=1/(aa*y(1)**2.)*(-cae+t**(1/ord)+dd/x*(1/(alf-1d0)*
*   >alf-(((1d0-alf)*(y(1)/rg)**3.+alf)**2.)*(1./3.))-(y(1)/rg)**2.))
* regime Dif poros
*   f(1)=1/(aa*x*y(1)**2.)*(-x*cae+ee*(1.-3.*(y(1)/rg)**2.
*   >+2.*(y(1)/rg)**3.))
* regime dif prod
*   f(1)=1/(aa*x*y(1)**2.)*(-x*cae+dd*(1/(alf-1d0)*
*   >(alf-(((1d0-alf)*(y(1)/rg)**3.+alf)**2.)*(1./3.))-(y(1)/rg)**2.))
* regime rq+dif prod
*   f(1)=1/(aa*x*y(1)**2.)*(-x*cae+bb-cc*y(1)+dd*(1/(alf-1d0)*
*   >(alf-(((1d0-alf)*(y(1)/rg)**3.+alf)**2.)*(1./3.))-(y(1)/rg)**2.))
* regime dif poros+dif prod
*   f(1)=1/(aa*x*y(1)**2.)*(-x*cae+ee*(1.-3.*(y(1)/rg)**2.
*   >+2.*(y(1)/rg)**3.))+dd*(1/(alf-1d0)*alf-(((1d0
*   >-alf)*(y(1)/rg)**3.+alf)**2.)*(1./3.))-(y(1)/rg)**2.))

return
end
*****

```

A.VIII.4 – Programa LFCASCATACM (Fortran 77)

```
*****
* programa LFcascatacm
* Versão 4.0 - cálculo para cascata de RPAs agora com possibilidade de
* escolha da resistência ou resistências dominantes
* Melhoramento - inclui o termo de acumulação
*****
```

```
implicit double precision(a-h,o-z)
dimension y(10),err(10)
dimension cc(0:2500,50),conv(0:2500,50),raio(0:2500,50)
```

```
common/fn1/ncam
common/fn2/cae,dks,dprd,ord,dif
common/fn3/rg,dm,q,ro,alf,rp,eps
```

```
* leitura dos dados
```

```
25 format(a)
open(17,file='LFCasc.dat',status='old')
read(17,25)
read(17,*)pesc,errint
read(17,25)
read(17,*)neq
read(17,25)
read(17,*)its,xcheck,errsiz
close(17)
```

```
* ficheiro de resultados
```

```
open(20,file='h501.acm',status='unknown')
WRITE(*,2)
READ(*,*) ncam
WRITE(*,3)
READ(*,*) dks
WRITE(*,4)
READ(*,*) dprd
* WRITE(*,5)
* READ(*,*) dif
WRITE(*,6)
READ(*,*) eps
```

```
2 FORMAT(//,20X,'número de RPAs: ',)$)
3 FORMAT(//,20X,'ks: ',)$)
4 FORMAT(//,20X,'Dif produto: ',)$)
5 FORMAT(//,20X,'Dif poros: ',)$)
6 FORMAT(//,20X,'Porosidade do leito: ',)$)
```

```
rg=1.5d-7
rp=1.5d-5
dm=2.35d-5
q=3.733d-5
ro=3.023d4
alf=2.37d0
```

```
h=pesc/10.
if(h.gt.001) h=0.001d0
do 30 i=1,ncam
  raio(0,i)=1.5d-7
30 continue
```

```

x=0.4d0
xt=0.

do 10 i=1,1200
  cae=0.009916
  sum0=0d0
  cc(i,0)=cae

  do 20 j=1,ncam
    y(1)=raio(i-1,j)
    ierr=0
    ho=1.
    hmax=ho/10.
    hmin=hmax/500.
    call sflint (neq,errint,its,hmax,hmin,xcheck,
> errsiz,ho,h,x,y,ierr,ierr1,err)
    if(ierr.eq.1)then
      write(*,*)'erro na sflint',i,j
      goto 35
    endif

    cc(i,j)=(cc(i,j-1)-2d0*dm/74.09d-3/rg**3d0/q/ncam*
> (raio(i-1,j)**3d0-y(1)**3d0)+eps*dm/(1d0-eps)/1200d0/
> ncam*cc(i-1,j))/(1d0+eps*dm/(1d0-eps)/1200d0/ncam)
    if(cc(i,j).lt.0.)cc(i,j)=0d0

    raio(i,j)=y(1)
    conv(i,j)=1d0-(y(1)/rg)**3d0
    sum0=sum0+conv(i,j)
    cae=cc(i,j)
20 continue
    x=x+1d0
    convt=sum0/ncam
    write(20,1200) x,convt,cae
10 continue

