

Maria Nazaré C. Marques Pinheiro

Desabsorção sob Vácuo
em Borbulhadores

DEQ
FEUP
1994

DESABSORÇÃO SOB VÁCUO
EM BORBULHADORES

Maria Nazaré Coelho Marques Pinheiro

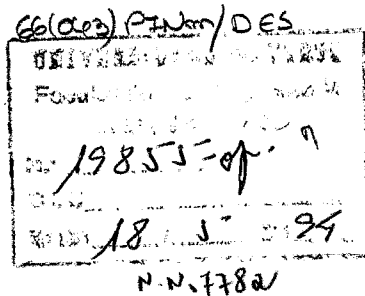


DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

1994

DESABSORÇÃO SOB VÁCUO EM BORBULHADORES

Maria Nazaré Coelho Marques Pinheiro



TESE DE DOUTORAMENTO APRESENTADA À
FACULDADE DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE DO PORTO

093 D
P 721 d

Publicação subsidiada pela
JUNTA NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

1994

DEG

FEUP

AGRADECIMENTOS

Ao concluir este trabalho gostaria de agradecer a todos os que directa ou indirectamente contribuíram para a sua realização.

Queria em particular manifestar o meu agradecimento aos analistas do laboratório de Controlo de Qualidade da ALCO S.A., e em especial à sua directora Eng^a Virgínia Moreira, pelo agradável acolhimento e ajuda constante durante os meses que aí passei; à PETROGAL pela cedência da mistura das *n* - parafinas usada nas experiências; à Prof. Palmira Ferreira pelas sugestões para as análises cromatográficas; ao Prof. Domingos Barbosa pelas discussões que se revelaram de grande utilidade; à linha de investigação "Engenharia Alimentar: Tecnologia e Processos Bioquímicos" pela utilização do equipamento de análise; ao Prof. Sebastião Feyo pela cedência da rotina de integração; a António Rijo pela competência e rapidez na construção das instalações experimentais.

Quero expressar o meu reconhecimento à Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica pela concessão da bolsa de estudo e pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Quero agradecer também aos elementos do grupo de investigação onde realizei este trabalho pelo apoio e amizade constantes ao longo destes anos, que se reflectiram, sem dúvida, na evolução do trabalho.

Aos meus familiares e amigos um agradecimento muito especial pelo apoio, compreensão e carinho demonstrados.

Quero expressar o meu maior reconhecimento ao Professor João Rui Guedes de Carvalho, meu supervisor, que contribuiu fundamentalmente para a realização deste trabalho. As nossas discussões e as suas sugestões condicionaram o desenvolvimento deste estudo.

Sumário

A análise do processo de desabsorção de um soluto (composto volátil) dissolvido num líquido, por borbulhamento contínuo de um gás, quando este é conduzido sob vácuo, constituiu o objectivo principal deste trabalho. A sua apresentação foi dividida em duas partes.

Na primeira parte do trabalho estudou-se a desabsorção sob vácuo em colunas de borbulhamento livre. Iniciou-se o estudo com uma análise teórica detalhada do mecanismo de transferência de massa em tais processos e, para isso, foi desenvolvido um modelo teórico que descreve a operação de desabsorção, promovida pelo borbulhamento de um gás inerte puro, quando esta é conduzida sob vácuo, mas que também é aplicável a operações à pressão atmosférica.

Fizeram-se simulações de processos de desabsorção onde se modificaram, isoladamente, alguns parâmetros da operação, tais como: pressão, altura de líquido no borbulhador, caudal de gás inerte injectado no líquido, temperatura e propriedades do líquido. Os resultados obtidos das simulações permitiram estudar a influência daqueles parâmetros da operação, no mecanismo de transferência de massa.

Foram realizadas experiências com os sistemas *n* - parafinas / pentano e óleo de girassol / pentano, onde se fez borbulhar azoto puro, que tiveram como objectivo validar as conclusões retiradas do estudo teórico; para cada parâmetro da operação modificado, foram feitas experiências a três pressões absolutas diferentes (3, 10 e 10^3 mbar), medidas acima do líquido.

Na segunda parte deste trabalho foi feito o estudo da desabsorção sob vácuo em colunas com borbulhamento do gás orientado através de um tubo (ascensor). As implicações da mudança de regime de borbulhamento do gás (de bolhas para bolhas tubulares) durante a subida através do líquido e da hidrodinâmica do processo, na transferência do soluto, foram analisadas teoricamente através dos resultados obtidos de um modelo teórico desenvolvido para o efeito.

Fizeram-se ainda experiências de desabsorção do pentano dissolvido numa mistura de *n* - parafinas, por borbulhamento com azoto puro, em colunas com diferentes configurações e a diferentes pressões de operação (3, 10 e 10^3 mbar).

Duas conclusões importantes foram retiradas deste estudo, relativamente a processos conduzidos a uma pressão suficientemente baixa: (i) a eficiência do contacto gás - líquido é menor para as pressões mais reduzidas e (ii) o equilíbrio entre o gás de saída e o líquido nunca será atingido, qualquer que seja a altura de líquido na coluna de borbulhamento.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	1
2 DESABSORÇÃO SOB VÁCUO NUMA COLUNA DE BORBULHAMENTO	
2.1 Introdução	3
2.2 Aspectos gerais do processo	4
2.3 Paradoxo decorrente do uso de pressões reduzidas	6
2.4 Modelo teórico	9
2.5 Programa de simulação	15
2.6 Resultados previstos para o sistema <i>n</i> - parafinas / pentano	17
2.6.1 Influência da pressão de operação	22
2.6.2 Influência da altura total de líquido	27
2.6.3 Influência do caudal volumétrico de gás inerte à saída do líquido	30
2.6.4 Influência da temperatura de operação	31
2.7 Resultados previstos para o sistema óleo de girassol / pentano	33
2.8 Descrição experimental	38
2.9 Resultados experimentais e sua discussão	42
2.9.1 Sistema <i>n</i> - parafinas / pentano	43
2.9.2 Sistema óleo de girassol / pentano	48
2.10 Conclusões	50
3 DESABSORÇÃO SOB VÁCUO NUMA COLUNA COM BORBULHAMENTO ATRAVÉS DE UM TUBO CENTRAL	
3.1 Introdução	51
3.2 Aspectos gerais do processo	52
3.3 Modelo teórico	55
3.4 Descrição experimental	67
3.5 Interpretação dos resultados	69
3.6 Conclusões	76

APÊNDICES:**A.1 CORRECÇÃO AOS COEFICIENTES PELICULARES PARA BOLHAS EM CRESCIMENTO**

A.1.1	Introdução	80
A.1.2	Teoria	82
A.1.3	Resultados	94
A.1.4	Conclusões	96

A.2 DESABSORÇÃO SOB VÁCUO NUMA COLUNA DE BORBULHAMENTO COM INJECCÃO DE GÁS NA FORMA DE MICROBOLHAS

A.2.1	Introdução	98
A.2.2	Modelo teórico	99
A.2.3	Resultados	103
A.2.4	Conclusões	106

B.1 PROPRIEDADES FÍSICO - QUÍMICAS

B.1.1	Mistura das n - parafinas	108
B.1.2	Óleo de girassol	109
B.1.3	Pentano	110

B.2 MÉTODO DE CÁLCULO DA DIFUSIVIDADE DO SOLUTO NO LÍQUIDO E NO GÁS

111

B.3 FORMA DAS BOLHAS TUBULARES

114

NOMENCLATURA

116

REFERÊNCIAS

122

FIGURAS

126

1 INTRODUÇÃO

Durante largos anos as gorduras alimentares foram consideradas exclusivamente como uma fonte de energia ($3,76 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$). Actualmente, sabe-se que para além desta função energética, certos ácidos gordos desempenham um papel fundamental na constituição dos fosfolípidos que fazem parte da estrutura das membranas das células e dos seus núcleos, dos órgãos e dos tecidos nervosos, no controlo dos lípidos no sangue e ainda na produção da prostaglandina F.

O modo de vida actual e suas consequências conduziram ao crescimento contínuo do consumo de "fast foods" nos hábitos alimentares do ser humano, projectando assim os óleos alimentares para os níveis das gorduras mais consumidas.

No nosso país a maioria das unidades industriais de extracção e / ou refinação de óleos alimentares dedicam-se, quase exclusivamente, à produção de óleo de girassol, por ser o óleo alimentar de maior consumo.

As exigências do consumidor e o avanço do conhecimento no âmbito da engenharia genética levaram à manipulação das espécies vegetais de modo a que o óleo extraído das suas sementes possua uma composição em ácidos gordos mais adequada às necessidades do organismo humano. Foi o caso do aparecimento do óleo de colza 00 (baixo teor em ácido erúcido e glucosinatos) há aproximadamente quinze anos, e mais recentemente, do óleo de girassol com baixo teor em ácido linoléico.

Simultaneamente, tem-se verificado uma evolução tecnológica a nível da extracção do óleo das sementes e sua consequente refinação, aumentando a qualidade e estabilidade do óleo alimentar.

As etapas finais da refinação, a *descoracção* e a *desodorização*, têm uma importância primordial na qualidade final do óleo.

Na descoracção dos óleos alimentares, tal como o nome indica, pretende-se remover os pigmentos corados (essencialmente clorofilas e carotenos) por adsorção num granulado sólido (carvão activado e / ou terras activadas).

O óleo, depois de descorado, é submetido a um processo de desodorização. Nesta operação, onde se usam temperaturas elevadas (da ordem dos 493 K) e pressões reduzidas (da ordem dos 3 mbar), injecta-se vapor de água (ou azoto) no seio da massa líquida (isto é, o óleo), sendo os produtos

resultantes da oxidação do óleo e que são os responsáveis pelo seu cheiro e sabor desagradáveis, arrastados pela corrente gasosa.

O perigo que traduz a existência de oxigénio dissolvido nos óleos alimentares, nomeadamente a temperaturas elevadas, impulsionou a substituição do vapor de água pelo azoto na desodorização, devido à sua propriedade de gás inerte. A razão entre os caudais mássicos de azoto e de óleo a desodorizar diminui de 2 a 8 vezes comparativamente à razão correspondente para o vapor de água utilizado na desodorização tradicional. Com esta diminuição do gás de arrasto, verificam-se grandes economias de vapor nos ejectores utilizados para promover o vazio.

A diminuição dos custos de operação e a maior qualidade do óleo alimentar obtido, vêm conduzindo a uma crescente aceitação da desodorização com azoto na indústria dos óleos alimentares. Curiosamente é ainda escasso o número de estudos efectuados no sentido de elucidar certos fenómenos associados à transferência de massa em operações sob vácuo. O carácter simplista de algumas análises tradicionais (por exemplo, Mattil *et al.*, 1964, Cowan, 1976 e Loft, 1990), levariam a conclusões manifestamente absurdas (eficiências do processo superiores à unidade !!!), quando aplicadas a processos conduzidos sob vácuo elevado.

Com este trabalho pretende-se avançar no conhecimento e na compreensão de alguns aspectos subjacentes à operação de *desodorização* dos óleos alimentares, sendo de destacar a transferência de massa entre líquido e gás durante o borbulhamento.

A abordagem adoptada no estudo da transferência de massa em processos de desabsorção sob vácuo foi preponderantemente teórica, tendo sido, no entanto, possível articular a análise teórica detalhada com uma investigação experimental.

A unidade de pressão do Sistema Internacional é o N m^{-2} (Pa). Contudo, por razões históricas, é frequente a utilização do mbar ou do Torr, como unidades alternativas. Neste estudo optou-se pelo uso do mbar ($1 \text{ mbar} = 10^2 \text{ N m}^{-2}$), como unidade de pressão, por duas razões. A primeira, porque N m^{-2} e mbar estão relacionados por uma potência inteira de 10, e a segunda, porque para a gama de pressões utilizadas no trabalho, o valor correspondente em mbar situa-se entre a unidade e o milhar. Note-se ainda que 1 mbar é muito aproximadamente 0,01 m de coluna de água (c. a.). Uma alternativa razoável, mais conforme com o Sistema Internacional, seria possivelmente a utilização do kN m^{-2} .

2 DESABSORÇÃO SOB VÁCUO NUMA COLUNA DE BORBULHAMENTO

2.1 Introdução

Existem vários processos industriais realizados a pressões reduzidas, ou seja, sob vácuo e que envolvem transferência de massa. A desodorização dos óleos alimentares é um exemplo típico.

Com este trabalho pretende-se estudar o mecanismo de transferência de massa numa operação de desabsorção tal como esta é aplicada na desodorização dos óleos alimentares. Durante o processo de desodorização os compostos voláteis provenientes da oxidação do óleo (responsáveis por um sabor e cheiro desagradáveis) são removidos ao serem arrastados por uma corrente gasosa que é forçada a passar através do óleo, como referido no Capítulo 1. A operação de desodorização ocorre (normalmente) numa coluna vertical, sob vácuo, com 3-4 pratos de borbulhamento com dispositivos de injeção do gás de arrasto que asseguram a sua dispersão no óleo; as pressões usadas num processo típico de desodorização são da ordem dos 3 mbar. Tradicionalmente usa-se vapor de água sobreaquecido como gás de arrasto mas, nos últimos anos, tem-se verificado uma tendência para o uso de azoto devido às suas propriedades de gás inerte.

No intuito de contornar a complexidade (adiante detalhada) do sistema solvente / soluto usado na desodorização dos óleos alimentares, optou-se por seleccionar um sistema mais simples para ser usado neste estudo.

Os óleos alimentares são constituídos maioritariamente (mais de 80 %) por triglicérides. A hidrólise destes compostos constitui a fonte principal dos ácidos gordos insaturados livres existentes no óleo, que por um mecanismo complexo, que se julga envolver uma reacção radicalar (autocatalítica) com o oxigénio, formam como produtos primários da oxidação, os hidroperóxidos. Estes produtos, por sua vez, se receberem energia suficiente (calor ou luz, principalmente radiações UV) ou se estiverem na presença de catalisadores metálicos, podem evoluir por diversos processos (nomeadamente, de oxidação, desidratação, polimerização e cissão), originando um número elevado de produtos que são designados por produtos secundários da oxidação. Estes pertencem a diversas famílias químicas e são classificados segundo a sua volatilidade.

A fracção volátil, que interessa considerar, é formada por um grande número de compostos com limites de detecção olfactiva diversos; a concentração destes compostos no óleo é muito baixa (ao

nível dos ppm e mesmo dos ppb), dependendo o seu valor do estado de degradação em que o óleo se encontra.

Tendo em conta esta complexidade do "sistema real", optou-se por realizar grande parte do estudo de transferência de massa recorrendo a "misturas modelo", que seriam de mais fácil caracterização. Essas "misturas modelo" eram obtidas por adição de uma pequena quantidade de soluto, que simulava os voláteis, a uma base, dita não volátil, de n - parafinas (C_{10} - C_{13}), cuja composição detalhada é descrita no Apêndice B.1. O pentano foi o soluto escolhido para simular os voláteis por ser o composto (volátil) que se encontra em maior quantidade na fracção volátil proveniente da decomposição térmica dos hidroperóxidos mais abundantes no óleo de girassol. Conseguiram-se assim evitar problemas como a falta de dados termodinâmicos, por um lado, e por outro, a variabilidade incontrolada da composição das amostras de óleo, no seio do qual há a possibilidade de existirem processos de oxidação em curso.

Não se deixou, contudo, de fazer um breve estudo com óleo de girassol, já que as grandezas da viscosidade e da massa molecular média deste são significativamente superiores às correspondentes da mistura das n - parafinas (ver Apêndice B.1), o que contribui para alterações no processo de transferência do soluto entre o líquido e o gás. Na secção 2.7 é discutida em detalhe a influência daquelas propriedades da mistura líquida no processo de transferência do soluto sendo, mais tarde, confirmada experimentalmente na secção 2.9.2.

Na secção seguinte é apresentada uma descrição do processo de desabsorção sob vácuo, sendo dado relevo a certos fenómenos físicos importantes. Desta análise é possível prever uma situação curiosa que será descrita na secção 2.3.

Apresentar-se-á ainda neste capítulo o desenvolvimento de um modelo teórico para descrever a desabsorção, conduzida sob vácuo, de um soluto dissolvido num líquido em que se faz borbulhar um gás inerte puro; o modelo desenvolvido é também aplicável a operações conduzidas à pressão atmosférica.

Este capítulo terminará com a descrição do trabalho experimental realizado com o objectivo de validar as previsões teóricas feitas através do modelo desenvolvido.

2.2 Aspectos gerais do processo

No processamento contínuo de uma corrente gasosa (ideal), o caudal volumétrico varia na proporção inversa da pressão absoluta, se a temperatura for constante. Em consequência, se a queda de pressão (em determinada região de um equipamento ou processo) for significativa em comparação com a pressão absoluta, a variação do caudal volumétrico também o será. Assim, em processos conduzidos sob vácuo, são normalmente observadas variações significativas do caudal volumétrico de gás ao

longo da instalação (ou equipamento). Um exemplo desta situação é observado na desabsorção por borbulhamento sob vácuo, conforme se explica a seguir.

Considere-se o desabsorvedor representado esquematicamente na figura 2.1.

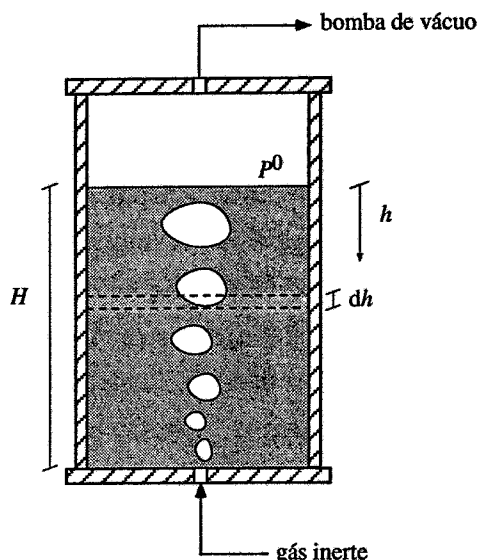


Figura 2.1 Esquema de um desabsorvedor laboratorial a operar sob vácuo.

O líquido contido na coluna, onde se mantém uma pressão reduzida, é atravessado por uma corrente de um gás inerte. Este é injectado continuamente através de um orifício localizado na base do borbulhador e as bolhas aí formadas sofrem uma expansão ao subirem através do líquido; isto acontece desde que a variação de pressão $\Delta P = \rho g H$ (em que ρ é a densidade do líquido, g é a aceleração da gravidade e H é a altura total de líquido na coluna), entre a base da coluna e a superfície livre do líquido seja significativa em comparação com a pressão absoluta, P^0 , sobre o líquido.

Admitindo para o líquido contido no desabsorvedor uma densidade igual a 10^3 kg m^{-3} (valor típico e próximo do verificado para o óleo) e sendo a altura correspondente na coluna de 0,2 m (valor usual para a altura de óleo num prato de borbulhamento do desodorizador), se a pressão de operação (P^0) for de 3 mbar, então a pressão na base da coluna será de 22,6 mbar. Assim, uma bolha durante o trajecto de subida através do líquido é sujeita a uma diminuição da pressão correspondente a 87 % do seu valor na base da coluna, o que, sendo o gás considerado como ideal, acarreta uma expansão da bolha para aproximadamente 7,5 vezes o seu volume inicial; este efeito está bem ilustrado nas fotografias da figura 2.2.

Se a bomba de vácuo for desligada e o desabsorvedor aberto para a atmosfera, a pressão sobre o líquido será agora a atmosférica. Neste caso, a diminuição relativa da pressão a que uma bolha fica

sujeita durante a subida é de 1,9 %, o que é normalmente desprezado, sendo portanto a correspondente expansão da bolha também ignorada.

Em seguida, ver-se-á como a expansão das bolhas nas operações conduzidas sob vácuo pode ter implicações importantes no processo de transferência de massa.

Para isso, suponha-se que o líquido no desabsorvedor contém uma pequena quantidade de um soluto volátil dissolvido e seja p a pressão parcial de soluto no interior de uma bolha. O valor de p aumentará rapidamente desde $p = 0$, se o gás inerte for puro, quando a bolha se começa a afastar do local da sua formação. Este aumento de p deve-se à transferência do soluto do líquido para o gás como resposta à força directriz ($p^* - p$), em que p^* é a pressão parcial de soluto que (no gás) estaria em equilíbrio com o líquido através do qual sobe. Na ausência de outros factores, o valor de p aproximar-se-ia gradualmente do de p^* ao longo da subida da bolha. Contudo, com a aproximação da superfície livre do líquido, a bolha sofre uma expansão gradual (e rápida) em consequência da diminuição da pressão hidrostática, que se torna bastante significativa relativamente à pressão absoluta do gás, o que acarreta uma diminuição no valor de p , pois $p = yP$; y representa a fracção molar do soluto na bolha e P a pressão absoluta do gás. Consta-se então, que se por um lado há uma tendência para o aumento de p devido à transferência do soluto para o gás, há por outro lado uma tendência para o abaixamento de p devido à expansão da bolha. Para colunas sujeitas a uma pressão muito baixa este segundo factor torna-se claramente dominante à medida que a bolha se aproxima da superfície livre do líquido, sendo responsável por um aumento na força directriz, ($p^* - p$); a evolução da pressão parcial de soluto na bolha está representada na figura 2.6.

Da análise qualitativa do processo de transferência do soluto, do líquido para o gás, conclui-se que, no intuito de promover a desabsorção, não é necessariamente vantajoso aumentar a altura de líquido na coluna para além de um certo valor, já que, mesmo que o equilíbrio entre o gás e o líquido seja atingido algures durante a subida através do líquido, será de novo "desfeito" com a aproximação da superfície livre.

O fenómeno descrito é característico da desabsorção em borbulhadores sob vácuo, pois para operações realizadas à pressão atmosférica, como já foi referido, a expansão do gás durante a subida através do líquido é pouco significativa.

2.3 Paradoxo decorrente do uso de pressões reduzidas

Da descrição dos fenómenos físicos mais importantes que ocorrem na desabsorção sob vácuo, realizada na secção anterior, conclui-se que estes processos obrigam a abordagens particulares do mecanismo de transferência de massa. Em tais processos verificam-se situações bastante curiosas, chegando mesmo, algumas delas, a dar origem a paradoxos. Com um propósito elucidativo, considere-se a situação seguinte.

Uma coluna de borbulhamento como a esquematizada na figura 2.1, contém um líquido com um soluto dissolvido, no seio do qual é injectado um gás inerte (insolúvel no líquido) com uma dada concentração do soluto a remover do líquido. A passagem das bolhas continuamente formadas no orifício, através do líquido, é suficiente para uniformizar (em qualquer instante) a concentração de soluto no líquido ao longo do borbulhador; esta pode, no entanto, variar com o tempo.

Quando a concentração de soluto no gás ao entrar no borbulhador está em equilíbrio com o líquido, ou seja, quando a pressão parcial de soluto nas bolhas à entrada, p_e , é igual a p^* , observe-se o que se passa no que respeita ao processo de transferência de massa, quando:

i) a pressão de operação é a atmosférica

Neste caso $P_e \approx P^0$, em que P_e é a pressão na base da coluna (isto é, a pressão à qual as bolhas são injectadas no líquido).

A fracção molar de soluto nas bolhas ao serem injectadas na coluna, y_e , é igual a p_e / P_e , ou seja, é igual a p^* / P_e . Como as bolhas ao entrarem no borbulhador já estão "saturadas" em soluto, o número de moles de soluto numa bolha é mantido constante durante a sua ascensão através do líquido, e como o gás inerte é insolúvel no líquido, então a fracção molar de soluto nas bolhas à saída do líquido, y_s , é igual a y_e . Tendo em conta que $y_s = p_s / P^0$, em que p_s é a pressão parcial de soluto nas bolhas ao atingirem a superfície livre do líquido (e $P_e \approx P^0$) conclui-se que $p_s = p^* = p_e$, o que traduz o tão conhecido resultado de que não existe transferência de soluto quando a concentração deste, no líquido, está em equilíbrio com a do gás que nele é injectado. A concentração de soluto no líquido, C , manter-se-á então constante ao longo do tempo; o valor de C corresponde à concentração de estado estacionário.

ii) a pressão de operação é reduzida (operação sob vácuo)

Para valores de P^0 suficientemente baixos tem-se $P_e \gg P^0$. Tal como foi exposto em i), para uma bolha injectada na coluna $y_e = p^* / P_e$, e portanto, no momento da injeção não existe transferência de soluto. Porém, quando as bolhas se afastam do local de formação ficam sujeitas a uma pressão absoluta, $P = P^0 + \rho g h$ (em que h é a coordenada que mede a profundidade do líquido), sucessivamente mais pequena devido à diminuição da pressão hidrostática. Quando esta variação se torna significativa relativamente à pressão absoluta do gás, $p (= y P)$ começa a afastar-se do valor de p^* originando uma força directriz ($p^* - p$) que induz a captação de soluto do líquido. Observar-se-á então um processo de desabsorção num sistema em que inicialmente a concentração de soluto no líquido (C) está em equilíbrio com a do gás que nele é injectado, daí resultando uma diminuição em C , e conseqüentemente, um valor menor de p^* . Assim, em instantes posteriores, p_e é superior a p^* e, para uma bolha formada no orifício, o valor de p diminui, desde $p = p_e$, à medida que esta

começa a afastar-se do local de formação. Isto é o resultado da transferência do soluto, do gás para o líquido, em resposta à força directriz ($p^* - p$), agora negativa. Com a aproximação da superfície livre p diminui significativamente devido à expansão das bolhas e para uma dada altura no líquido torna-se menor que p^* , afastando-se posteriormente deste valor, o que promove a transferência de soluto agora do líquido para o gás; na figura 2.3 está representada a evolução da pressão parcial de soluto no gás durante o processo de subida através do líquido na coluna, para um valor de p_e maior que p^* . Nestas condições, obtém-se simultaneamente um processo de absorção (na secção inferior da coluna) e de desabsorção (na secção superior da coluna) no borbulhador.

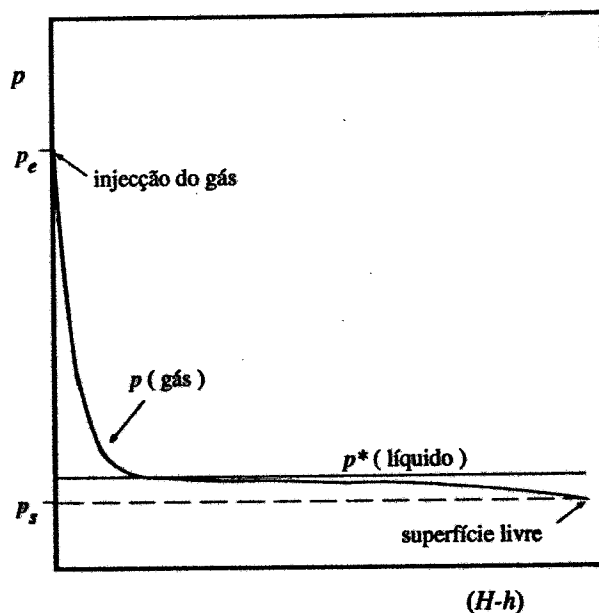


Figura 2.3 Evolução de p durante a subida do gás através do líquido numa coluna sob vácuo, para $p_e > p^*$.

A concentração de estado estacionário no líquido será então atingida quando a quantidade de soluto perdida pelas bolhas na secção inferior da coluna (próxima do local de injecção do gás) igualar a quantidade de soluto captado pelas bolhas na secção superior da coluna. Este comportamento está bem ilustrado na figura 2.4, onde está representado o caudal molar de soluto na corrente gasosa ao longo da subida através do líquido, quando o valor de C é o de estado estacionário.

Conclui-se, então, que em operações sob vácuo com borbulhamento contínuo de um gás com uma concentração em soluto igual a p_e , através de um líquido, a concentração C irá evoluir de forma a atingir-se um valor de estado estacionário tal, que o valor de p que o equilibra será menor que p_e e maior que p_s .

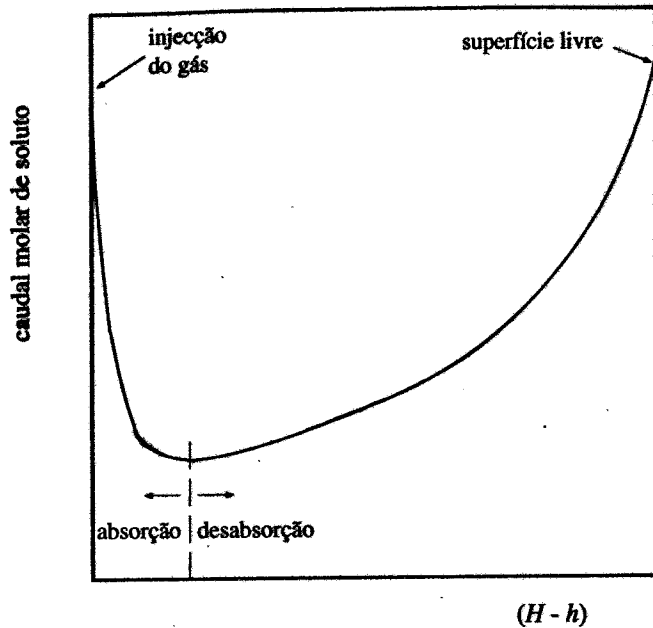


Figura 2.4 Evolução do caudal molar de soluto na corrente gasosa durante o processo de subida do gás através do líquido numa coluna sob vácuo, para as condições de estado estacionário.

2.4 Modelo teórico

Considere-se que o processo de desabsorção em estudo ocorre numa coluna como a representada esquematicamente na figura 2.1.

O líquido na coluna contém inicialmente uma pequena percentagem de um soluto dissolvido e injecta-se continuamente um gás inerte, puro, através de um orifício localizado no centro da base do borbulhador. O gás do borbulhador é continuamente aspirado por uma bomba de vácuo de modo a manter-se constante a pressão absoluta sobre o líquido.

O modelo teórico a seguir desenvolvido traduz de uma forma idealizada o processo de desabsorção no borbulhador e assenta nas seguintes hipóteses simplificativas:

- o gás inerte é insolúvel no líquido,
- o líquido está perfeitamente misturado ao longo da altura total H , devido à agitação induzida pela passagem das bolhas,
- a lei de Henry traduz a relação entre a pressão parcial de soluto nas bolhas (p) e a correspondente concentração no líquido (C), no equilíbrio,
- as bolhas formadas no orifício são todas esféricas e iguais em tamanho,

- o volume das bolhas em ascensão através do líquido pode ser calculado por aplicação da lei dos gases perfeitos, a temperatura constante,
- a velocidade de subida e o coeficiente de transferência de massa para uma bolha são considerados iguais aos observados para bolhas isoladas,
- não se considera que haja coalescência entre bolhas,
- despreza-se qualquer efeito de intensificação da transferência de massa junto ao orifício, onde as bolhas são formadas, e à superfície livre do líquido, onde ocorre a rebentação das bolhas (Guedes de Carvalho *et al.*, 1986).

Para quantificar o processo de transferência de massa é conveniente efectuar um balanço material ao soluto sobre uma altura infinitesimal de coluna de líquido, dh ; para qualquer instante, pode escrever-se

$$d\left(\frac{pv}{\mathcal{R}T}\right) = K_G dA (p^* - p) \quad , \quad (2.1)$$

onde v é o caudal volumétrico de gás à profundidade h , \mathcal{R} é a constante dos gases perfeitos, T é a temperatura, K_G é o coeficiente global de transferência de massa e dA é a área interfacial na altura dh .

Tem interesse para o desenvolvimento que se segue relacionar o caudal volumétrico v com o volume das bolhas V e a correspondente frequência de passagem f , para cada profundidade h .

Se as bolhas forem formadas no orifício de injeção a uma frequência f , e se for desprezada a coalescência entre bolhas, conclui-se que para uma qualquer profundidade, h , o líquido é atravessado por uma sucessão de bolhas a uma frequência igual a f . Como V é o volume das bolhas que atravessam o líquido à profundidade h , será $v = fV$; por substituição desta expressão na equação (2.1) obtém-se,

$$\frac{f}{\mathcal{R}T} (p dV + V dp) = K_G dA (p^* - p) \quad (2.2)$$

já que f é independente de h .

Representando por n_s e n_i , respectivamente, o número de moles de soluto e de gás inerte numa bolha à pressão P e à temperatura T , sabe-se que, da lei dos gases perfeitos,

$$V = (n_s + n_i) \frac{\mathcal{R}T}{P} \quad (2.3)$$

Uma vez que,

$$n_s = \frac{pV}{\mathcal{R}T} \quad (2.4)$$

a equação (2.3) pode ser escrita na forma,

$$V = n_i \frac{\mathcal{R}T}{(P - p)} \quad (2.5)$$

Notando que V , P e p variam com h , a equação anterior pode ser diferenciada, obtendo-se,

$$dV = \frac{n_i \mathcal{R}T}{(P - p)^2} (dp - dP) \quad (2.6)$$

e da combinação das equações (2.2), (2.5) e (2.6), fazendo $P = P^0 + \rho g h$ e atendendo a que $dP = \rho g dh$, resulta

$$\left\{ \frac{f n_i}{(P^0 + \rho g h - p)^2} p + \frac{f n_i}{(P^0 + \rho g h - p)} \right\} dp - \frac{f n_i \rho g}{(P^0 + \rho g h - p)^2} p dh = K_G dA (p^* - p) \quad (2.7)$$

No intuito de exprimir dA em função das características do borbulhamento, importa calcular o número de bolhas existente na altura dh de coluna. O tempo que uma bolha demora a percorrer essa altura é $-(dh/u)$, em que u é a velocidade local de subida da bolha. Se um plano horizontal é atravessado por bolhas à frequência f , então, enquanto uma bolha vai de $h + dh$ a h , o plano em $h + dh$ é atravessado por um número N de bolhas, com

$$N = -f \frac{dh}{u} \quad (2.8)$$

e portanto,

$$dA = -S f \frac{dh}{u} \quad (2.9)$$

onde S é a área superficial de uma bolha entre as cotas $h + dh$ e h .

Como primeira aproximação a velocidade de subida de uma bolha pode ser prevista pela fórmula de Davies e Taylor,

$$u = 0,71 \sqrt{g d} \quad (2.10)$$

em que d representa o diâmetro equivalente da mesma; o diâmetro equivalente de uma bolha é definido como o diâmetro de uma esfera com volume igual ao da bolha, ou seja, $d = (6V/\pi)^{1/3}$.

Adiante (na secção 2.6) discutir-se-á em mais pormenor a aplicabilidade da equação (2.10).

Substituindo a equação (2.10) em (2.9) e tomando $S = \pi d^2$, com $d = (6V/\pi)^{1/3}$ e em que V é dado pela equação (2.5), obtém-se,

$$dA = -f \frac{\sqrt{\pi}}{0,71 \sqrt{g}} \sqrt{\frac{6 n_i \mathcal{R} T}{(P^0 + \rho g h - p)}} dh \quad (2.11)$$

Como é sabido (Sherwood *et al.*, 1975 e Kay e Nedderman, 1985, por exemplo), o coeficiente global de transferência de massa K_G pode ser relacionado com os coeficientes individuais ou peliculares através de

$$\frac{1}{K_G} = \frac{\mathcal{R} T}{k_G} + \frac{He}{k_L} \quad (2.12)$$

onde k_G e k_L são os coeficientes individuais de transferência de massa, respectivamente, do lado do gás e do lado do líquido e

$$He = \frac{p}{C} \quad (2.13)$$

em que p e C representam as concentrações do soluto, respectivamente, no gás e no líquido, no equilíbrio.

Há diversas correlações publicadas para a determinação de k_G e k_L para bolhas em ascensão em líquidos. Contudo, dadas as simplificações já introduzidas no desenvolvimento do modelo teórico, é suficiente a utilização da teoria da penetração proposta por Higbie, segundo a qual

$$k_G = \sqrt{\frac{4 D_G}{\pi t_c}} \quad (2.14)$$

e

$$k_L = \sqrt{\frac{4 D_L}{\pi t_c}} \quad (2.15)$$

onde D_G e D_L são as difusividades do soluto no gás e no líquido, respectivamente, e

$$t_c = \frac{d}{u} \quad (2.16)$$

é o tempo de contacto entre elementos de gás e líquido que se deslocam na periferia de uma bolha esférica (ver Bird, 1960).

Na secção 2.6 referir-se-á a introdução de uma correcção nos coeficientes de transferência, resultante do facto das bolhas expandirem enquanto sobem. Contudo, dado o pequeno valor dessa correcção, ela é ignorada no desenvolvimento seguinte.

Por combinação das equações (2.10), (2.16), (2.14), (2.15) e (2.12) é possível obter a relação

$$K_G = 1,685 \pi^{-5/12} g^{1/4} \frac{\sqrt{D_G D_L}}{\mathcal{R}T \sqrt{D_L + He} \sqrt{D_G}} \left[\frac{P^0 + \rho g h - p}{6 n_i \mathcal{R}T} \right]^{1/12} \quad (2.17)$$

e por substituição desta na equação (2.7), conjuntamente com a relação para dA , expressa na equação (2.11), obtém-se finalmente

$$dp = \frac{1}{P^0 + \rho g h} \left\{ \rho g p - 2,373 \pi^{1/12} g^{-1/4} \frac{\sqrt{D_G D_L}}{\mathcal{R}T \sqrt{D_L + He} \sqrt{D_G}} \right. \\ \left. \frac{(6 n_i \mathcal{R}T)^{5/12}}{n_i} (P^0 + \rho g h - p)^{19/12} (p^* - p) \right\} dh \quad (2.18)$$

A integração da equação anterior, para um dado valor de p^* , permite obter a variação de p com h . Para o caso particular em que a integração é realizada desde a base da coluna ($h = H$) até à superfície livre do líquido ($h = 0$), é possível determinar a pressão parcial do soluto na corrente gasosa à saída do líquido, p_s .

É de notar que a integração da equação (2.18) faz-se para valores fixos de p^* , mas que este valor é independente de h , pois admite-se que o líquido está bem misturado devido à passagem das bolhas.

O valor de D_L é uma constante no processo de integração mas, o valor de D_G varia com h , já que este é inversamente proporcional à pressão absoluta do gás; durante o processo de integração da equação (2.18) usou-se o valor adequado de D_G para cada h . O método de cálculo de D_L e D_G são indicados no Apêndice B.2.

Uma boa estimativa para He pode ser obtida através da lei de Raoult, desde que a mistura solvente / soluto seja bastante diluída, donde

$$He = \gamma P^v \frac{M}{\rho} \quad (2.19)$$

em que γ representa o coeficiente de actividade do soluto na mistura, P^v é a pressão de vapor do soluto e M é a massa molecular média da mistura líquida, que para soluções muito diluídas corresponde à massa molecular média do solvente.

O cálculo de P^v para o pentano (que é o soluto neste estudo) foi feito através da equação de Antoine, cujas constantes se encontram descritas em apêndice (ver Apêndice B.1).

No processo de integração n_i é uma constante, já que o gás é inerte e se admite que não há coalescência entre bolhas. O valor de n_i pode ser estimado a partir da teoria de Davidson e Schüler (1960) para formação de bolhas em orifícios submersos. De acordo com estes autores o volume das bolhas formadas continuamente no orifício, V_{or} , para líquidos pouco viscosos, é dada por

$$V_{or} = 1,378 \frac{v_{i,or}^{6/5}}{g^{3/5}} \quad (2.20)$$

em que $v_{i,or}$ é o caudal volumétrico de gás inerte injectado através do orifício.

Considerando esta relação e lembrando que o gás injectado através do orifício é puro, é possível escrever

$$n_i = \frac{(P^0 + \rho g H) V_{or}}{\mathcal{R}T} = 1,378 \frac{(P^0 + \rho g H)}{\mathcal{R}T} \frac{v_{i,or}^{6/5}}{g^{3/5}} \quad (2.21)$$

Num processo de desabsorção onde se usa um sistema solvente / soluto sob condições de operação bem definidas, todos os parâmetros da equação (2.18) podem ser calculados através das relações descritas, sendo possível então obter a função $p(h)$ (ou $p(H-h)$), por integração daquela equação para um dado valor de p^* ; em particular, pode calcular-se o valor da pressão parcial de soluto no gás à saída do líquido (p_s), isto é, para $h = 0$.

O conhecimento de p_s é de grande importância, pois permite determinar a eficiência (α) do contacto entre o gás e o líquido, definida neste caso por

$$\alpha = \frac{p_s}{p^*} \quad (2.22)$$

A eficiência do contacto é um parâmetro importante pois mede o afastamento em relação ao equilíbrio com o líquido, da corrente gasosa que sai do borbulhador.

Se a técnica experimental adoptada permitisse a determinação directa de valores de p_s , para condições específicas de operação, o modelo teórico poderia ser testado por simples comparação dos valores calculados (de p_s) com os obtidos experimentalmente.

Não foi essa a via adoptada, por se dispôr apenas de meios analíticos para determinação da concentração de soluto no líquido. Optou-se, então, por testar o modelo teórico seguindo a variação no tempo, t , da concentração do soluto dissolvido no líquido.

Um balanço ao soluto no líquido permite escrever

$$\frac{v_s p_s}{\mathcal{R}T} = - V_l \frac{dC}{dt} \quad (2.23)$$

onde v_s representa o caudal volumétrico de gás à saída do líquido e V_l representa o volume de líquido no desabsorvedor. Ora,

$$\frac{v_s p_s}{\mathcal{R}T} = f n_i \frac{p_s}{P^0 - p_s} \quad (2.24)$$

já que $f n_i$ é o caudal molar de inertes e $p_s / (P^0 - p_s)$ é a razão entre as fracções molares de soluto e inertes, à saída do borbulhador.