35 close(20)
1200 format(f6.1,1x,f8.6,1x,f8.6)

  pause
  end
*****

*   subrotina fn - calcula os termos da equação diferencial

subroutine fn (f,y,x,nd)

implicit double precision (a-h,o-z)
  save
  dimension f(nd),y(nd)

  common/fn1/ncam
  common/fn2/cae,dks,dprd,ord,dif
  common/fn3/rg,dm,q,ro,alf,rp,eps

  if(y(1).le.1d-38)then
    y(1)=1d-38
    f(1)=0d0
    return
  endif
  aa=6.*dm/74.09d-3/rg**3./ncam
  v=eps/(1d0-eps)/ncam/1200*dm
  dd=(1d0-alf)*(y(1)/rg)**3d0+alf

* regime RQ

```

```

*      f(1)=1/(bb*v+aa*y(1)**2.)*(bb*(rg-y(1))*(q-v/x)-q*cae)
* regime RQ ord dif 1
*      f(1)=1/(aa*y(1)**2.)*(-cae+(bb/x-cc/x*y(1))*(1/ord))
* regime Dif poros
*      f(1)=1/(aa*x*y(1)**2.)*(-x*cae+ee*(1.-3.*(y(1)/rg)**2.
*      >+2.*(y(1)/rg)**3.))
* versão simplificada
*      f(1)=1/(-aa*y(1)**2d0-2d0*v*ro/dprd/x*y(1))*
*      >(-q*(ro/dprd/x*rg**2d0*((alf-(((1d0-alf)*(y(1)
*      >/rg)**3d0+alf)**2d0)**(1./3d0))/(alf-1d0)-(y(1)/rg)**2d0)))
* regime rq+dif prod
*      f(1)=1/(-aa*y(1)**2d0-2d0*v*ro/dprd/x*y(1)+2d0*ro
*      >/dprd/x*v/rg*y(1)**2d0*((1d0-alf)*(y(1)/rg)**3d0+
*      >alf)**(-1d0/3d0)-ro/.5d0/dks/x*v)*(q*cae-(q-v/x)*(ro/.5d0
*      >/dks/x*(rg-y(1))+ro/dprd/x*rg**2d0*((alf-(((1d0-alf)*(y(1)
*      >/rg)**3d0+alf)**2d0)**(1./3d0))/(alf-1d0)-(y(1)/rg)**2d0)))
* regime dif poros+dif prod
*      f(1)=1/(aa*x*y(1)**2.)*(-x*cae+ee*(1.-3.*(y(1)/rg)**2.
*      >+2.*(y(1)/rg)**3.))+dd*(1/(alf-1d0)*(alf-(((1d0-
*      >alf)*(y(1)/rg)**3.+alf)**2.))**(1./3.))-(y(1)/rg)**2.))

```

```

return

```

```

end

```

```

*****

```

A.VIII.5 – Programa MODLFY (Fortran 77)

*Programa MODLFY

*calcula os valores do modelo dos RPAs em cascata para y, leitura do eléctrodo

```
implicit double precision(a-h,o-z)
double precision kc
dimension texp(2500),yexp(2500)
common/bl1/sm,y0,qq,ds,cae
common/fn3/pesc,errint,neq,its,xcheck,errsiz
common/fn4/convt
common/fn5/nmp
common/fn6/fimopt,texp,yexp
common/fn7/isclh
common/fn8/cain
```

```
open(unit=14,file='h508.dat',status='old')
open(unit=16,file='modexp508.dat',status='old')
open(unit=17,file='mod508yct.res',status='unknown')
```

* reading required information from 'fobj.dat'

```
25 format(a)
read(16,25)
read(16,*)pesc,errint
read(16,25)
read(16,*)neq
read(16,25)
read(16,*)its,xcheck,errsiz
read(16,25)
read(16,*)sm,qq,cain,kc,qm
read(16,25)
read(16,*)ds
```

* leitura dos dados experimentais

```
read(14,*)nmp
do 5 i=1,nmp
  read(14,*)texp(i),yexp(i)
```

```
5 continue
sum=0.
y0=yexp(1)
call fobj(sum,cain)
f=sum
write(*,*) 'fobj='
write(*,*) f
pause
close (14)
close (16)
close (17)
```

end

* subrotina fobj - calcula o valor da função objectivo

```
subroutine fobj(fob,cain)
implicit double precision(a-h,o-z)
save
```

```
dimension y(10),err(10),texp(2500),yexp(2500)
dimension resid(2500),yy(10)
dimension raio(0:2500,20),cc(2500,0:10),conv(2500,10)
```