Pode então escrever-se

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{f n_i}{V_l} \frac{p_s}{P^0 - p_s} \quad (2.25)$$

e a integração conjugada das equações (2.18) e (2.25), tendo em atenção a relação entre p^* e C (equação (2.13)), permite calcular a evolução (teórica) de C com t .

No processo de integração da equação (2.25) f é uma constante e o seu valor pode ser estimado através de $f = v_{i,or} / V_{or}$, com V_{or} dado pela equação (2.20).

2.5 Programa de simulação

Foi desenvolvido um programa de simulação, SIMPENT, em FORTRAN 77, que permite avaliar a função $C(t)$ numa operação de desabsorção do pentano dissolvido numa mistura líquida (mistura das n - parafinas ou óleo de girassol descorado), por borbulhamento com azoto puro, sob condições de

operação definidas. O programa de simulação permite ainda determinar p , D_G , d , u e K_G em função de h , para cada valor de p^* .

As condições de operação são escritas num ficheiro de dados para serem lidos posteriormente pelo SIMPENT, cujo algoritmo se passa a descrever:

i) após a leitura do ficheiro de dados com as condições de operação, calcula e / ou lê as propriedades físicas ρ e μ (em que μ é a viscosidade) da mistura líquida, a pressão de vapor do pentano e o parâmetro Ω_D (integral de colisão) da equação (B.2.2) do Apêndice B.2, para a temperatura de operação T , através das correlações e / ou valores apresentados nos Apêndices B.1 e B.2.

ii) calcula os parâmetros D_L , n_i , He e p^* da equação (2.18) através das equações referidas aquando do desenvolvimento do modelo teórico (secção 2.4).

iii) integra a equação (2.18) ao longo da altura total de líquido H usando uma rotina de integração, SINTEG (Feyo de Azevedo, 1987), para um sistema de n equações diferenciais de primeira ordem. Esta rotina utiliza um método de resolução do tipo Runge-Kutta que permite a avaliação do erro de truncatura e, através deste, o ajuste automático do passo de integração. Esta verificação intrínseca da precisão do método é conseguida através da progressão dos valores obtidos pelas fórmulas de 4ª e 5ª ordem de Butcher envolvidas nas equações de diferenças finitas de Sarafayan. As condições usadas na rotina SINTEG foram as seguintes:

passo de integração inicial = 5×10^{-5} m

passo de integração máximo = 5×10^{-4} m

passo de integração mínimo = 5×10^{-6} m

erro relativo admitido durante a integração numérica = 10^{-3}

Desta integração obtêm-se os valores de p , D_G , d , u e K_G em função de h (ou $(H - h)$) e em particular o valor de p_s .

iv) integra a equação (2.25), com o valor de p_s obtido em iii), para um intervalo de tempo igual a 10 s. Desta integração resulta um novo valor de C .

Convém salientar que o intervalo de tempo adoptado para a integração da equação (2.25) foi escolhido após terem sido feitos testes com intervalos menores (nomeadamente 5 e 1 s), que conduziram a variações inferiores a 0,5 % na concentração de soluto obtida ao fim de 3600 s de operação simulada; o intervalo de 3600 s foi escolhido por ser o adoptado nas experiências laboratoriais.

v) calcula o novo valor de p^* , através da lei de Henry expressa na equação (2.13), com C encontrado em iv).

vi) repete os cálculos descritos em iii), iv) e v) até que o tempo de operação, t , atinja 3600 s. Terminado o ciclo de cálculos obtêm-se a função $C(t)$ definida no intervalo entre $t = 0$ s, ao qual corresponde C_0 (concentração de soluto no líquido no início da desabsorção), e $t = 3600$ s, ao qual corresponde C_f (concentração de soluto no líquido no final da desabsorção).

vii) integra a equação (2.18) para $p^* = He (C_0 + C_f) / 2$ e com o valor de p_s obtido, calcula a eficiência média do processo de desabsorção através da equação (2.22).

Dos resultados obtidos por simulação verifica-se que para valores de P^0 suficientemente baixos, α depende de p^* . Por esta razão α variará ao longo do tempo num processo de desabsorção sob vácuo. Este comportamento será discutido oportunamente em secções posteriores.

2.6 Resultados previstos para o sistema n - parafinas / pentano

Considere-se a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas ($C_{10} - C_{13}$), cuja composição e algumas propriedades físicas estão descritas em apêndice (Apêndice B.1), promovida pelo borbulhamento contínuo de azoto. Supõe-se que a operação é conduzida num desabsorvedor laboratorial como o representado esquematicamente na figura 2.1 e que as condições de operação são as indicadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 Condições de operação adoptadas no ensaio de desabsorção.

P^0 (mbar)	T (K)	$v_{i,s}^* \times 10^5$ ($m^3 s^{-1}$)	H (m)	C_0 ($mol m^{-3}$)
3	298	3,0	0,23	10,3 **

* $v_{i,s}$ é o caudal volumétrico de gás inerte medido nas condições de saída (P^0, T)

** corresponde (aproximadamente) a 0,1%, em peso, de soluto em solução

A mistura líquida (solvente / soluto) é considerada como sendo uma mistura ideal, ou seja, $\gamma = 1$ na equação (2.19), dada a semelhança de estrutura das moléculas que a constituem; a estimativa do valor de γ para o pentano na mistura das n - parafinas, pela equação UNIFAC, e os valores tabelados para misturas semelhantes à considerada confirmaram aquela suposição.

Os resultados obtidos por simulação (utilizando o programa SIMPENT) da desabsorção são a seguir apresentados e comentados.

Convém começar por relembrar, que a integração da equação (2.18) é realizada para sucessivos valores de p^* e, como tal, as representações obtidas para p vs. ($H - h$) correspondem a perfis em instantes determinados, ou seja, com p^* fixo. A abcissa ($H - h$) nas referidas representações mede o nível acima do local de injeção do gás.

A variação de d com $(H - h)$ é também função de p^* , embora esta dependência seja pouco acentuada. Na figura 2.5 está representada a função $d(H - h)$ obtida para o instante ao qual corresponde um valor de $p^* = 1,55$ mbar. A partir da relação d vs. $(H - h)$ é possível obter a relação u vs. $(H - h)$, representada também na figura 2.5. Da grandeza dos valores obtidos para u , pode prever-se que o tempo total de contacto de uma bolha com o líquido é reduzido (da ordem de 1 s), pelo que é legítimo considerar como constante o valor de C (e portanto, também o de p^*) durante a subida de uma bolha.

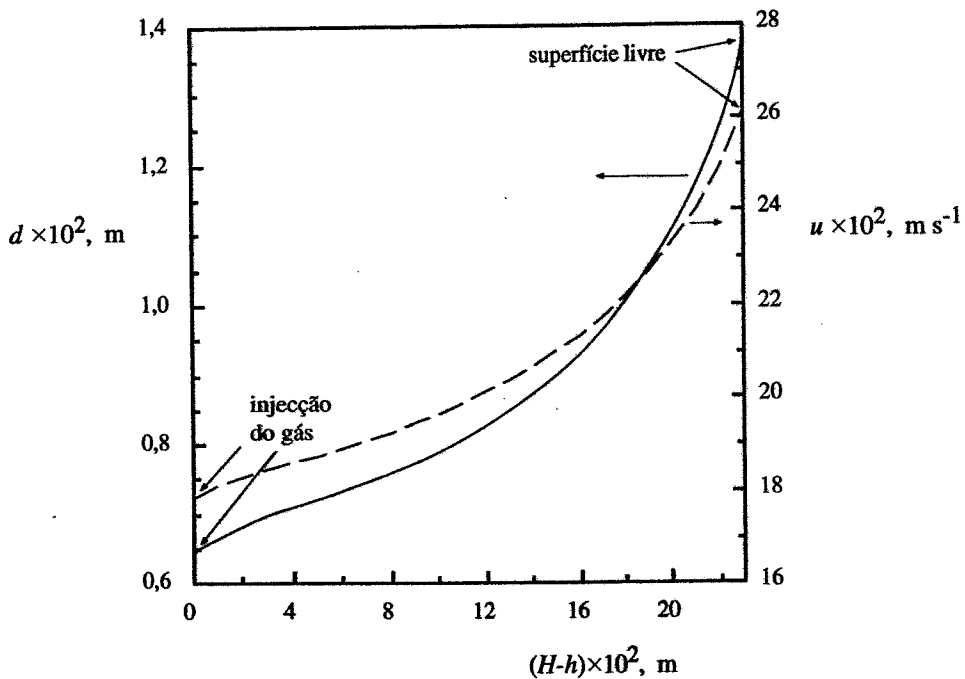


Figura 2.5 Previsão da evolução de d e u com $(H - h)$, para $p^* = 1,55$ mbar. ($p^0 = 3$ mbar)

Considerando a variação de p com $(H - h)$ obtida também para $p^* = 1,55$ mbar e que está representada na figura 2.6, constata-se a semelhança com a previsão feita em termos qualitativos na secção 2.2.

Detenha-se agora a atenção na equação (2.18) e repare-se que a função $p(h)$ (ou $p(H - h)$) obtida da sua integração para um valor de p^* , resulta da soma de duas funções de p e h . A função constituída pelo primeiro termo do lado direito da equação (isto é, por $p \rho g dh / P = p dP / P$), que será designada por $A(p, h)$, traduz a influência da variação relativa da pressão absoluta, dP / P , na pressão parcial de soluto na bolha. Uma bolha em ascensão no líquido fica sujeita a pressões absolutas sucessivamente menores, sendo portanto dP negativo. Assim, a função $A(p, h)$ é negativa e contribui para o decréscimo de p . O outro termo do segundo membro da equação (2.18), que se designará por $B(p, h)$, é proporcional à força directriz ($p^* - p$) e traduz a contribuição para o aumento de p , devido

à transferência de soluto do líquido para a bolha. Note-se, que para uma bolha em ascensão no líquido, dh é negativo, sendo então a função $B(p, h)$ positiva. Na figura 2.7 encontram-se representadas as funções $A(p, h)$ e $B(p, h)$ para o ensaio de desabsorção proposto, quando $p^* = 1,55$ mbar.

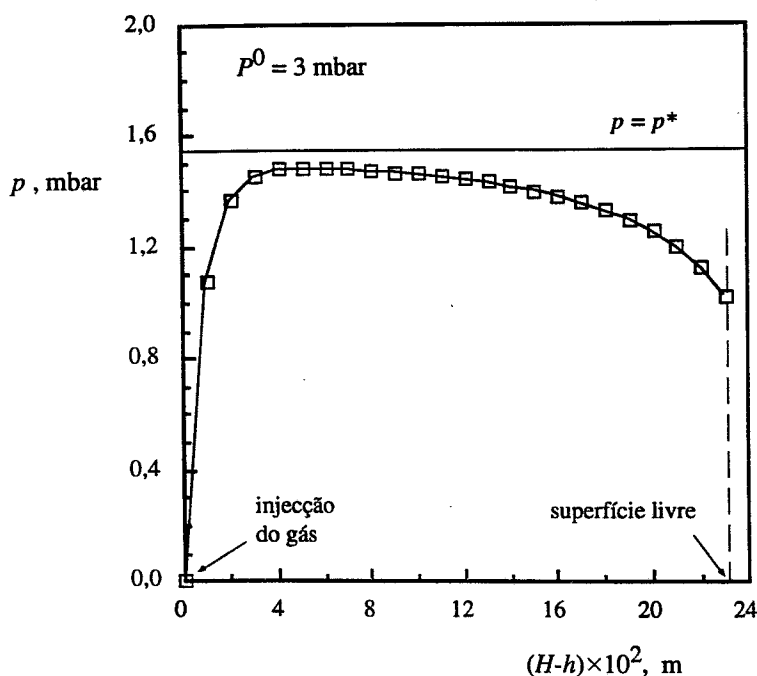


Figura 2.6 Previsão do perfil da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano.

A variação relativa das duas funções, para um passo dh da integração da equação (2.18), determina a evolução da função $p(h)$ (ou $p(H - h)$). Assim, próximo do local de injeção das bolhas, onde se verificam valores elevados para $(p^* - p)$, a variação de $B(p, h)$ sobrepõe-se à de $A(p, h)$, pelo que dp é positivo. À medida que a bolha se aproxima da superfície livre do líquido, incrementos na distância percorrida por aquela resultam em variações significativas da pressão hidrostática relativamente à pressão absoluta, indo a contribuição de $A(p, h)$ sobrepôr-se à de $B(p, h)$, o que conduz a valores negativos de dp . Existe um valor de $(H - h)$ para o qual p atinge o seu máximo, ou seja, $(p^* - p)$ atinge o seu valor mínimo, já que as contribuições de $A(p, h)$ e $B(p, h)$ são iguais.

Por integração simultânea das equações (2.18) e (2.25) ao longo do tempo da operação de desabsorção, obteve-se a função $C(t)$. Nos 3600 s de desabsorção simulados verifica-se que cerca de 50 % do soluto inicialmente dissolvido na mistura das n - parafinas é transferido para a corrente de azoto.

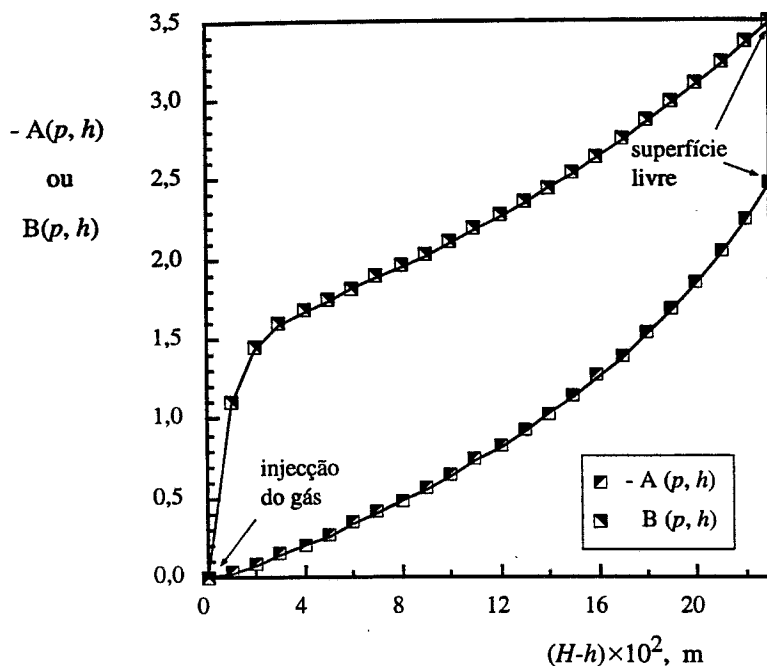


Figura 2.7 Previsão da evolução das funções $A(p, h)$ e $B(p, h)$ que constituem a equação (2.18), com $(H - h)$, obtida para $p^* = 1,55$ mbar. ($P^0 = 3$ mbar)

Dos resultados da simulação pode ainda calcular-se a evolução do valor de $\alpha = p_s / p^*$ ao longo do ensaio, que está representada na figura 2.8 conjuntamente com as variações correspondentes a valores superiores de P^0 . A variação total de α corresponde a apenas 7 % do valor inicial deste parâmetro e pode ser referido desde já que, para pressões de operação superiores, esta variação seria ainda menor; em particular, para a operação à pressão atmosférica, o valor de α é praticamente insensível a p^* .

Para cada um dos ensaios de desabsorção optou-se por calcular um valor médio de α , do modo descrito na secção 2.5 em *vii*), e representou-se por $\bar{\alpha}$ esse valor. Para o ensaio simulado obteve-se $\bar{\alpha} = 0,68$.

Os resultados da simulação apresentada permitem uma visão crítica de algumas opções feitas no desenvolvimento do modelo. Assim, para o cálculo da velocidade das bolhas, a relação adoptada entre a velocidade e tamanho das mesmas foi a apresentada na equação (2.10) que é válida para bolhas com a forma de calotes esféricas. Ora a forma das bolhas é função da sua dimensão e, no caso presente, a variação prevista do diâmetro das bolhas durante a subida através do líquido é a indicada na figura 2.5.

Uma bolha formada no orifício ($d = 6,5 \times 10^{-3}$ m), expande durante a ascensão até à superfície livre do líquido, onde a pressão absoluta tem um valor de 3 mbar, correspondendo então o volume da

bolha a $d = 1,4 \times 10^{-2}$ m. É referido em literatura (Clift *et al.*, 1978) que numa gama de diâmetros equivalentes de bolhas entre 10^{-3} m e 10^{-2} m, a velocidade de subida é praticamente independente do diâmetro. Nesta região as bolhas tomam a forma aproximada de elipsóides. Para diâmetros superiores, as bolhas são então cápsulas esféricas e a velocidade é dada pela equação (2.10). Atendendo à proximidade dos valores mínimos de d (junto ao orifício) relativamente ao limite máximo do diâmetro equivalente de bolhas para o qual se verifica a mudança do regime, parece razoável calcular as velocidades de subida através da equação (2.10). Note-se que para operações a pressão mais elevada, os caudais volumétricos efectivos de gás no orifício de injeção são maiores que no caso presente, pelo que as bolhas formadas serão também maiores.

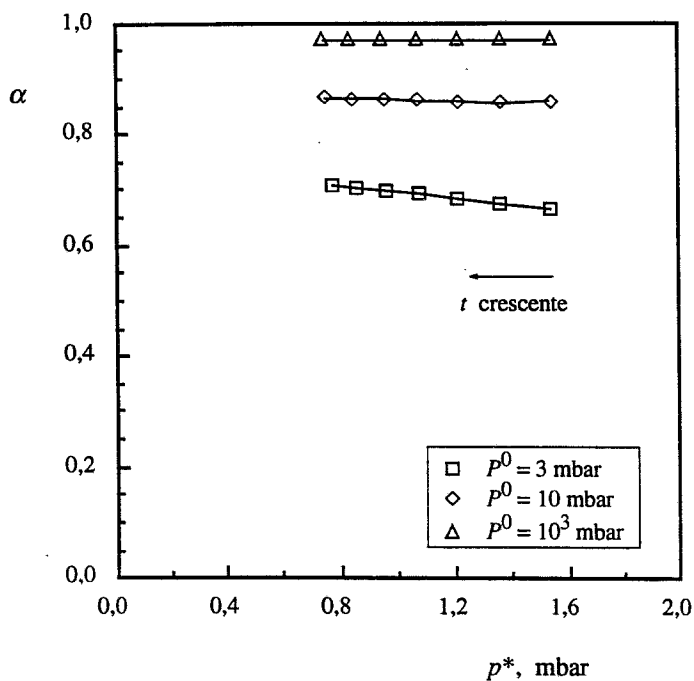


Figura 2.8 Variação prevista da eficiência do contacto gás - líquido durante uma partida de desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas.

Ainda na sequência da discussão das simplificações adoptadas durante o desenvolvimento do modelo teórico, foi feita uma estimativa da correcção aos coeficientes peliculares de transferência de massa devida à expansão da bolha. A teoria (simples) desenvolvida para a previsão da influência do efeito em causa no processo de transferência de massa está descrita em apêndice (ver Apêndice A.1). O resultado obtido na equação (A.1.17) do Apêndice A.1 foi introduzido na equação (2.18) de forma a que a correcção proposta fosse contabilizada na obtenção da função $p(H - h)$, e em particular no cálculo de p_s . Comparando esta última com a relação já existente (e representada na figura 2.6) concluiu-se que a diferença entre as duas não era significativa, nem mesmo para valores elevados de

$(H - h)$ onde a taxa de crescimento da bolha é maior. Quanto à variação no valor de $\bar{\alpha}$ esta é desprezável (cerca de 1,6 % relativamente ao valor obtido sem a correcção) tendo sido portanto ignorada a correcção dos coeficientes peliculares durante este estudo.

Em seguida, serão apresentados e comentados os resultados de simulações para ensaios de desabsorção em que se modificaram, isoladamente, alguns parâmetros da operação por forma a prever a sua influência no processo. Convém salientar que em todas as previsões efectuadas as condições não especificadas são as referidas na tabela 2.1.

2.6.1 Influência da pressão de operação

O estudo teórico da influência da pressão de operação P^0 , na transferência do soluto do líquido para o gás numa coluna de borbulhamento, foi feito através das previsões obtidas para operações realizadas a duas pressões reduzidas diferentes (3 e 10 mbar) e à pressão atmosférica (isto é, aproximadamente 10^3 mbar).

Na figura 2.9 está representada a variação de p com $(H - h)$ obtida para $p^* = 1,55$ mbar (que é, o valor de p^* correspondente a C_0) e para os diferentes valores de P^0 .

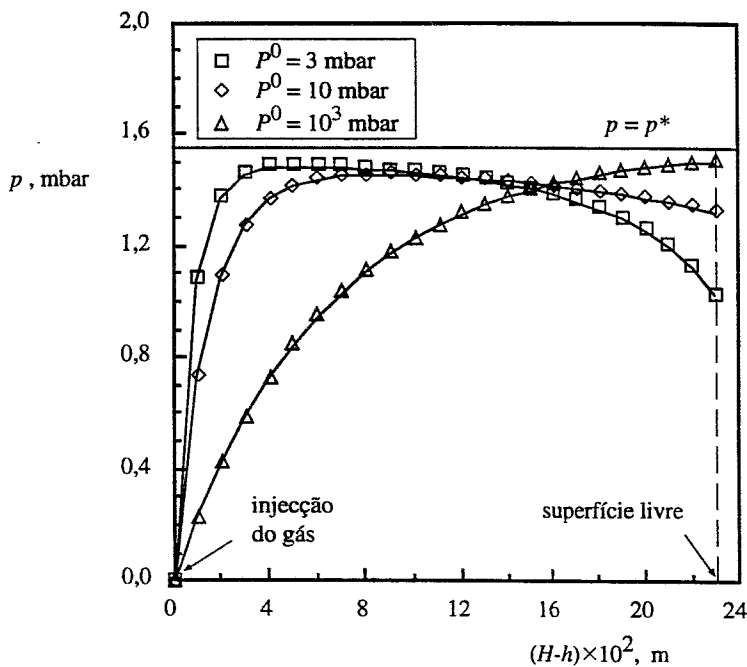


Figura 2.9 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano.

Verifica-se que à pressão atmosférica o valor de p cresce continuamente desde o ponto em que as bolhas são injectadas na coluna até que atingem a superfície livre do líquido; a contribuição relativa da função $A(p, h)$, definida anteriormente a partir da equação (2.18), é desprezável na evolução de p .

Para as operações de desabsorção realizadas sob vácuo, a tendência inicial de crescimento de p com $(H - h)$ é invertida com a aproximação da superfície livre do líquido como consequência da expansão das bolhas; este efeito é tanto mais pronunciado quanto menor o valor de P^0 , pois a contribuição da função $A(p, h)$ na evolução de p é então mais significativa. Convém salientar que, para pressões mais reduzidas, a inversão na curva $p(H - h)$ ocorre para valores mais baixos de $(H - h)$ pelo facto da variação relativa da pressão absoluta ser significativa em níveis mais próximos do local de injeção do gás no líquido; conclui-se da figura 2.9, que o valor máximo de p é atingido para $(H - h) \approx 0,05$ m quando $P^0 = 3$ mbar e para $(H - h) \approx 0,09$ m quando $P^0 = 10$ mbar.

O afastamento de p relativamente a p^* observado nas operações sob vácuo, com a aproximação da superfície livre do líquido, conduz a valores de p_s , e portanto, a eficiências do contacto gás - líquido, consideravelmente mais baixas do que a obtida para a pressão atmosférica. Este aspecto torna-se ainda mais curioso se se pensar que aquele comportamento é responsável por uma intensificação no processo de transferência de massa, como será discutido mais adiante.

Os declives das curvas representadas na figura 2.9, para baixos valores de $(H - h)$, são diferentes nos três casos. Esta diferença resulta de dois factores que condicionam o processo de transferência do soluto e que dependem da grandeza de P^0 .

O primeiro, decorre de se ter imposto que o caudal volumétrico de gás inerte à saída do líquido ($v_{i,s}$) fosse o mesmo para as diferentes pressões de operação. Em consequência, o caudal molar de gás inerte injectado no líquido é menor para as pressões mais reduzidas, e como tal, o correspondente caudal volumétrico ($v_{i,or}$) é também menor, formando-se por isso bolhas mais pequenas (ver equação (2.20)) o que intensifica a transferência do soluto por unidade de volume de gás.

O segundo factor que contribui para a intensificação da transferência do soluto, às pressões mais reduzidas, resulta do facto dos valores locais do coeficiente global de transferência de massa serem superiores às pressões inferiores. Como a difusividade do soluto no gás (D_G) é inversamente proporcional à pressão absoluta (ver equação (B.2.2) no Apêndice B.2) e como o tempo de contacto entre os elementos de fluido na periferia da bolha é mais reduzido para bolhas menores (t_c é proporcional a $d^{1/2}$, tal como se pode constatar substituindo o resultado da equação (2.10) em (2.16)), os coeficientes peliculares são superiores às pressões mais baixas (ver equações (2.14) e (2.15)); na tabela 2.2 (a) apresentam-se valores locais estimados de D_G e dos vários coeficientes de transferência de massa, para os diferentes valores de P^0 .

Tabela 2.2 Valores estimados da difusividade do soluto no gás e dos coeficientes de transferência de massa quando $p^* = 1,55$ mbar.

$$(a) P = P^0 + \rho g H, \text{ com } H = 0,23 \text{ m}$$

P^0 (mbar)	$k_L \left(\frac{\mathcal{R}T}{He} \right) \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$D_G \times 10^6$ (m ² s ⁻¹)	$k_G \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$K_G (\mathcal{R}T) \times 10^2$ (m s ⁻¹)
3	3,1	437	12	2,5
10	2,8	322	9,8	2,2
10 ³	2,5	8,36	1,4	0,90

$$D_L = 9,76 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ para } T = 298 \text{ K}$$

$$(b) P = P^0$$

P^0 (mbar)	$k_L \left(\frac{\mathcal{R}T}{He} \right) \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$D_G \times 10^6$ (m ² s ⁻¹)	$k_G \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$K_G (\mathcal{R}T) \times 10^2$ (m s ⁻¹)
3	2,5	2870	26	2,3
10	2,5	860,3	15	2,1
10 ³	2,5	8,490	1,4	0,90

$$D_L = 9,76 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ para } T = 298 \text{ K}$$

Como já foi referido, um aspecto curioso da desabsorção sob vácuo é a ocorrência de um afastamento entre p e p^* com a aproximação da superfície livre do líquido. Esse aumento de "força directriz" conduz a uma intensificação do processo de desabsorção que interessa clarificar. Com esse objectivo representou-se na figura 2.10 a variação do caudal molar de soluto na corrente gasosa com $(H - h)$, para os diferentes valores de P^0 . O crescimento significativo do caudal molar de soluto observado para valores elevados de $(H - h)$, quando a operação é realizada a uma pressão reduzida, ilustra bem a importância do aumento da força directriz ($p^* - p$). Como seria de esperar, este efeito é tanto mais significativo quanto menor a pressão de operação. No que respeita à operação simulada à pressão

atmosférica, o declive da variação do caudal molar de soluto com $(H - h)$ diminui gradualmente com a aproximação da superfície livre, já que a grandeza da força directriz é sempre decrescente.

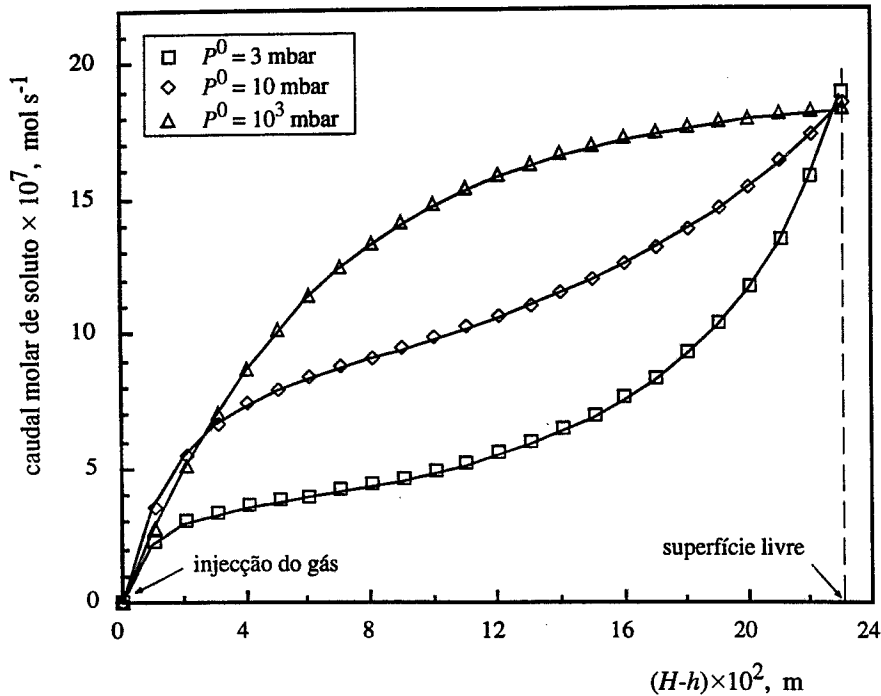


Figura 2.10 Previsão do caudal molar de soluto na corrente gasosa, para $p^* = 1,55 \text{ mbar}$, durante a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas.

Considerando ainda a figura 2.10, verifica-se que os valores do caudal molar de soluto em níveis suficientemente afastados da superfície livre são bastante superiores para as pressões mais elevadas, como consequência das diferenças existentes nas áreas interfaciais totais. Contudo, dada a intensificação na desabsorção junto da superfície livre, para as operações conduzidas sob vácuo, os valores daqueles caudais à saída do líquido são semelhantes. Constata-se mesmo que, para $p^* = 1,55 \text{ mbar}$, o caudal de soluto à saída é ligeiramente superior para as pressões mais reduzidas, apesar do valor correspondente de p_s ser menor (ver na figura 2.9 os valores de p para $(H - h) = 0,23 \text{ m}$). Este resultado decorre de se ter imposto que $v_{i,s}$ fosse o mesmo para os diferentes valores de P^0 ; como a razão entre as fracções molares de soluto e de inertes na corrente gasosa é apreciável para as pressões de operação mais baixas (para um caudal molar de soluto na corrente de saída igual a $1,9 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$, aquela razão é de 0,52 para $P^0 = 3 \text{ mbar}$ e 0,16 para $P^0 = 10 \text{ mbar}$) estão-se a comparar ensaios com diferentes caudais totais de gás à saída (v_s).

O caudal molar de soluto à saída do líquido é uma função decrescente com p^* e, como tal, o seu valor diminui ao longo de uma partida de desabsorção. Pelos resultados obtidos para os 3600 s de operação simulados, verifica-se que a variação do caudal à saída com p^* é ligeiramente mais

acentuada para valores menores de P^0 , pelo que, a grandeza relativa indicada na figura 2.10 (para $p^* = 1,55$ mbar) entre os diferentes valores daquele parâmetro é alterada com o decorrer do processo. Este comportamento está ilustrado na figura 2.11, onde se representou a evolução do caudal molar de soluto à saída com p^* ao longo de uma partida de desabsorção, para os diferentes valores de P^0 . A quantidade de soluto removida do líquido durante os 3600 s de operação é então só ligeiramente superior para os processos realizados a pressões mais elevadas, apesar dos correspondentes valores das eficiências médias serem significativamente maiores. Como já foi referido, valores de α , e portanto, também de $\bar{\alpha}$, consideravelmente mais baixos são obtidos para os processos realizados às pressões mais reduzidas como consequência da expansão das bolhas, ainda que daí resulte uma intensificação na transferência do soluto; o valor de $\bar{\alpha}$ é de 0,68 e 0,86 respectivamente para 3 e 10 mbar e de 0,97 para a pressão atmosférica.

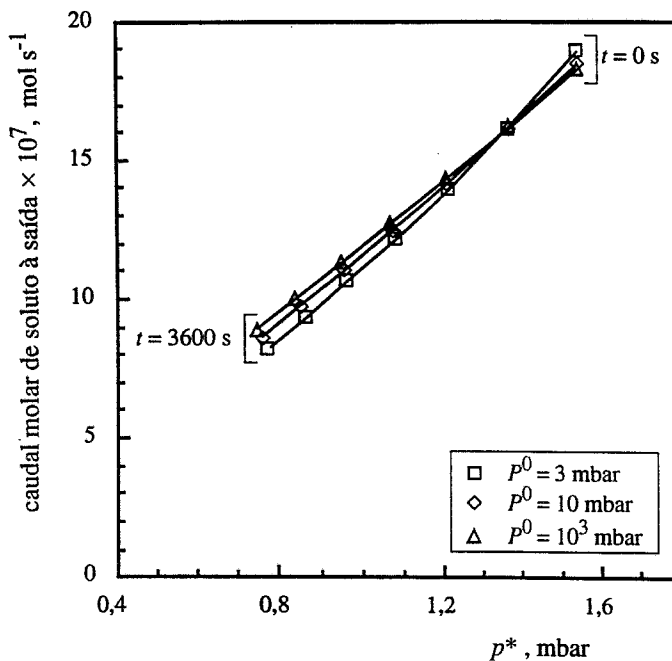


Figura 2.11 Variação prevista para o caudal molar de soluto na corrente gasosa à saída do líquido durante uma partida de desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas.

Da figura 2.11 pode concluir-se que numa operação de desabsorção, na qual p^* não diminui para além de um certo valor, baixar a pressão de operação mantendo o caudal volumétrico de gás de arrasto relativamente às condições de saída do desabsorvedor, conduz a processos "menos eficientes" em que a remoção de soluto do líquido é superior. Este aspecto, bastante curioso, pode ter algum interesse prático pois permite, em determinadas circunstâncias, uma economia no consumo do gás de arrasto.

É interessante comentar ainda a variação de K_G com $(H - h)$, para os vários valores de P^0 , observada das simulações.

Quando P^0 é baixo, K_G diminui ligeiramente desde $(H - h) = 0$, onde $P = P^0 + \rho g H$, até $(H - h) = 0,23$ m, onde $P = P^0$, apesar de D_G aumentar significativamente, como pode ser confirmado pela comparação das tabelas 2.2 (a) e (b). Este resultado decorre do facto da resistência pelicular determinante na transferência do soluto estar no lado do líquido, e portanto, a evolução do coeficiente global ser condicionada pela variação de k_L com t_c , que é devida à expansão das bolhas durante a subida; por esta razão, K_G não é sensível ao aumento considerável de k_G ao longo de H , que resulta essencialmente da variação em D_G .

Da previsão realizada à pressão atmosférica verifica-se que o valor de K_G é constante ao longo de H e que a resistência pelicular determinante na transferência do soluto se encontra no lado do gás.

2.6.2 Influência da altura total de líquido

Um outro parâmetro estudado foi a altura total de líquido (H) no borbulhador. Para o efeito foram efectuadas simulações para operações com alturas de 0,08, 0,13 e 0,23 m.

As correspondentes variações de p com $(H - h)$, para um valor de $p^* = 1,55$ mbar, encontram-se representadas na figura 2.12.

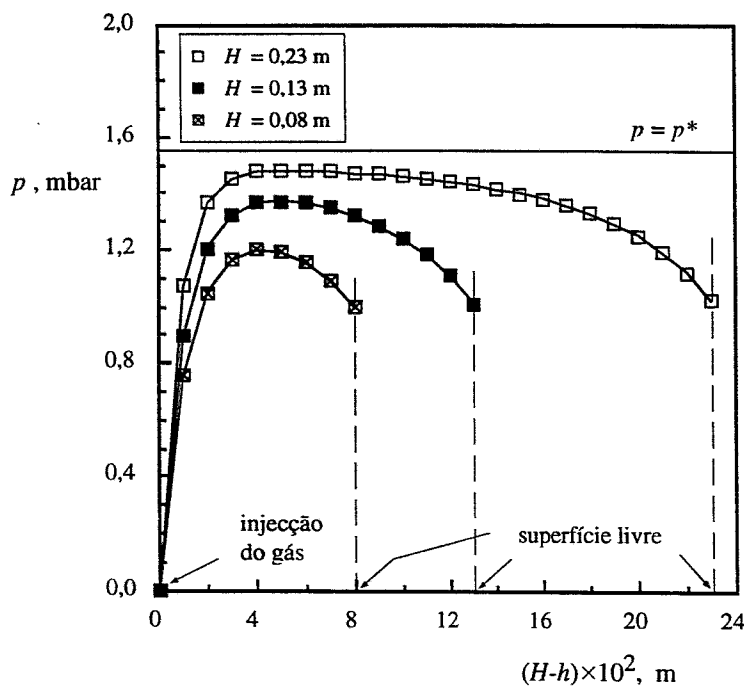


Figura 2.12 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano. ($P^0 = 3$ mbar)

Um aspecto interessante das operações realizadas sob vácuo é a insensibilidade de p_s , e portanto, também de α , a aumentos em H para além de um certo valor; mesmo que H seja suficientemente elevado para que durante a subida do gás através do líquido se atinja o equilíbrio, este será "desfeito" com a aproximação da superfície livre.

Uma conclusão óbvia a retirar da figura 2.12 será que, em níveis próximos da superfície livre do líquido, a diminuição de p com $(H - h)$ é menos acentuada para valores de H mais baixos, ainda que a correspondente variação da pressão absoluta a que o gás fica sujeito seja igual nos três casos. Isto é o resultado de, para valores suficientemente baixos de H , o efeito da diminuição da pressão hidrostática no gás se fazer sentir nas proximidades da sua injeção no líquido, onde a taxa de transferência do soluto ainda é considerável; a variação da função $A(p, h)$ torna-se significativa para valores de $(H - h)$ em que a variação correspondente em $B(p, h)$ é ainda considerável, daí a sua contribuição repercute-se menos na evolução da curva $p(H - h)$.

A grandeza da variação relativa da pressão a que o gás fica sujeito na vizinhança do seu local de injeção no líquido é também responsável pela diferença entre os declives das curvas, para valores pequenos de $(H - h)$; os declives são superiores para valores de H mais elevados, pois a variação relativa da pressão é inferior nas proximidades do local de injeção do gás.

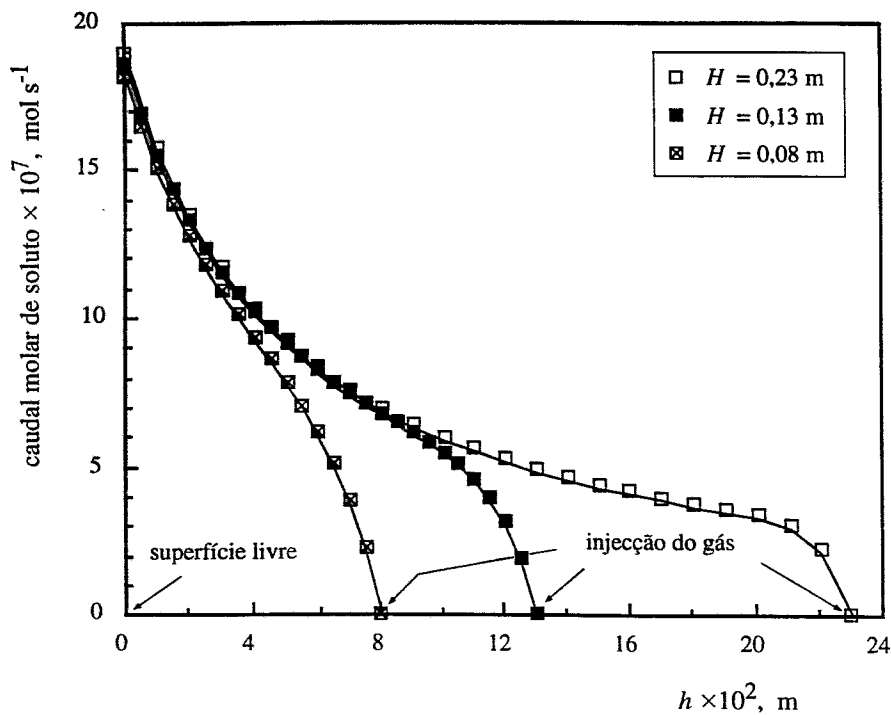


Figura 2.13 Previsão do caudal molar de soluto na corrente gasosa, para $p^* = 1,55 \text{ mbar}$, durante a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n -parafinas, realizada a 3 mbar .

Na figura 2.13 representou-se a variação do caudal molar de soluto na corrente gasosa com h , para os diferentes valores de H ; este tipo de representação, em que a abcissa h mede a profundidade do líquido, foi adoptado para tornar a figura mais elucidativa. Desta figura verifica-se que o aumento substancial do caudal molar de soluto com a aproximação da superfície livre é semelhante nos três casos, pois P^0 é o mesmo. Tendo em conta a importante contribuição deste comportamento para a quantidade de soluto desabsorvido do líquido, verifica-se que aumentar H (e portanto, prolongar o contacto entre o gás e o líquido) para além de 0,08 m, não resultará em processos mais eficientes. A insensibilidade da eficiência média do processo a variações no valor de H pode ser confirmada pelos resultados obtidos das simulações; $\bar{\alpha} = 0,68$ para as diferentes alturas.

Relembrando o discutido na secção anterior, pode deduzir-se que a profundidade do líquido no desabsorvedor a partir da qual $\bar{\alpha}$ é insensível a aumentos em H dependerá da pressão a que a operação é conduzida, sendo tanto maior quanto mais elevado for o valor de P^0 . Na figura 2.14 está representada a variação de $\bar{\alpha}$ com H , para duas pressões de operação diferentes (3 e 10 mbar).