```

common/bl1/sm,y0,qq,ds,cae
common/fn3/pesc,errint,neq,its,xcheck,errsiz
common/fn4/convt
common/fn5/nmp
common/fn6/fimopt,texp,yexp
common/fn7/isclh

h=pesc/10.
if(h.gt.001) h=0.001
y(1)=yexp(1)
x=texp(1)
xt=0.
rg=1.5d-7

do 30 i=1,10
  raio(0,i)=1.5d-7
30 continue

*   Ciclo para integrar de 1 em 1 segundo
sum1=0.
resid(1)=0.

do 10 i=1,nmp-1
  ierr=0
  ho=texp(i+1)-texp(i)
  hmax=ho/10.
  hmin=hmax/500.
  cae=cain
  sum0=0d0
  cc(i,0)=cae
do 20 j=1,10
  yy(1)=raio(i-1,j)
  ierr=0
  ho=texp(i+1)-texp(i)
  hmax=ho/10.
  hmin=hmax/500.
  isclh=1
  call sflint (neq,errint,its,hmax,hmin,xcheck,
>  errsiz,ho,h,x,yy,ierr,ierr1,err)
  if(ierr.eq.1)then
*       fob=1.e38
*       write(*,*)'ierr na isclh1',i,j
*       return
  pause
endif
cc(i,j)=cc(i,j-1)-2d0*sm/74.09d-3/rg**3d0/qq/10d0*
> (raio(i-1,j)**3d0-yy(1)**3d0)
if(cc(i,j).lt.0.)cc(i,j)=0d0
raio(i,j)=yy(1)
conv(i,j)=1d0-(yy(1)/rg)**3d0
sum0=sum0+conv(i,j)
cae=cc(i,j)
20 continue
  convt=sum0/10d0
  ierr=0
  ho=texp(i+1)-texp(i)
  hmax=ho/10.
  hmin=hmax/500.
  isclh=2
  call sflint (neq,errint,its,hmax,hmin,xcheck,
>  errsiz,ho,h,x,y,ierr,ierr1,err)
  if(ierr.eq.1)then
*       fob=1.e38
*       write(*,*)'ierr na isclh2',i
  pause

```

```

*          return
endif
    resid(i+1)=yexp(i+1)-y(1)
    x=texp(i+1)
    sum1=sum1+resid(i+1)*resid(i+1)
    write(17,*)x,convt,yexp(i+1),y(1)
10 continue
    fob=sum1
    return

end
*****
*      subrotina fn - calcula os termos da equação diferencial

subroutine fn (f,y,x,nd)
implicit double precision (a-h,o-z)
save

dimension f(nd),y(nd)
common/bl1/sm,y0,qq,ds,cae
common/fn4/convt
common/fn7/isclh
common/fn8/cain

rg=1.5d-7
rp=1.5d-5
ro=3.023d4
alf=2.37d0
dks=1d0
tau=9.7d0
if(y(1).le.1d-38)then
    y(1)=1d-38
    f(1)=0d0
    return
endif
if(isclh.eq.1) then
    aa=6.*sm/74.09d-3/rg**3./qq/10d0
    bb=ro*rg/.5d0/dks
    cc=ro/.5d0/dks
    dd=ro*rg**2./ds
*      ee=ro*rp**3.*0.6/9./dif/rg
* regime RQ
*      f(1)=1/(aa*x*y(1)**2.)*(-x*cae+bb-cc*y(1))
* regime RQ ord dif 1
*      f(1)=1/(aa*y(1)**2.)*(-cae+(bb/x-cc/x*y(1))**(1/ord))
* regime Dif poros
*      f(1)=1/(aa*x*y(1)**2.)*(-x*cae+ee*(1.-3.*(y(1)/rg)**2.
*      >+2.*(y(1)/rg)**3.))
* regime rq+dif prod
*      f(1)=1/(aa*x*y(1)**2.)*(-x*cae+bb-cc*y(1)+dd*(1/(alf-1d0)*
*      >(alf-(((1d0-alf)*(y(1)/rg)**3.+alf)**2.))**(1./3.))-(y(1)/rg)**2.))
* regime dif poros+dif prod
*      f(1)=1/(aa*x*y(1)**2.)*(-x*cae+ee*(1.-3.*(y(1)/rg)**2.
*      >+2.*(y(1)/rg)**3.))+dd*(1/(alf-1d0)*(alf-
*      >(((1d0-alf)*(y(1)/rg)**3.+alf)**2.))**(1./3.))-(y(1)/rg)**2.))
*      else if(isclh.eq.2) then
*          f(1)=1./tau*(y0+qq*cain*x-convt*2.*sm/74.09d-3-y(1))
*      endif
return

end
*****

```

A.VIII.6 – Programa CRSSMOD1 (Fortran 77)

```

*****
* Programa CRSSMOD1
* Programa para calcular os valores da concentração de gás à saída do CR
* em estado estacionário através do modelo RPA para o gás e cascata de
* RPAs para o sólido

      implicit double precision (a-h,o-z)
      dimension dnb(1000)