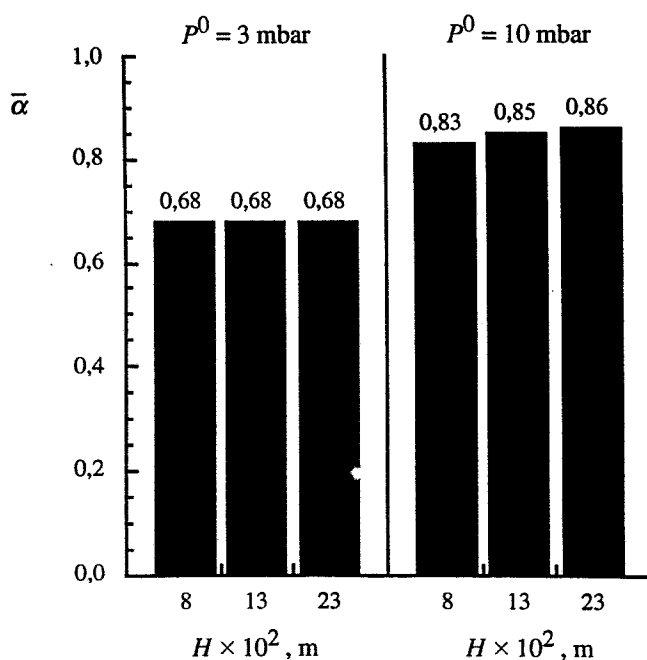


Figura 2.14 Evolução da eficiência média da desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas com a altura de líquido, para diferentes pressões de operação.

2.6.3 Influência do caudal volumétrico de gás inerte à saída do líquido

O caudal volumétrico de gás inerte relativo às condições de saída do borbulhador ($v_{i,s}$) determina, para um valor fixo de H e P^0 , o caudal injectado através do orifício, tendo assim implicações directas sobre as características do borbulhamento; como referido anteriormente, um menor $v_{i,or}$ resulta na formação de bolhas mais pequenas (V_{or} é proporcional a $v_{i,or}^{6/5}$) a uma maior frequência (ainda que ligeira, pois f é proporcional a $v_{i,or}^{-1/5}$).

Neste estudo fizeram-se simulações para $v_{i,s}$ igual a $1,0 \times 10^{-5}$ e a $3,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Na secção 2.6 foi discutida a opção feita de usar a fórmula de Davies e Taylor (equação (2.10)) para estimar a velocidade de subida das bolhas. Concluiu-se que aquela opção era razoável para $v_{i,s} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, pois o diâmetro das bolhas formadas no orifício era já próximo dos valores mais pequenos de d para os quais a equação (2.10) é aplicável. Para $v_{i,s} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ o diâmetro das bolhas formadas no orifício é mais pequeno ($4,1 \times 10^{-3} \text{ m}$), pelo que, se afasta mais do limite inferior da gama de diâmetros onde aquela equação é válida. No entanto, dadas as simplificações já introduzidas durante o desenvolvimento do modelo, manteve-se a equação (2.10) para estimar a velocidade de subida das bolhas na simulação com o valor de $v_{i,s}$ mais baixo.

As correspondentes variações de p com $(H - h)$, para $p^* = 1,55 \text{ mbar}$, estão representadas na figura 2.15.

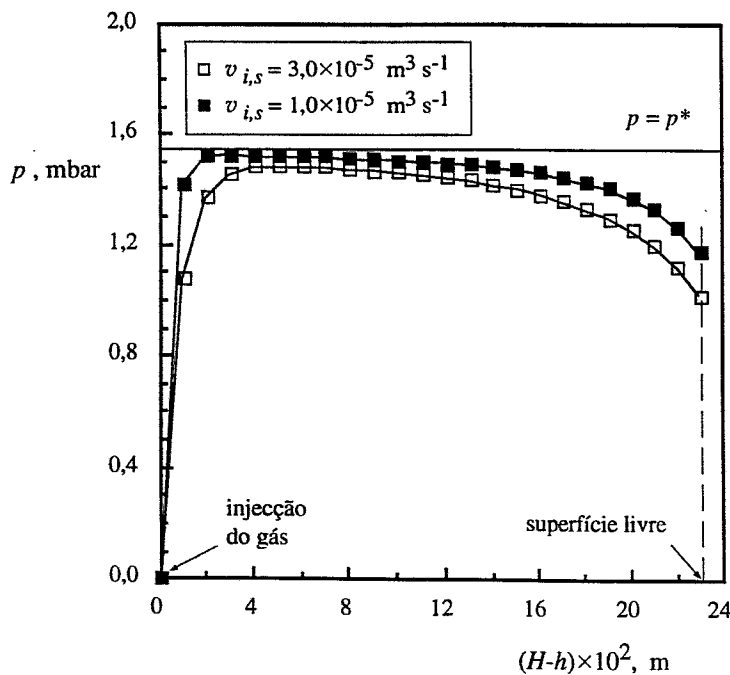


Figura 2.15 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano. ($P^0 = 3 \text{ mbar}$)

É interessante referir que, para operações realizadas sob vácuo, o valor de p_s decresce significativamente com o aumento de $v_{i,s}$ conduzindo a menores eficiências do contacto gás - líquido. Este comportamento decorre essencialmente do efeito da alteração das características do borbulhamento, no processo de transferência de massa junto da superfície livre do líquido.

A menor diminuição de p com $(H - h)$ nas proximidades da superfície livre do líquido, para o valor de $v_{i,s}$ mais baixo, deve-se à intensificação na transferência do soluto que resulta de dois factores. O primeiro, decorre do facto da área interfacial por unidade de volume de gás aumentar com a formação de bolhas mais pequenas, e o segundo, deve-se aos valores mais elevados de K_G que resultam do aumento nos coeficientes peliculares com a diminuição de t_c para bolhas de menores dimensões.

O maior crescimento de p com $(H - h)$ em níveis próximos da injeção do gás, para $v_{i,s} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, é também resultado da intensificação na desabsorção devida aos efeitos já indicados.

Como já foi referido, a alteração no processo de transferência do soluto com a diminuição de $v_{i,s}$ é responsável por um aumento em α , e portanto, também em $\bar{\alpha}$, o que pode ser confirmado pelos resultados obtidos das simulações; $\bar{\alpha} = 0,68$ para $v_{i,s} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e $\bar{\alpha} = 0,77$ para $v_{i,s} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Na sequência deste estudo será ainda analisado (teoricamente) no Apêndice A.2 o processo de transferência de massa na desabsorção sob vácuo, quando o gás é injectado na forma de bolhas com $d = 100 \mu\text{m}$.

2.6.4 Influência da temperatura de operação

A temperatura a que o processo de desabsorção é conduzido determina o valor das propriedades físicas do líquido e do gás que dependem de T (tais como: ρ , μ , D_L e D_G) e também a grandeza de He , através de P^v , que é uma função de T . Para estudar a sua influência no processo de transferência do soluto foram feitas previsões com T igual a 290, 298 e 307 K.

A evolução de p com $(H - h)$ obtida das diferentes simulações, para o valor de p^* correspondente a $C = C_0$, está representada na figura 2.16; a dependência de p^* com T , através de He , também está aí ilustrada.

Conclui-se da figura 2.16 que o valor de T determina a evolução de p com $(H - h)$, e em particular o afastamento de p relativamente a p^* com a aproximação da superfície livre do líquido, verificando-se que $\alpha = p_s / p^*$ é menor para as temperaturas mais altas.

A volatilidade do soluto dissolvido no líquido, e portanto, também o valor de p^* , aumenta com a temperatura. Assim, em níveis próximos do local de injeção do gás, p cresce mais rapidamente com $(H - h)$, para valores mais elevados de T , devido à maior transferência do soluto para o gás resultante da elevada força directriz ($p^* - p$).

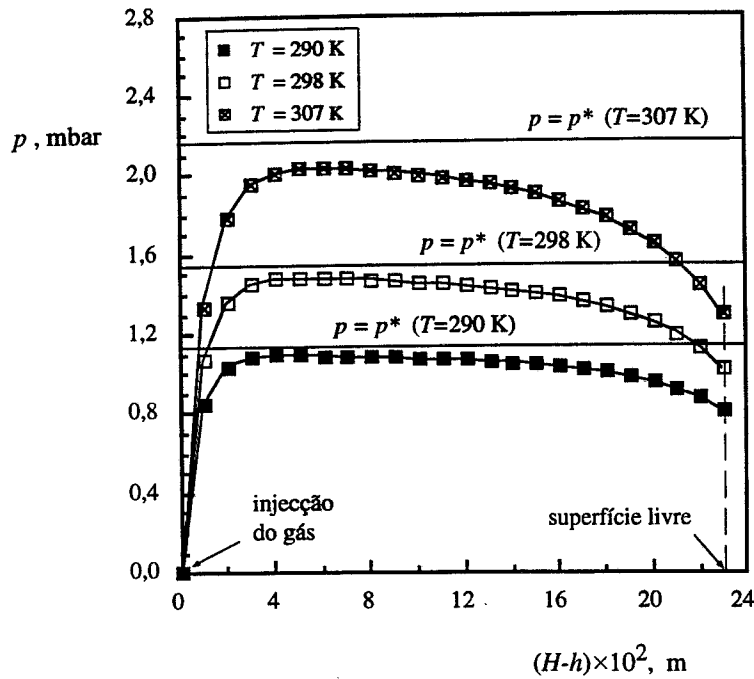


Figura 2.16 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema *n* - parafinas / pentano. ($P^0 = 3$ mbar)

Para valores de $(H - h)$ mais elevados, como as forças diretrizes são agora pequenas em todos os casos, a influência dos valores locais de K_G é preponderante no processo de transferência do soluto. Como a difusividade do soluto no gás e no líquido são proporcionais a $T^{3/2}$ e T , respectivamente (ver equações (B.2.2) e (B.2.1) no Apêndice B.2), os valores estimados daqueles parâmetros são maiores para as temperaturas mais altas. Contudo, o correspondente aumento na volatilidade do soluto (valores de He mais elevados) contribui para um crescimento bastante significativo da resistência à sua transferência na fase líquida ($= He / \mathcal{R}T k_L$, que é a resistência pelicular determinante), conduzindo a valores de K_G menores para as temperaturas mais altas. Portanto, a intensificação da desabsorção do soluto com a aproximação da superfície livre, em processos conduzidos sob vácuo, não é tão eficaz para as temperaturas mais altas sendo, por isso, o efeito da diminuição da pressão hidrostática mais notório nestes casos; valores locais estimados dos vários coeficientes de transferência de massa, para as diferentes temperaturas, encontram-se na tabela 2.3.

Tabela 2.3 Valores estimados das difusividades do soluto no líquido e no gás e dos vários coeficientes de transferência de massa obtidos para o valor de p^* correspondente a $C = C_0$, quando $P = P^0 = 3$ mbar.

T (K)	$D_L \times 10^{10}$ ($m^2 s^{-1}$)	$k_L \left(\frac{\mathcal{R}T}{He} \right) \times 10^2$ ($m s^{-1}$)	$D_G \times 10^4$ ($m^2 s^{-1}$)	$k_G \times 10^2$ ($m s^{-1}$)	$K_G (\mathcal{R}T) \times 10^2$ ($m s^{-1}$)
290	8,31	3,1	27,3	26	2,8
298	9,76	2,5	28,7	26	2,3
307	11,4	2,0	30,3	27	1,9

Obtêm-se assim menores eficiências para os valores de T mais altos; $\bar{\alpha} = 0,72$ para $T = 290$ K, $\bar{\alpha} = 0,68$ para $T = 298$ K e $\bar{\alpha} = 0,64$ para $T = 307$ K.

Na figura 2.17 está representada a evolução de α com p^* , para os diferentes valores de T , correspondente aos 3600 s de operação simulados, partindo do mesmo valor de C_0 . Constata-se que a variação total de α é mais acentuada para valores maiores de T , embora não seja ainda significativa para $T = 307$ K (12 % relativamente ao valor inicial); isto é o resultado directo do aumento da volatilidade do soluto com a temperatura, que é responsável por uma maior variação em p^* durante uma partida de desabsorção.

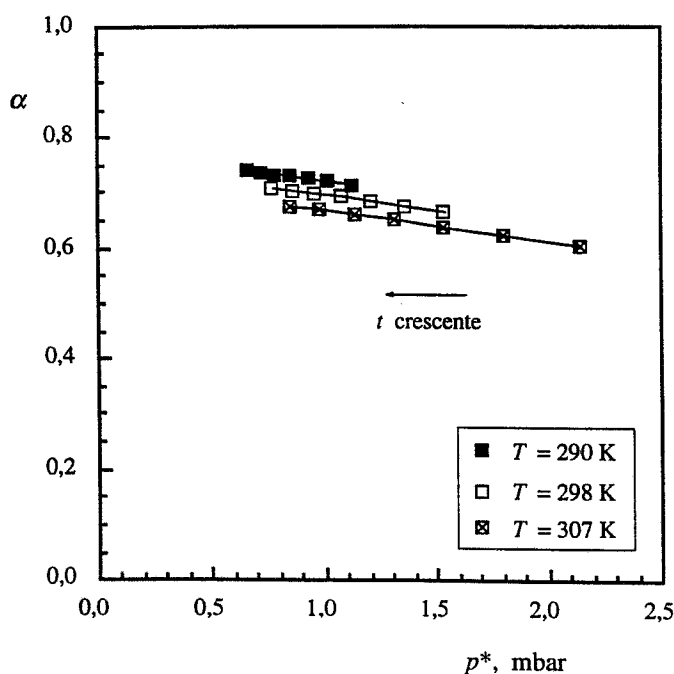


Figura 2.17 Variação prevista da eficiência do contacto gás - líquido durante uma partida de desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas, realizada a 3 mbar.

2.7 Resultados previstos para o sistema óleo de girassol / pentano

Como existem diferenças significativas na massa molecular média e na viscosidade entre a mistura das n - parafinas e o óleo de girassol (ver Apêndice B.1), que conduzem a alterações no processo de transferência do soluto, foi considerado o estudo da influência daquelas propriedades.

Foram por isso feitas previsões para processos de desabsorção do pentano dissolvido em óleo de girassol descorado, conduzidos a diferentes pressões de operação (3, 10 e 10^3 mbar); as restantes condições foram as indicadas na tabela 2.1. Os resultados obtidos podem ser comparados com os

correspondentes ao sistema n - parafinas / pentano (secção 2.6.1), o que permite tirar algumas conclusões curiosas.

Para estimar o valor de He , através da equação (2.19), para o sistema agora em estudo é necessário conhecer γ pois a mistura não se comporta como uma mistura ideal. Não se encontram disponíveis em literatura valores experimentais de γ para o pentano em óleo de girassol e não é possível obter com rigor uma estimativa directa do seu valor, dada a complexidade da mistura. Por esta razão, optou-se por usar o valor adequado às condições em causa e que foi obtido de dados (experimentais) de equilíbrio publicados por Smith e Wechter (1950) para hexano em óleo de soja, $\gamma = 0,45$, que é uma mistura muito semelhante à estudada; uma estimativa grosseira de γ para o sistema em estudo, pela equação UNIFAC, confirma a ordem de grandeza do valor adoptado. Apesar de γ ser função da concentração de soluto na mistura, este parâmetro foi considerado como uma constante no processo de integração conjugada das equações (2.18) e (2.25) durante os 3600 s de operação simulados, pois a variação de γ com C não é significativa para a gama de concentrações em jogo; a variação total estimada de γ corresponde a apenas 2 % (no máximo) do valor inicial.

Convém referir ainda que a equação (2.20) foi adoptada para estimar o volume das bolhas formadas no orifício, embora o óleo de girassol seja bastante mais viscoso do que a mistura das n - parafinas ($\mu = 4,51 \times 10^{-2} \text{ N s m}^{-2}$ para $T = 298 \text{ K}$), pois a gama de viscosidades para a qual aquela equação é aplicável não está claramente definida. Estimativas do valor de V_{or} , obtidas de um estudo fotográfico, permitiram concluir que a opção feita é aceitável.

A variação de p com $(H-h)$, obtida para $p^* = 3,03 \text{ mbar}$ (que é o valor de p^* correspondente a C_0) e para os vários valores de P^0 simulados, encontra-se representada na figura 2.18.

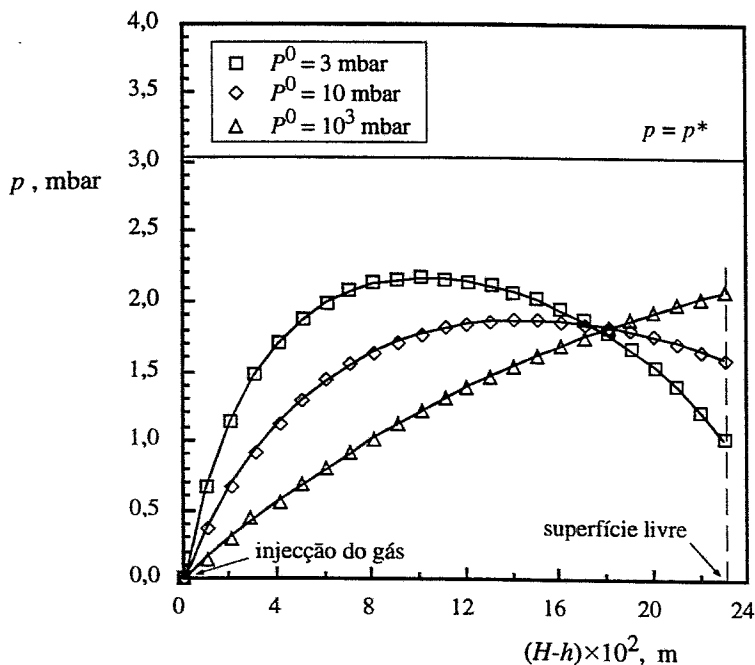


Figura 2.18 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema óleo de girassol / pentano.

Da figura 2.18 pode concluir-se que a forma geral das curvas que descrevem o comportamento da função $p(H - h)$, para os vários valores de P^0 , é idêntico à das curvas correspondentes para o sistema n - parafinas / pentano (ver figura 2.9), tal como era de esperar; a tendência para p crescer com $(H - h)$ é invertida com a aproximação da superfície livre do líquido, para as operações sob vácuo, enquanto que, à pressão atmosférica, p cresce continuamente com $(H - h)$. Existem, no entanto, alguns aspectos decorrentes da diferença nas propriedades do líquido que as distinguem e donde resultam valores de p_s consideravelmente mais afastados de p^* , e portanto, valores de α ($= p_s / p^*$) claramente mais baixos.

A diferença existente na massa molecular média dos dois solventes é responsável por um aumento significativo na volatilidade do pentano quando dissolvido no óleo de girassol (o valor de He é aproximadamente o dobro do encontrado para o sistema n - parafinas / pentano), tal como se pode verificar usando a equação (2.19). No entanto, verifica-se que durante o processo de subida do gás, o valor de p nunca se aproxima suficientemente de p^* em consequência da maior resistência à transferência do soluto. O aumento considerável da viscosidade do solvente (a viscosidade do óleo de girassol é cerca de 27 vezes superior à da mistura das n - parafinas) é responsável por uma menor difusividade do soluto no líquido (ver equação (B.2.1) no Apêndice B.2), o que, conjuntamente com o facto de He ser mais elevado, conduz a um aumento na resistência oferecida pelo líquido à transferência do soluto; constata-se mesmo, que ao contrário do que acontece para o sistema n - parafinas / pentano a resistência pelicular determinante está sempre no líquido, independentemente do valor de P^0 . Por este motivo, os valores de K_G são significativamente mais pequenos do que os correspondentes para o sistema n - parafinas / pentano e pouco sensíveis à variação em P^0 ; na tabela 2.4 apresentam-se valores locais estimados dos vários coeficientes de transferência, para os diferentes valores P^0 .

Tabela 2.4 Valores estimados dos vários coeficientes de transferência de massa obtidos para $p^* = 3,03$ mbar, quando $P = P^0$.

P^0 (mbar)	$k_L \left(\frac{\mathcal{R}T}{He} \right) \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$k_G \times 10^2$ (m s ⁻¹)	$K_G (\mathcal{R}T) \times 10^2$ (m s ⁻¹)
3	0,38	26	0,37
10	0,38	15	0,37
10 ³	0,38	1,4	0,30

$$D_L = 8,30 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ para } T = 298 \text{ K}$$

O afastamento de p relativamente a p^* com a aproximação da superfície livre, para as operações sob vácuo, é mais notório neste caso, já que a intensificação no processo de transferência do soluto daí resultante não é tão significativo pelo facto dos valores de K_G serem mais baixos; a variação de $A(p, h)$ é claramente maior do que a correspondente variação em $B(p, h)$, donde a contribuição de $A(p, h)$ é mais perceptível na evolução de p com $(H - h)$.

É de notar ainda que, para o sistema agora em estudo, a inversão das curvas $p(H - h)$ nas operações sob vácuo, ocorre para valores maiores de $(H - h)$. Este comportamento resulta do facto da força directriz, $(p^* - p)$, ser sempre significativa durante a subida do gás, e portanto, o efeito da variação da pressão hidrostática na evolução de p faz-se sentir em níveis mais próximos da superfície livre do líquido, onde esta é mais significativa comparativamente à pressão local; conclui-se da figura 2.18, que o valor máximo de p é atingido para $(H - h) \approx 0,10$ m quando $P^0 = 3$ mbar e para $(H - h) \approx 0,15$ m quando $P^0 = 10$ mbar.

Na figura 2.19 está representada a variação do caudal molar de soluto na corrente gasosa com $(H - h)$, para os vários valores de P^0 . Para facilitar a comparação representou-se também na figura 2.19 as curvas da figura 2.10 relativas ao sistema n - parafinas / pentano.

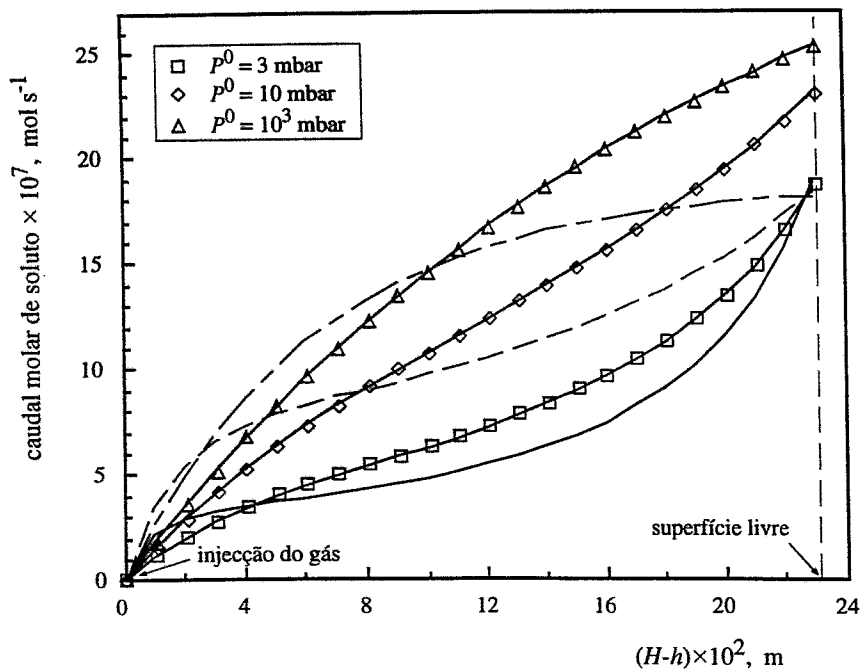


Figura 2.19 Previsão do caudal molar de soluto na corrente gasosa durante a desabsorção do pentano dissolvido no óleo de girassol e na mistura das n - parafinas, para o valor de p^* correspondente a C_0 . ($p^* = 3,03$ mbar para o sistema óleo de girassol / pentano e $p^* = 1,55$ mbar para o sistema n - parafinas / pentano)
 n - parafinas / pentano : $P^0 = 3$ mbar (—); $P^0 = 10$ mbar (- -); $P^0 = 10^3$ mbar (- - -)

Desta figura sobressai o facto de, para as operações conduzidas sob vácuo, o efeito da aproximação da superfície livre do líquido na transferência do soluto não ser tão notório neste caso. Isto acontece porque a força directriz ($p^* - p$) para a desabsorção do soluto é sempre elevada durante o processo de subida do gás.

Conclui-se ainda da figura 2.19 que a diferença entre os caudais molares de soluto na corrente gasosa à saída do líquido, para os diferentes valores de P^0 , é maior para o sistema óleo de girassol / pentano. Este resultado decorre da diferença na área interfacial total, existente entre os vários processos, ser agora mais perceptível na taxa de transferência do soluto, pois K_G é pequeno e insensível à variação de P^0 (ver tabela 2.4).

Quanto à eficiência do contacto gás - líquido, tendo em atenção o aumento significativo na resistência à transferência do soluto no líquido, é previsível um decréscimo considerável nos valores de α , e portanto, também nos de $\bar{\alpha}$, relativamente aos indicados na secção 2.6.1 para o sistema n - parafinas / pentano; o valor de $\bar{\alpha}$ encontrado foi de 0,35 e 0,54, respectivamente, para 3 e 10 mbar, e de 0,69 para a pressão atmosférica.

Dos resultados obtidos das simulações é possível determinar ainda a variação de α com p^* ao longo de uma partida de desabsorção, para os diferentes valores de P^0 , que está representada na figura 2.20. Desta figura conclui-se que a variação de α com p^* é mais intensa para valores mais baixos de P^0 , tal como foi referido na secção 2.6 para o sistema n - parafinas / pentano. No entanto, para um mesmo valor de P^0 , aquela variação é superior neste caso, pois o aumento na volatilidade do soluto é responsável por uma maior diminuição de p^* durante uma partida de desabsorção. Porém, a variação total em α não é ainda significativa para $P^0 = 3$ mbar, correspondendo a apenas 10 % do valor inicial daquele parâmetro.

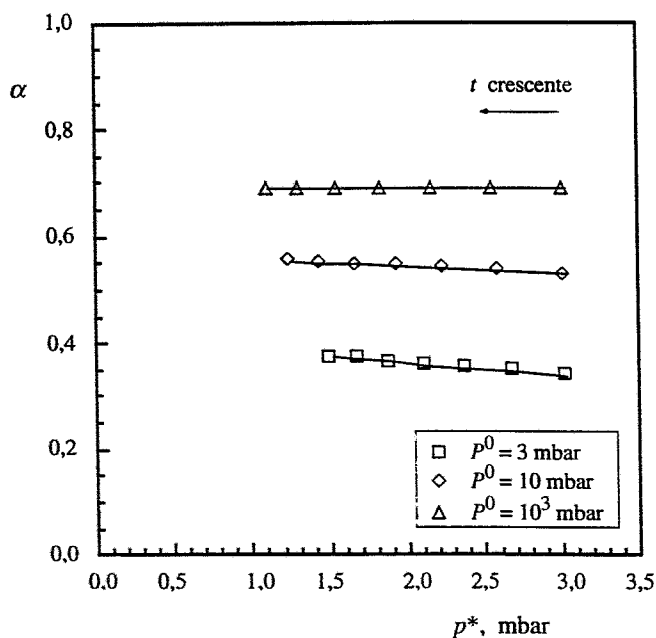


Figura 2.20 Variação prevista da eficiência do contacto gás - líquido durante uma partida de desabsorção do pentano dissolvido no óleo de girassol.

Da diferença nas propriedades dos dois sistemas estudados resulta um aspecto curioso que interessa discutir.

O aumento significativo da volatilidade do pentano quando dissolvido no óleo de girassol pode ser responsável por valores de p^* superiores a P^0 , em instantes determinados. Para o ensaio de desabsorção a 3 mbar o valor de p^* correspondente ao C_0 adoptado é da ordem de grandeza de P^0 , pelo que, a situação anterior não ocorre (pelo menos significativamente). Julga-se, no entanto, interessante discutir o que aconteceria para um valor de C_0 suficientemente maior (por exemplo, o dobro) do que o adoptado.

Neste caso, durante um período inicial da operação, o valor estimado de p^* seria superior a P^0 e como tal, esperar-se-ia a formação espontânea de pequenas bolhas de vapor de soluto em secções da coluna junto à superfície livre do líquido; estas surgiriam a partir da altura em que a pressão absoluta no gás se tornasse inferior ao valor de p^* , nesse instante. Contudo, não se prevê que a perda de soluto por vaporização fosse significativa relativamente ao soluto transferido para o gás, pois o borbulhamento local é intenso e não existem centros de nucleação para promoverem a formação de uma nova interface (Trevena, 1987). Por esta razão, pensa-se que o modelo tal como foi descrito na secção 2.4 poderia ainda ser usado com legitimidade para obter a previsão de resultados para a operação considerada.

Para finalizar é interessante referir que, dado o comportamento das curvas $p(H - h)$ relativas ao óleo de girassol na figura 2.18 (e também nas da figura 2.19), é de esperar que um acréscimo em H para além de 0,23 m se vá repercutir no valor de $\bar{\alpha}$, aumentando-o significativamente. Conclui-se então, que o valor de H a partir do qual $\bar{\alpha}$ se torna insensível a variações naquele parâmetro, será substancialmente superior ao verificado para o sistema n - parafinas / pentano. É de referir, no entanto, que a suposição do líquido estar bem misturado na coluna poderá deixar de ser razoável para valores elevados da razão entre a altura de líquido e o diâmetro da coluna.

2.8 Descrição experimental

O estudo experimental da desabsorção do pentano dissolvido numa mistura líquida (n - parafinas (C_{10} - C_{13}) ou óleo de girassol descorado) foi realizado numa coluna vertical de acrílico com 0,070 m de diâmetro interno. A figura 2.21 representa esquematicamente a instalação utilizada.

Durante a fase de construção dos acessórios da instalação experimental foi tida uma atenção especial, para que todas as vedações fossem perfeitamente herméticas de forma a não permitir infiltrações de ar no sistema. A vedação da coluna de desabsorção (5) foi feita por esmagamento de dois "o-rings", colocados em caixas realizadas para o efeito nas flanges da coluna, ao apertar quatro tirantes dispostos em seu redor.

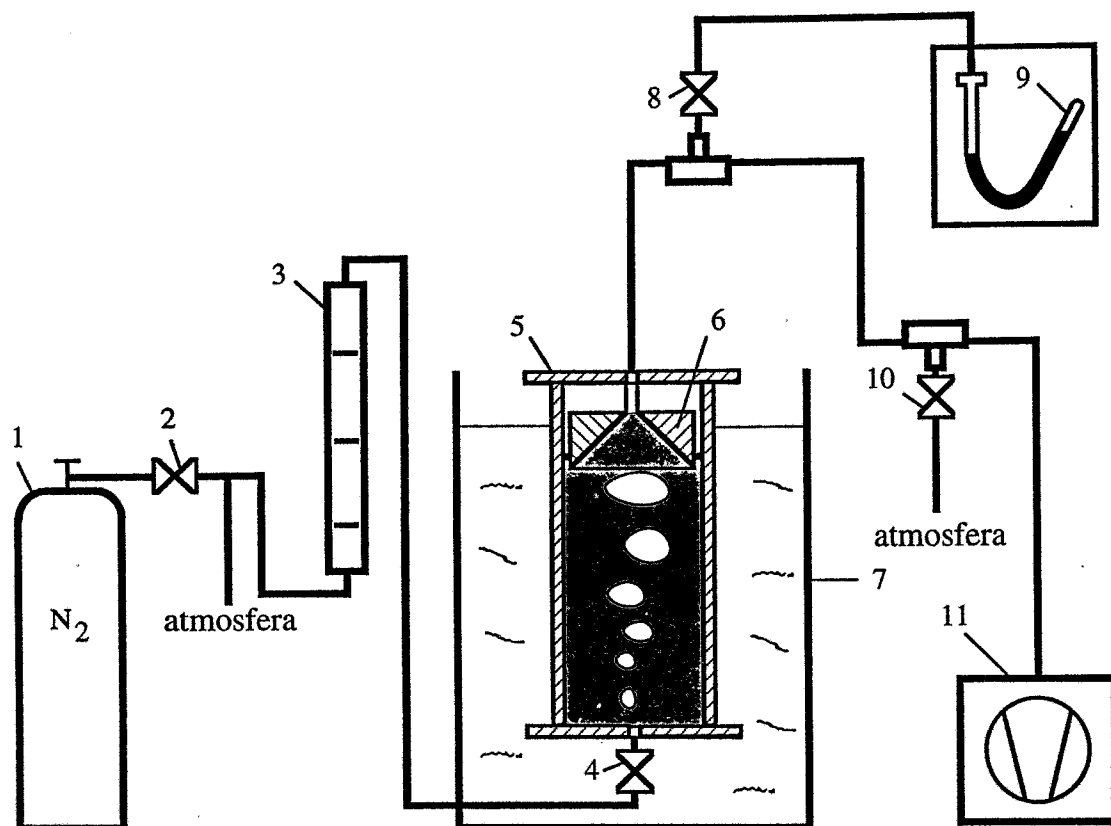


Figura 2.21 Esquema da instalação experimental.

1 - garrafa de azoto; 2, 8 e 10 - válvulas; 3 - medidor de caudal; 4 - válvula micrométrica; 5 - desabsorvedor; 6 - peça cilíndrica com furo tronco-cónico; 7 - banho termoestabilizado; 9 - manómetro de n - butilftalato; 11 - bomba de vácuo.

No interior da coluna foi fixada junto ao topo uma peça cilíndrica (6), em aço inox, com um furo tronco-cónico onde se roscou um tubo acrílico (0,019 m de diâmetro interno) na extremidade de menor secção. Em cada experiência, o volume de líquido era ajustado de modo a que, durante o borbulhamento, a superfície livre do líquido coincidissem (aproximadamente) com a entrada do tubo acrílico. Com este procedimento pretendeu-se reduzir o volume de gás acima do líquido, para além de impedir significativamente a evaporação directa do soluto através da superfície livre do líquido.

A coluna de desabsorção estava imersa num banho termoestabilizado ($\pm 0,2$ K) que permitia o controlo da temperatura de operação.

Nas experiências com o sistema óleo de girassol / pentano a coluna de acrílico era envolvida por uma folha de alumínio para evitar uma possível fotooxidação do óleo (promovida pelas radiações UV) durante a desabsorção.

Azoto com elevado grau de pureza, proveniente de uma garrafa, foi utilizado como gás de arrasto. A corrente de azoto era forçada a passar através de um medidor de caudal (3) antes de ser introduzida na

coluna através de um orifício (1 mm de diâmetro) roscado no centro da flange inferior. O tipo de medidor usado (bolha de sabão com capacidade de $1,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ou rotâmetro previamente calibrado) dependia da grandeza do caudal volumétrico de azoto, medido à pressão atmosférica, que se deveria utilizar na experiência. O caudal era ajustado, manipulando a válvula de precisão (4), por forma a obter-se o valor pretendido nas condições de P^0 e T . Realizaram-se experiências sob vácuo e à pressão atmosférica (isto é, aproximadamente 10^3 mbar).

As pressões reduzidas no interior da coluna eram obtidas com uma bomba de vácuo (11) de dois andares. Um tubo de plástico (entrançado), com parede grossa, ligado ao topo da peça fixada no interior da coluna, através da flange superior, permitia a aspiração do gás do desabsorvedor em direcção à bomba de vácuo. A pressão (reduzida) na coluna era regulada indirectamente através de uma válvula (10) que permitia o controlo do caudal de ar da atmosfera, admitido pela bomba. Nas experiências sob vácuo a pressão de operação P^0 era medida num manómetro ($\pm 0,05 \text{ mbar}$) em forma de U, com uma das extremidades inclinada e fechada; o *n* - butilftalato (líquido com uma baixa pressão de vapor, 10^{-5} mmHg a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ *) foi usado como líquido manométrico. Teve-se o cuidado de retirar periodicamente o gás dissolvido no *n* - butilftalato.

Depois de atingida a temperatura de operação (lida com o auxílio de um termopar) e estabelecidas as condições pretendidas de pressão e caudal de azoto, dava-se início a uma experiência sob vácuo com a adição do soluto ao líquido na coluna. Para tal, a válvula 8 era fechada e o tubo plástico de aspiração retirado, cessando o borbulhamento; as posições das válvulas 4 e 10 eram mantidas inalteradas. Um pequeno volume de uma solução concentrada de pentano em solvente era então adicionado ao líquido na coluna com a ajuda de um funil de haste comprida; a quantidade de pentano a adicionar era calculada de forma a que uma concentração de aproximadamente 0,1 %, em peso, fosse obtida no interior da coluna. O tubo de aspiração ao ser colocado, por uns minutos, na sua posição inicial permitia o recomeço do borbulhamento, homogeneizando-se assim o líquido dentro da coluna. Para recolher uma amostra de líquido para análise, o tubo de aspiração era então removido momentaneamente. Depois de colocado novamente na flange da coluna, a válvula 8 era imediatamente aberta; nesta altura confirmava-se se o valor de P^0 era reestabelecido e verificava-se também a verticalidade da coluna. Decorridos 60 minutos a experiência era interrompida e uma nova amostra de líquido era recolhida para análise.

A técnica experimental para os ensaios realizados à pressão atmosférica era bastante simplificada, como se pode perceber pelo que foi descrito anteriormente.

As amostras recolhidas durante uma experiência, com um volume aproximado de $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, eram transferidas para frascos pequenos, que depois de completamente cheios, eram herméticamente fechados com uma cápsula de alumínio com septo incorporado usando-se um alicate de pressão; este

* Guide de la Chimie International, Produits Chimiques - Rhône Poulenc (1979)

procedimento tinha como objectivo evitar as perdas de soluto por evaporação durante o período de armazenagem e manuseamento das amostras. Os frascos usados para armazenar as amostras de óleo de girassol (com pentano) estavam envolvidos por uma folha de alumínio e durante o período de armazenagem eram mantidos a baixa temperatura (275 a 278 K).

A concentração de pentano nas amostras recolhidas era determinada por cromatografia gasosa numa coluna (10 m × 0,53 mm × 2,56 μm) cuja fase estacionária era composta por 5 % difenil e 95 % dimetilpolisiloxano. Para quantificar os resultados obtidos da análise cromatográfica usou-se o heptano como padrão interno.

O método de análise usado foi adaptado do método proposto por Warner e Frankel (1985), que, por sua vez, teve como base o estudo feito por Dupuy *et al.* (1973), em que se utiliza a injeção directa do óleo de girassol para a determinação dos voláteis. Assim, para a análise das amostras de óleo de girassol, usava-se um tufo de lã de quartzo silanizada no tubo de vidro ("insert") localizado no circuito de injeção ("inlet liner") do cromatógrafo; a lã de quartzo usada era previamente submetida a um tratamento térmico: permanecia numa mufla a 493 K durante 16-18 horas para eliminar os voláteis. O tufo de lã de quartzo era substituído após cada injeção e o tubo de vidro lavado com um solvente, de modo a evitar possíveis contaminações. As amostras da mistura das *n* - parafinas eram injectadas directamente sem necessidade das precauções descritas anteriormente.

A temperatura de injeção usada foi de 453 K. O forno era mantido durante 5 minutos a uma temperatura de 313 K, sendo depois aumentada a uma taxa de 50 K / minuto até atingir 493 K, onde permanecia durante 20 minutos quando a amostra a analisar era da mistura das *n* - parafinas ou 70 minutos para os casos em que o óleo de girassol era injectado. O valor indicado para a temperatura de injeção foi o proposto por Evans *et al.* (1969) para impedir a formação de pentano devido à termooxidação do óleo de girassol, no injector. O gás de arrasto usado foi o azoto e os diferentes compostos eram analisados num detector de ionização de chama (FID), sendo o sinal de saída do cromatógrafo integrado para que a concentração de pentano na amostra fosse calculada. Cada amostra era analisada em duplicado ou em triplicado, verificando-se assim a reprodutibilidade dos valores obtidos.

A hipótese do líquido na coluna estar bem misturado, devido à agitação promovida pela passagem da corrente de azoto, foi verificada. Para isso, após algum tempo de desabsorção, foram recolhidas amostras em vários níveis do líquido. Dos valores obtidos para a concentração de pentano nas diferentes amostras, concluiu-se que, para a altura maior de líquido (0,23 m), a diferença máxima entre eles, relativamente ao valor médio das concentrações, era de 4 %, sendo nas outras situações ainda menos significativa, pelo que, a hipótese feita é válida.

2.9 Resultados experimentais e sua discussão

Para cada experiência obtêm-se dois valores para a concentração de soluto no líquido, um relativo ao início da operação de desabsorção e o outro ao seu final (isto é, decorridos 60 minutos). Como se pretende que esta informação seja usada para confirmar as previsões feitas com base no modelo teórico, torna-se vantajoso realizar um balanço material ao soluto no líquido, tal como está traduzido na equação (2.25). Aquela equação pode então ser reescrita da seguinte forma,

$$-V_l \frac{dC}{dt} = N_i \frac{P_s}{P^0 - P_s} \quad (2.26)$$

se N_i representar o caudal molar de gás inerte que atravessa o líquido no desabsorvedor. Usando a equação de definição de eficiência do contacto gás - líquido (equação (2.22)) e a equação que traduz a lei de Henry (equação (2.13)), na equação anterior, obtém-se

$$- \frac{P^0 - \alpha He C}{\alpha He C} dC = \frac{N_i}{V_l} dt \quad (2.27)$$

para um dado instante.

Foi referido em secções anteriores que o valor de α variava com p^* , e portanto, também com C , ao longo de uma partida de desabsorção. Contudo, os resultados das previsões apresentadas para as diferentes condições usadas neste estudo permitiram concluir que aquela variação não era significativa. Supondo então que α se mantém constante durante uma experiência, da integração da equação (2.27) entre $(t = 0, C = C_0)$ e $(t = t_f, C = C_f)$ resulta,

$$\bar{\alpha} = \frac{P^0 \ln \left(\frac{C_0}{C_f} \right)}{He \left[\frac{N_i}{V_l} t_f + (C_0 - C_f) \right]} \quad (2.28)$$

e como foi referido anteriormente, o símbolo $\bar{\alpha}$ é usado para reforçar a ideia de que se obtém um valor médio para traduzir a eficiência global do processo.