* parâmetros do modelo
      tr=0.04
      dks=20.84
      ab=666.8
      n=50
      read (*,*) cae
      read (*,*) qnbent
      eta=.05
      cas=.5*cae
      q=3.44d-4

* ciclo para calcular a concentração do sólido à saída de cada RPA
      15 dnbent=qnbent*tr/n
      bcap=0.
      ccap=0.
      cpas=0.
      sumb=0.
      do 10 i=1,n
         dnb(i)=dnbent*n/tr/(n/tr+0.5*dks*ab*cas)
         bcap=bcap+eta*dnb(i)
         if (i.eq.1.) then
            ccap=eta*(dnbent-dnb(i))
*            write(*,*)ccap
            cpas=(1.-eta)*(dnbent-dnb(i))
*            write(*,*)cpas
         else
            ccap=ccap+eta*(dnbent-dnb(i))+eta*cpas
            cpas=(1.-eta)*(cpas+dnbent-dnb(i))
         end if
         dnbent=(1.-eta)*dnb(i)
         sumb=sumb+dnb(i)
      10 continue

      cas2=q*cae/(q+ab*sumb*dks)
      erro=(cas-cas2)/cas
      if (abs(erro).ge.(0.005)) then
         cas=cas2
         goto 15
      else
         goto 20
      end if
20   dme=qnbent*tr/n*74
      dmng=(ccap+cpas)*73
      erro2=(0.92*(dme+dmng)-ccap*147-bcap*74)/
> (.92*(dme+dmng))
      if (abs(erro2).ge.(0.0005)) then
         eta=eta+erro2*.1
         goto 15
      else
         goto 25
      endif
25   conva=1.-cas/cae
      convb=ccap/0.92/qnbent/tr*n

```

```
*saída de resultados para o ecrã
  write(*,*) eta
  write(*,*) convb,conva
  pause
end
*****
```

A.VIII.7 – Programa CRSSMOD2 (Fortran 77)

```

*****
*Programa CRSSMOD2
* Programa para calcular os valores da concentração de gás à saída do CR
* em estado estacionário através do modelo cascata de RPAs para o sólido
* e para o gás

implicit double precision (a-h,o-z)
dimension caum(1000),cadois(1000),ca(1000)
dimension dnb(1000)

* parâmetros do modelo
tr=0.04
dks=16.3
ab=666.8
n=50
eta=.05
*parâmetros da experiência
cae=1d-2
* qnbent=4d-6
q=3.44d-4
b=q
d=n/tr
e=0.5*ab*dks
*ciclo para calcular a concentração do gás e do sólido à saída de cada RPA
5 cant=cae
dnbent=qnbent*tr/n
bcap=0.
ccap=0.
cpas=0.
do 10 i=1,n
a=q*cant
c=ab*dnbent*n/tr*dks
caum(i)=(-c-b*d+a*e+((c+b*d-e*a)**2.+4.*b*e*a*d)**
> (1./2.))/(2.*b*e)
cadois(i)=(-c-b*d+a*e-((c+b*d-e*a)**2.+4.*b*e*a*d)**
> (1./2.))/(2.*b*e)
if ((caum(i).lt.0.).and.(cadois(i).gt.0.)) then
ca(i)=cadois(i)
else if ((cadois(i).lt.0.).and.(caum(i).gt.0.)) then
ca(i)=caum(i)
else if ((caum(i).le.cant).and.(cadois(i).gt.cant)) then
ca(i)=caum(i)
else if ((caum(i).gt.cant).and.(cadois(i).le.cant)) then
ca(i)=cadois(i)
end if
dnb(i)=dnbent*n/tr/(n/tr+0.5*dks*ab*ca(i))
bcap=bcap+eta*dnb(i)
if (i.eq.1.) then
ccap=eta*(dnbent-dnb(i))
cpas=(1.-eta)*(dnbent-dnb(i))
else
ccap=ccap+eta*(dnbent-dnb(i))+eta*cpas
cpas=(1.-eta)*(cpas+dnbent-dnb(i))
end if
cant=ca(i)
dnbent=(1.-eta)*dnb(i)
10 continue
dme=qnbent*tr/n*74
dmg=(ccap+cpas)*73

```

```
erro=(0.92*(dme+dmg)-ccap*147-bcap*74)/
> (.92*(dme+dmg))
  if (abs(erro).ge.(0.0005)) then
    eta=eta+erro*.1
    goto 5
  else
    goto 15
  endif
15 convb=ccap/0.92/qnbent/tr*n
   conva=1.-ca(n)/cae
*saída de resultados para o ecrã
  write(*,*) eta
*   write(*,*) ca(n),dnb(n)
*   write(*,*) bcap,ccap
  write(*,*) conva,convb
  pause
end
*****
```





FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000048803