O valor de He foi estimado do modo indicado na secção 2.4, com o valor de γ adequado ao sistema em estudo (que foi referido em secções anteriores), e N_i foi calculado através do caudal volumétrico de azoto medido (à pressão atmosférica) antes de ser introduzido na coluna.

O trabalho experimental realizado teve como objectivo validar o modelo teórico através da confirmação das previsões obtidas no estudo da influência de alguns parâmetros do processo e certas propriedades do solvente, na transferência do soluto. É conveniente referir desde já, que durante a descrição daquele estudo nas secções seguintes, nem todas as condições de operação usadas nas experiências são descritas, devendo então considerar-se que estas reproduziam aproximadamente as condições indicadas na tabela 2.1.

Durante a análise dos resultados experimentais estimou-se a incerteza nos diferentes valores de $\bar{\alpha}$ calculados, que resulta das incertezas nas variáveis medidas ao longo de uma experiência. Daquele estudo foi possível concluir que, apesar da incerteza em $\bar{\alpha}$ ser superior para as pressões mais reduzidas, aquela ainda não era significativa; por exemplo, para as experiências que irão ser descritas na secção 2.9.1 em i) a incerteza encontrada para $\bar{\alpha}$ corresponde aproximadamente a 2,7 % do valor calculado para aquele parâmetro, quando a experiência é realizada a 3 mbar, sendo ainda menor para os outros valores de P^0 .

2.9.1 Sistema *n* - parafinas / pentano

i) Influência da pressão de operação

Foram realizadas experiências de desabsorção sob vácuo (3 e 10 mbar) e à pressão atmosférica, para uma altura de líquido na coluna de 0,13 m.

Na figura 2.22 apresentam-se num diagrama de barras os valores experimentais de $\bar{\alpha}$ obtidos e os valores teóricos correspondentes. O valor teórico foi calculado através da equação (2.28) com C_f obtido da função $C(t)$ simulada, para $t = 3600$ s.

Com o intuito de confirmar os valores teóricos apresentados na figura 2.22, foram calculados directamente do modelo desenvolvido outros valores médios (teóricos) para a eficiência do processo. O seu cálculo foi feito através da equação (2.22) com p_s resultante da integração da equação (2.18) para $p^* = He (C_0 + C_f) / 2$; C_0 e C_f correspondem às concentrações de pentano nas amostras recolhidas durante uma experiência. Verificou-se que os valores de $\bar{\alpha}$ calculados pelos dois métodos não diferiam entre si de mais do que 0,01. Este resultado permite concluir que a suposição de α ser constante na integração da equação (2.27) é aceitável.

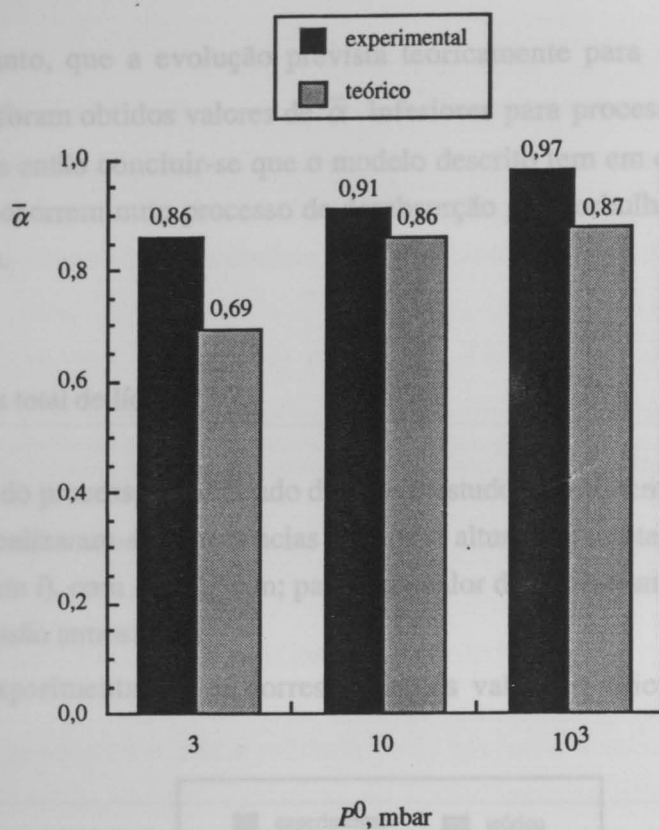


Figura 2.22 Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n -parafinas, realizada a diferentes pressões. ($H = 0,13$ m)

Da figura 2.22 constata-se que os valores teóricos são sempre inferiores aos obtidos experimentalmente. Este resultado era esperado, pois o modelo não tem em conta a intensificação da transferência do soluto durante a formação (no orifício) e rebentação das bolhas (na superfície livre do líquido) e despreza a coalescência entre bolhas. Guedes de Carvalho *et al.* (1986) no seu trabalho de transferência de massa em borbulhadores, no qual são consideradas separadamente três regiões na coluna (formação, subida e rebentação das bolhas), concluíram que a contribuição dos efeitos da injeção do gás e da superfície livre podem ser significativos. A figura 2.2 (b) mostra claramente que a suposição feita, de que não existe coalescência entre bolhas, está longe do que acontece na realidade para $v_{i,s} = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Note-se que, se por um lado, $K_G S / V$ diminui com a coalescência entre bolhas (como t_c é proporcional à potência 1/2 de d , K_G será proporcional à potência -1/4 de d e, portanto, $K_G S / V$ será proporcional à potência -5/4 de d), por outro lado, espera-se que no momento da coalescência a turbulência gerada no fluido promova a transferência do soluto. A estimativa pouco rigorosa de alguns parâmetros (nomeadamente, He e D_L) contribuirá provavelmente também para os desvios entre os resultados experimentais e teóricos.

Verifica-se, no entanto, que a evolução prevista teoricamente para $\bar{\alpha}$ com P^0 é confirmada experimentalmente; foram obtidos valores de $\bar{\alpha}$ inferiores para processos conduzidos a pressões mais reduzidas. Pode então concluir-se que o modelo descrito tem em conta os fenómenos físicos mais relevantes que ocorrem num processo de desabsorção por borbulhamento de um gás, quando conduzido sob vácuo.

ii) Influência da altura total de líquido

Um outro parâmetro do processo modificado durante o estudo experimental foi a altura H de líquido no desabsorvedor. Realizaram-se experiências com duas alturas diferentes (0,09 e 0,23 m) para além das já mencionadas em i), com $H = 0,13$ m; para cada valor de H fizeram-se experiências sob vácuo (3 e 10 mbar) e à pressão atmosférica.

Os valores de $\bar{\alpha}$ experimentais e os correspondentes valores teóricos estão representados na figura 2.23.

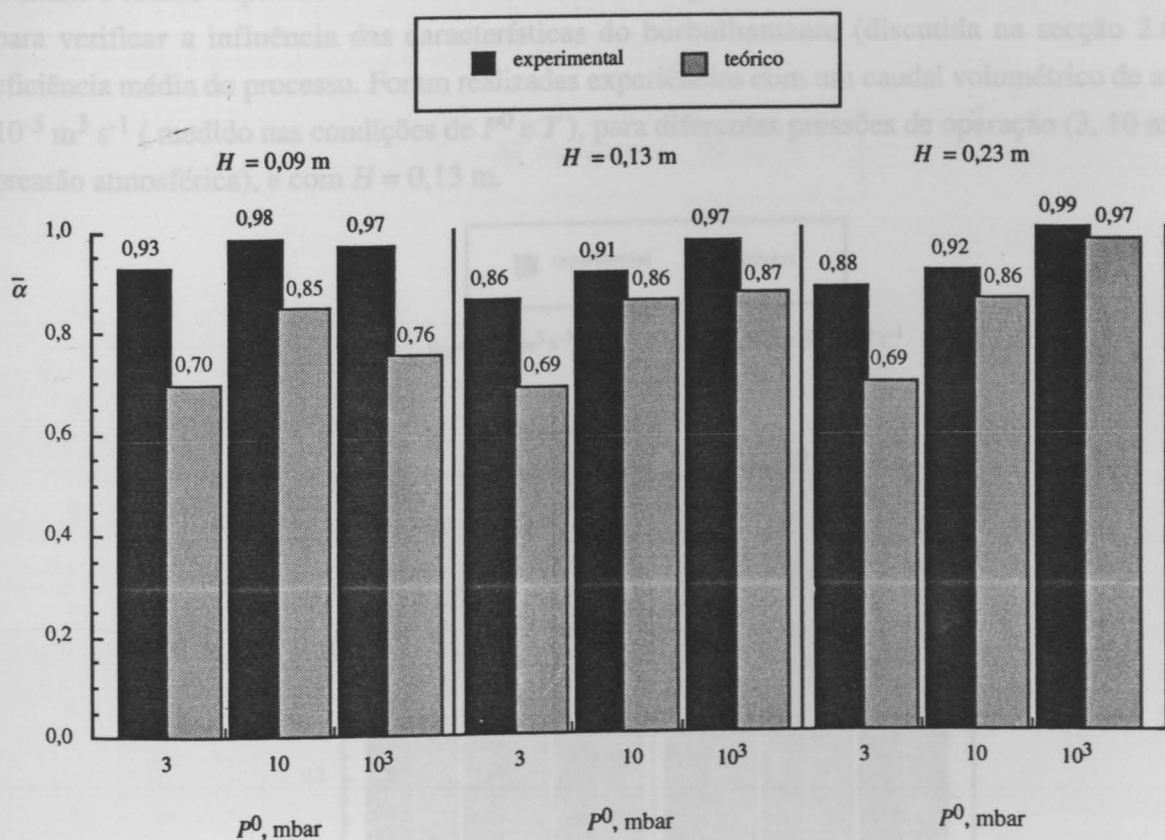


Figura 2.23 Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas, com diferentes alturas de líquido.

Da figura 2.23 conclui-se de novo que os valores de $\bar{\alpha}$ experimentais são sempre superiores aos correspondentes valores teóricos, verificando-se maiores desvios entre eles para a altura menor de líquido. Provavelmente, estes desvios resultam dum maior peso relativo dos efeitos da injeção do gás e do rebentamento das bolhas à superfície livre (não contabilizados no modelo teórico), quando H é pequeno.

A variação de $\bar{\alpha}$ teórico com H , para cada valor de P^0 , é em geral confirmada pela correspondente evolução dos valores experimentais, sendo interessante notar que a insensibilidade prevista para $\bar{\alpha}$ à variação em H de 0,13 m para 0,23 m, para as experiências realizadas sob vácuo, foi confirmada experimentalmente.

iii) Influência do caudal volumétrico de gás inerte à saída do líquido

Durante o estudo experimental o caudal volumétrico de gás inerte à saída do borbulhador foi alterado para verificar a influência das características do borbulhamento (discutida na secção 2.6.3) na eficiência média do processo. Foram realizadas experiências com um caudal volumétrico de azoto de $10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (medido nas condições de P^0 e T), para diferentes pressões de operação (3, 10 mbar e à pressão atmosférica), e com $H = 0,13 \text{ m}$.

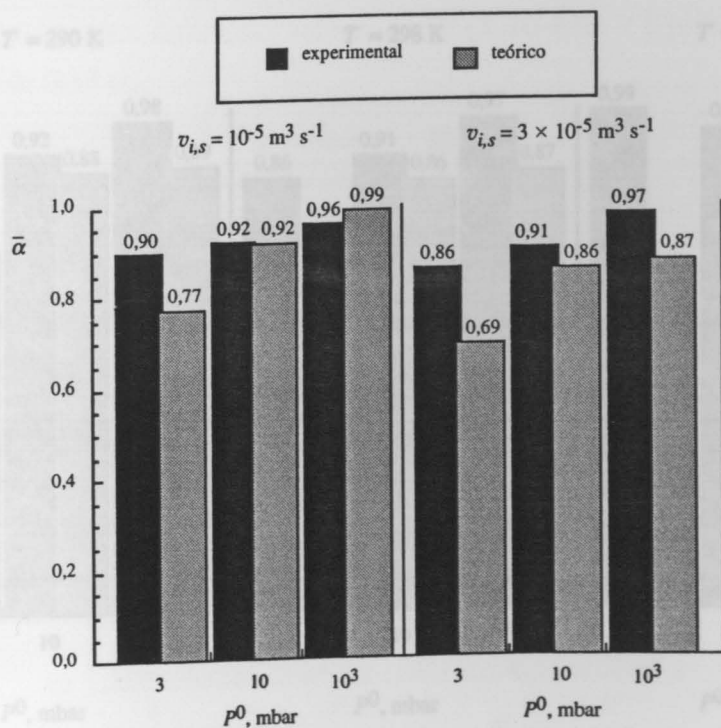


Figura 2.24 Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas, com diferentes caudais volumétricos de gás inerte, medidos nas condições de P^0 e T . ($H = 0,13 \text{ m}$)

Os valores de $\bar{\alpha}$ obtidos para aquelas experiências, assim como os encontrados para as descritas em i), com $v_{i,s} = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, encontram-se na figura 2.24 conjuntamente com os correspondentes valores teóricos.

A evolução prevista teoricamente para $\bar{\alpha}$ com $v_{i,s}$ é confirmada pelos valores experimentais; observam-se eficiências mais elevadas para os caudais mais baixos. Como seria de esperar, o aumento no valor experimental de $\bar{\alpha}$, resultante da diminuição de $v_{i,s}$, é menos significativo do que o previsto teoricamente, pois o modelo não prevê a coalescência entre bolhas.

iv) Influência da temperatura de operação

Para verificar a influência da temperatura de operação sobre o valor de $\bar{\alpha}$ foram realizadas experiências a diferentes temperaturas (290 e 307 K), para uma altura de líquido de 0,13 m; para cada valor de T fizeram-se experiências com P^0 de 3 e 10 mbar e à pressão atmosférica.

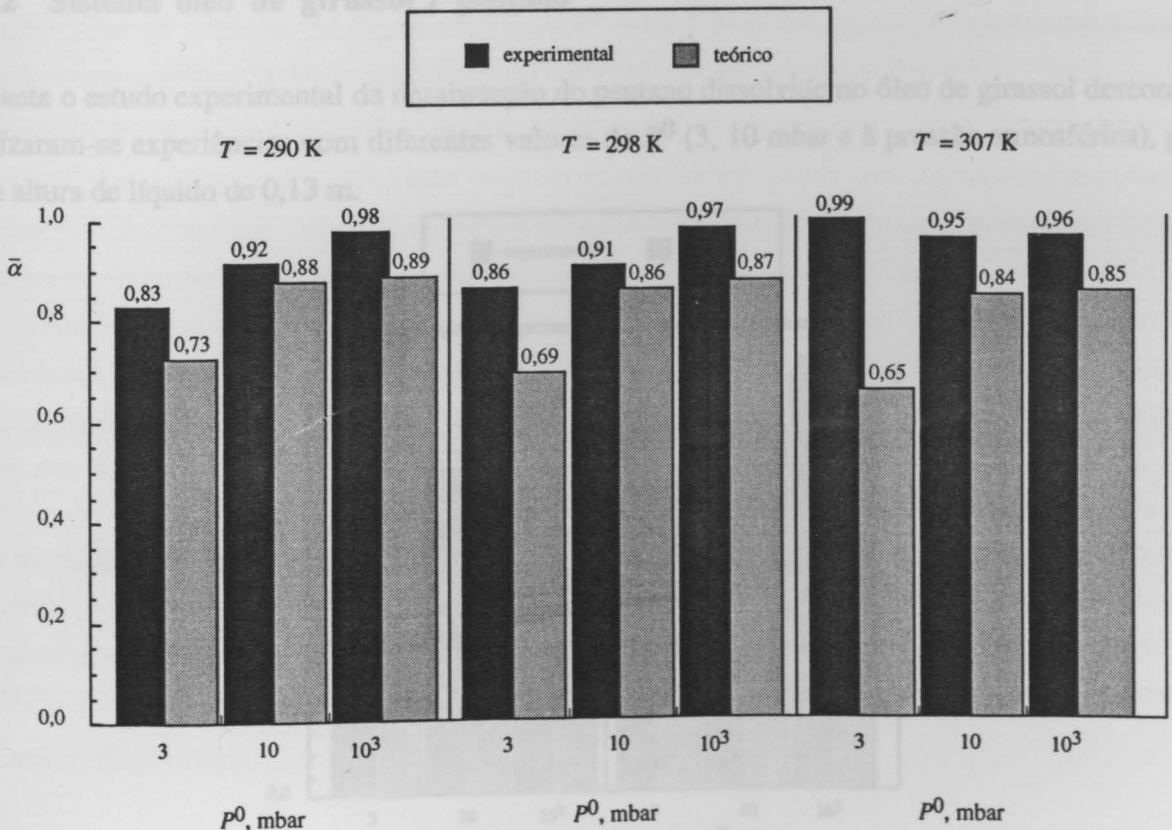


Figura 2.25 Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n -parafinas, realizada a diferentes temperaturas de operação. ($H = 0,13 \text{ m}$)

Os valores experimentais e teóricos de $\bar{\alpha}$ para estas experiências, assim como para as experiências descritas em *i*), com $T = 298$ K, estão representados na figura 2.25.

Da figura 2.25 constata-se que, para as experiências realizadas à pressão atmosférica, a variação de $\bar{\alpha}$ com T é semelhante à prevista teoricamente; conforme referido na secção 2.6.1, a resistência determinante na transferência do soluto encontra-se no gás, nestas condições.

No que respeita aos ensaios realizados sob vácuo, a evolução prevista para $\bar{\alpha}$ não é corroborada pelos resultados experimentais. Este comportamento parece ser compreensível, pois na presença de efeitos que intensificam a transferência do soluto no líquido e que são desprezados no modelo teórico, a influência de tais efeitos no processo de desabsorção será mais significativa quando a resistência determinante na transferência do soluto estiver situada também no líquido, como é o caso. Compreende-se assim que o efeito da variação de K_G com T , discutida na secção 2.6.4, não seja perceptível nos valores experimentais de $\bar{\alpha}$.

2.9.2 Sistema óleo de girassol / pentano

Durante o estudo experimental da desabsorção do pentano dissolvido no óleo de girassol descorado, realizaram-se experiências com diferentes valores de P^0 (3, 10 mbar e à pressão atmosférica), para uma altura de líquido de 0,13 m.

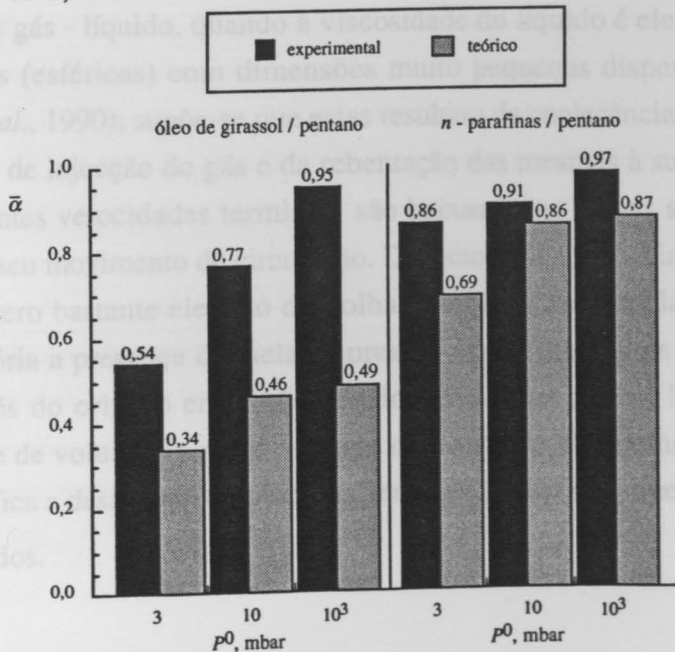


Figura 2.26 Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido no óleo de girassol e na mistura das *n* - parafinas, realizada a diferentes pressões. ($H = 0,13$ m)

Na figura 2.26 estão representados num diagrama de barras os valores de $\bar{\alpha}$ obtidos a partir dos resultados experimentais e os correspondentes valores teóricos; para facilitar a análise dos resultados encontrados para os dois sistemas, representaram-se também os valores experimentais e teóricos relativos às experiências descritas em *i*).

Para confirmar os valores teóricos apresentados na figura 2.26, calcularam-se também os valores de $\bar{\alpha}$ obtidos pelo método descrito na secção 2.9.1 em *i*). Verificou-se que os valores calculados pelos dois métodos não diferiam entre si de mais do que 0,01. Conclui-se assim que a suposição de α constante na integração da equação (2.27) é aceitável, apesar da variação total (prevista) deste parâmetro para uma experiência ser mais acentuada neste caso, tal como foi discutido na secção 2.7.

Da figura 2.26 constata-se que também para o sistema agora em estudo a evolução prevista de $\bar{\alpha}$ com P^0 é confirmada pelos resultados obtidos das experiências.

A diminuição significativa nos valores experimentais de $\bar{\alpha}$ relativamente aos encontrados para o sistema *n* - parafinas / pentano é bem prevista pela teoria, para as operações sob vácuo; isto é o resultado do aumento da resistência à transferência do soluto no líquido, como referido na secção 2.7. Pode então concluir-se que o modelo teórico apresentado engloba os fenómenos físicos mais relevantes no processo de desabsorção, quando conduzido sob vácuo, e que também traduz adequadamente a influência das propriedades do solvente na transferência do soluto.

Os valores de $\bar{\alpha}$ previstos pelo modelo teórico desviam-se, no entanto, muito significativamente dos valores calculados a partir dos resultados experimentais, em particular para as maiores pressões de operação. Em sistemas gás - líquido, quando a viscosidade do líquido é elevada, existe uma fracção significativa de bolhas (esféricas) com dimensões muito pequenas dispersas no líquido (Heijnen *et al.*, 1980 e Philip *et al.*, 1990); supõe-se que estas resultam da coalescência entre bolhas maiores nas proximidades do local de injeção do gás e da rebentação das mesmas à superfície livre do líquido. Como as correspondentes velocidades terminais são baixas essas bolhas são facilmente arrastadas pelo líquido durante o seu movimento de circulação. De facto, na experiência a 10 mbar observou-se a existência de um número bastante elevado de bolhas pequenas em circulação no óleo de girassol, sendo ainda mais notória a presença daquelas à pressão atmosférica, pois o caudal volumétrico de azoto injectado através do orifício era então consideravelmente maior. Nestas condições, a área interfacial por unidade de volume de gás e o tempo de residência das bolhas gasosas no líquido são maiores, o que intensifica a desabsorção do soluto, sendo então razoável que os valores experimentais de $\bar{\alpha}$ sejam tão elevados.

2.10 Conclusões

O trabalho apresentado permitiu evidenciar e clarificar alguns aspectos do mecanismo de transferência de massa na desabsorção sob vácuo, de um composto volátil dissolvido num líquido, levada a cabo por borbulhamento contínuo de um gás.

Quando a desabsorção é conduzida a uma pressão suficientemente abaixo da atmosférica, a variação da pressão hidrostática em torno das bolhas de gás é da ordem de grandeza, ou superior, à pressão de operação, pelo que, surgem alguns problemas interessantes.

A significativa expansão das bolhas com a aproximação da superfície livre do líquido ocorre num curto intervalo de tempo e é responsável por uma rápida diminuição da pressão parcial de soluto no interior das bolhas. Como resultado do aumento da força directriz o processo de transferência de massa é intensificado mas, o gás afasta-se gradualmente do equilíbrio com o líquido. Obtêm-se assim processos menos eficientes para as pressões mais reduzidas.

Aumentar a altura de líquido no desabsorvedor, para além de um certo valor, não conduz a processos mais eficientes quando a pressão de operação é reduzida, pois o valor de α é determinado essencialmente pela expansão das bolhas na proximidade da superfície livre do líquido.

A formação de bolhas mais pequenas na base do desabsorvedor, com a diminuição do caudal volumétrico de gás inerte medido nas condições de saída, é responsável por processos mais eficientes. Nestas condições, a intensificação na transferência do soluto com a aproximação da superfície livre do líquido é mais significativa, devido sobretudo à maior área interfacial por unidade de volume de gás.

A variação da temperatura de operação de 307 para 290 K não permite tirar conclusões quanto ao efeito de T na desabsorção do soluto. Teóricamente, a menor resistência à transferência do soluto no líquido observada para temperaturas mais baixas, resultaria numa maior desabsorção do soluto em níveis próximos da superfície livre do líquido, pelo que, os processos seriam mais eficientes.

Conclui-se ainda que a eficiência do contacto gás - líquido é bastante sensível às propriedades do solvente, essencialmente para pressões de operação reduzidas.

O modelo simples desenvolvido para descrever o processo de transferência de massa prevê, em geral, correctamente os resultados experimentais obtidos para os dois sistemas usados neste estudo: n - parafinas / pentano e óleo de girassol descorado / pentano. Em alguns casos, a precisão das previsões não é muito elevada, provavelmente porque o modelo teórico não tem em conta a coalescência entre bolhas e a intensificação na transferência do soluto junto do local de injeção do gás e na superfície livre do líquido. Uma outra contribuição possível para os desvios observados entre os resultados experimentais e teóricos será a falta de precisão na estimativa de alguns parâmetros (nomeadamente, He e D_L).

conta a hidrodinâmica do processo. O modelo desenvolvido é também aplicável a operações realizadas pressão atmosférica.

Na segunda parte do capítulo será apresentado um estudo experimental realizado com o sistema - parafinas / pentano, cujos resultados são comparados com os obtidos através do modelo teórico.

3 DESABSORÇÃO SOB VÁCUO NUMA COLUNA COM BORBULHAMENTO ATRAVÉS DE UM TUBO CENTRAL

líquido contendo uma pequena quantidade de soluto (composto volátil) é colocado numa coluna de (representada esquematicamente na figura 3.1) (a).

3.1 Introdução

Para completar o estudo de transferência de massa realizado neste trabalho fez-se uma abordagem do processo de desabsorção, conduzido sob vácuo, numa coluna com um tubo central para o borbulhamento do gás (ver figura 3.1). A descrição deste breve estudo será feita neste capítulo, que está dividido em duas partes.

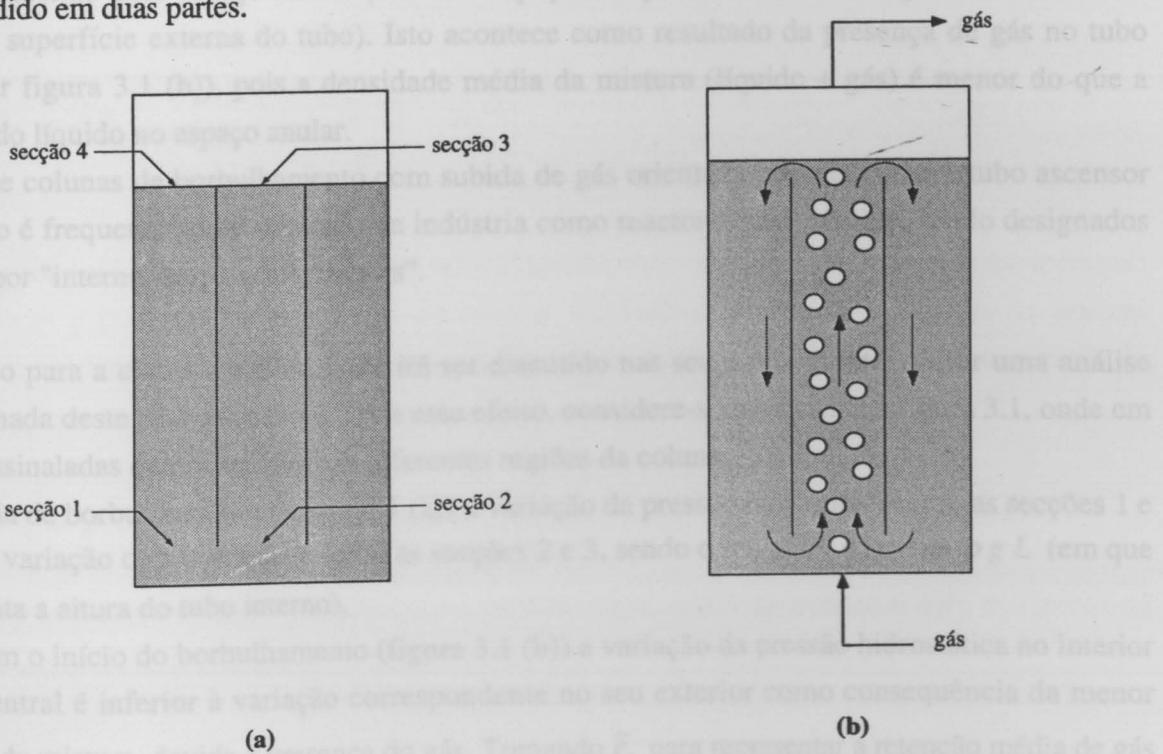


Figura 3.1 Esquema de uma coluna com tubo central para o borbulhamento do gás:

(a) só com líquido

(b) durante o borbulhamento.

Na primeira parte do capítulo será desenvolvido um modelo teórico para descrever a desabsorção, sob vácuo, de um soluto dissolvido num líquido, por borbulhamento de um gás inerte puro e que tem em

conta a hidrodinâmica do processo. O modelo desenvolvido é também aplicável a operações realizadas à pressão atmosférica.

Na segunda parte do capítulo será apresentado um estudo experimental realizado com o sistema n - parafinas / pentano, cujos resultados são comparados com os obtidos através do modelo teórico.

3.2 Aspectos gerais do processo

O líquido contendo uma pequena quantidade de soluto (composto volátil) é colocado numa coluna de borbulhamento como a representada esquematicamente na figura 3.1 (a).

Interessa considerar o processo de desabsorção promovido pelo borbulhamento de um gás inerte que é injectado continuamente, através de um orifício, junto da base do tubo de pequeno diâmetro fixado coaxialmente na coluna.

Durante o processo de borbulhamento o líquido circula continuamente na coluna, subindo pelo tubo central e descendo pelo espaço anular (isto é, o espaço compreendido entre a superfície interna da coluna e a superfície externa do tubo). Isto acontece como resultado da presença de gás no tubo central (ver figura 3.1 (b)), pois a densidade média da mistura (líquido + gás) é menor do que a densidade do líquido no espaço anular.

Este tipo de colunas de borbulhamento com subida de gás orientada por meio de um tubo ascensor concêntrico é frequentemente utilizado na indústria como reactores gás - líquido, sendo designados em inglês por "internal loop air lift reactors".

É vantajoso para a compreensão do que irá ser discutido nas secções seguintes, fazer uma análise mais detalhada deste tipo de colunas. Para esse efeito, considere-se novamente a figura 3.1, onde em (a) estão assinaladas quatro secções em diferentes regiões da coluna.

Na ausência de borbulhamento (figura 3.1 (a)) a variação da pressão hidrostática entre as secções 1 e 4 é igual à variação correspondente entre as secções 2 e 3, sendo o seu valor dado por $\rho g L$ (em que L representa a altura do tubo interno).

Porém, com o início do borbulhamento (figura 3.1 (b)) a variação da pressão hidrostática no interior do tubo central é inferior à variação correspondente no seu exterior como consequência da menor densidade da mistura, devida à presença do gás. Tomando $\bar{\epsilon}_t$ para representar a retenção média de gás no tubo ascensor, o que não é mais do que a fracção do volume do tubo ocupada pelo gás, a densidade da mistura (líquido + gás) é traduzida adequadamente por $\rho (1 - \bar{\epsilon}_t)$, já que a densidade do gás é desprezável relativamente à do líquido. A diferença da variação da pressão hidrostática entre as secções 1 e 4 ($= \rho g L$) e as secções 2 e 3 ($= \rho (1 - \bar{\epsilon}_t) g L$), ΔP_h , pode então ser obtida como uma função de $\bar{\epsilon}_t$ através de

$$\Delta P_h = \bar{\varepsilon}_t \rho g L \quad , \quad (3.1)$$

a qual é responsável pelo movimento de circulação do líquido.

Usando Q_L para representar o caudal volumétrico da corrente de líquido, a velocidade superficial (do líquido) no tubo ascensor, U_L , é obtida da razão

$$U_L = \frac{Q_L}{A_t} \quad (3.2)$$

e traduz a velocidade média que o líquido teria na ausência do gás; A_t é a área da secção recta do tubo ascensor.

Durante o movimento de circulação do líquido na coluna é dissipada energia devido ao atrito com as paredes sólidas (da coluna e do tubo central) e à variação (alargamento ou estreitamento) da área aberta ao fluxo. Pelo princípio da conservação da energia é possível escrever que:

$$P_1 - P_2 = \Delta P_b + \frac{1}{2} \rho \left[\left(\frac{U_L}{1 - \bar{\varepsilon}_t} \right)^2 - u_a^2 \right] \quad (3.3)$$

para as secções 1 e 2, onde $U_L / (1 - \bar{\varepsilon}_t)$ é a velocidade efectiva (ou real) do líquido no tubo ascensor; P_1 e P_2 são as pressões na secção 1 e 2 da coluna, respectivamente, ΔP_b é a queda de pressão resultante da mudança no sentido da corrente de líquido na base da coluna e u_a é a velocidade do líquido no espaço anular.

$$P_2 - P_3 = \rho (1 - \bar{\varepsilon}_t) g L + \Delta P_f \quad (3.4)$$

para as secções 2 e 3, em que P_3 representa a pressão na secção 3 da coluna e ΔP_f é a queda de pressão por atrito no tubo interno.

$$P_3 - P_4 = \Delta P_c + \frac{1}{2} \rho \left[u_a^2 - \left(\frac{U_L}{1 - \bar{\varepsilon}_t} \right)^2 \right] \quad (3.5)$$

para as secções 3 e 4, em que P_4 representa a pressão na secção 4 da coluna e ΔP_c é a queda de pressão resultante da mudança no sentido da corrente de líquido no cimo da coluna.

$$P_4 - P_1 = -\rho g L + \Delta P_a \quad (3.6)$$

para as secções 1 e 4, em que ΔP_a representa a queda de pressão por atrito no espaço anular. Somando as equações (3.3), (3.4), (3.5) e (3.6) obtém-se

$$\bar{\epsilon}_t \rho g L = \Delta P_b + \Delta P_t + \Delta P_c + \Delta P_a \quad (3.7)$$

ou seja,

$$\Delta P_h = \Delta P_b + \Delta P_t + \Delta P_c + \Delta P_a \quad (3.8)$$

atendendo à relação expressa na equação (3.1).

Da equação (3.8) conclui-se que ΔP_h é igual à energia (por unidade de volume) total dissipada durante uma volta completa do líquido na coluna, sendo este resultado utilizado para conhecer a hidrodinâmica do processo, tal como será discutido oportunamente.

Usando uma bomba de vácuo para manter uma pressão reduzida no cimo da coluna e se a altura de líquido for suficiente, as bolhas expandem consideravelmente durante a subida desde a base até ao topo do tubo. Neste caso, ao contrário do que acontece na coluna de borbulhamento livre, descrita no capítulo anterior, pode acontecer que para uma dada distância percorrida pela bolha, o diâmetro equivalente (d) desta se torne comparável com o diâmetro do tubo, verificando-se então a formação de bolhas tubulares ("slugs" em inglês); a fotografia na figura 3.2 ilustra bem esta ocorrência.

A mudança do regime de escoamento do gás durante a subida através do líquido e a existência de uma forte corrente de circulação do líquido têm com certeza implicações no processo de transferência do soluto do líquido para o gás, o que será discutido nas secções seguintes.

A velocidade de subida e a forma de uma bolha são modificadas com a proximidade duma parede sólida. Para reforçar a ideia de que as bolhas que evoluem para bolhas tubulares em colunas do tipo em estudo estão afectadas pela proximidade da parede do tubo ascensor, optou-se por designá-las por bolhas "parcialmente condicionadas". O facto de se adoptar uma terminologia própria deve-se, por um lado, à inexistência de termos adequados para aquele fim, e por outro, à necessidade de distinguir a situação agora em estudo da estudada no Capítulo 2, onde o borbulhamento é livre. Convém ainda referir que, de acordo com a terminologia adoptada, as bolhas tubulares poderiam também ser designadas por bolhas "totalmente condicionadas".

3.3 Modelo teórico

O modelo desenvolvido nesta secção traduz um processo (ideal) de desabsorção de um soluto dissolvido no líquido contido numa coluna como a representada esquematicamente na figura 3.1. O gás inerte puro, injectado junto da base do tubo interno da coluna, é continuamente aspirado por uma bomba de vácuo de forma a que a pressão sobre a superfície do líquido seja constante.

As hipóteses simplificativas nas quais o modelo assenta são semelhantes às indicadas no Capítulo 2, secção 2.4, para o caso da coluna de borbulhamento livre, pelo que, se assume:

- que o gás inerte é insolúvel no líquido,
- que a concentração de soluto, em qualquer instante, é uniforme por toda a coluna devido à mistura resultante da contínua circulação do líquido,
- que a lei de Henry traduz a relação entre a pressão parcial de soluto nas bolhas (p) e a correspondente concentração no líquido (C), no equilíbrio,
- que as bolhas formadas no orifício, sob o tubo central da coluna, são todas esféricas e iguais em tamanho,
- que o volume das bolhas ("parcialmente condicionadas" e tubulares) em ascensão através do líquido pode ser calculado por aplicação da lei dos gases perfeitos, a temperatura constante,
- que a velocidade de subida e o coeficiente de transferência de massa para uma bolha "parcialmente condicionada" e para uma bolha tubular, obtidos através de relações diferentes, são iguais aos observados para bolhas isoladas,
- que não há coalescência entre bolhas ("parcialmente condicionadas" ou tubulares),
- que qualquer efeito de intensificação na transferência de massa junto ao orifício, onde as bolhas são formadas, e à superfície livre do líquido, onde ocorre a rebentação das bolhas, é desprezável.

As bolhas tubulares ao rebentarem na superfície livre do líquido dão origem a um grande número de bolhas pequenas com diferentes dimensões, e portanto, com velocidades terminais também diferentes. As bolhas mais pequenas possuem velocidades terminais baixas podendo, por isso, serem arrastadas para o espaço anular pela corrente de líquido durante a inversão do seu sentido no cimo da coluna. Para as condições de operação utilizadas neste estudo verificou-se que o número de pequenas bolhas no espaço anular é pouco significativo, pelo que, se optou por considerar que só existe líquido naquela região da coluna.

i) hidrodinâmica

O desenvolvimento que se apresenta de seguida tem em vista conhecer a hidrodinâmica do processo de desabsorção sob condições de operação definidas. Para tal, supõe-se que a transferência do soluto,

do líquido para o gás, não modifica significativamente as características do borbulhamento, o que é válido para misturas solvente / soluto muito diluídas e que é o caso que interessa considerar.

A diferença entre a variação da pressão hidrostática no tubo interno e no espaço anular da coluna é responsável pelo movimento de circulação do líquido, tal como já foi discutido, e por uma análise semelhante à referida na secção 3.2, para colunas à pressão atmosférica, é possível concluir que o resultado encontrado na equação (3.7),

$$\bar{\varepsilon}_t \rho g L = \Delta P_b + \Delta P_t + \Delta P_c + \Delta P_a \quad , \quad (3.7)$$

pode ser aplicado com legitimidade neste caso.

Os vários termos do lado direito da equação (3.7) são funções do caudal de circulação do líquido, pelo que, interessa exprimir cada um deles em função daquele parâmetro ou de um outro com ele relacionado, como por exemplo, a velocidade do líquido no espaço anular (u_a).

Atendendo à grandeza da área aberta ao fluxo para inversão do sentido da corrente de líquido na base da coluna, relativamente à área da secção recta do espaço anular e do tubo interno, o termo ΔP_b pode ser expresso convenientemente sob a forma de uma perda de pressão devido a divergência - convergência do fluxo. Então, pode escrever-se (ver, por exemplo, Bird, 1960 e Koide *et al.*, 1988) que

$$\Delta P_b = \frac{1}{2} \rho \left(u_a \frac{A_a}{A_b} \right)^2 \left(\frac{A_b}{A_a} - 1 \right)^2 + 0,45 \left[\frac{1}{2} \rho \left(\frac{U_L}{1 - \varepsilon_b} \right)^2 \right] \left(1 - \frac{A_t}{A_b} \right) \quad (3.9)$$

onde $U_L / (1 - \varepsilon_b)$ é a velocidade efectiva do líquido na base do tubo; A_a é a área da secção recta do espaço anular, A_b é a área aberta ao fluxo de líquido para inversão do sentido na base da coluna e ε_b é a retenção local (na base do tubo interno) de gás.

Para as dimensões e características do borbulhamento normalmente usadas em colunas deste tipo e para líquidos pouco viscosos, o escoamento no tubo interno é turbulento. Atendendo à análise feita por Wallis (1969) e Whalley (1987), nomeadamente, para quedas de pressão em escoamentos bifásicos quando o regime é turbulento, pode escrever-se

$$\Delta P_t = 2 c_f \frac{L}{D_t} \rho (1 - \bar{\varepsilon}_t) \left(\frac{U_L}{1 - \bar{\varepsilon}_t} \right)^2 \quad (3.10)$$

em que o coeficiente de atrito c_f apropriado é função do número de Reynolds (Re_t), definido como

$Re_t = \rho D_t [U_L / (1 - \bar{\varepsilon}_t)] / \mu$, através da relação

$$c_f = 0,079 \operatorname{Re}_t^{-0,25} \quad (3.11)$$

e D_t é o diâmetro interno do tubo.

Substituindo a equação (3.11) em (3.10) e fazendo uso da definição de Re_t , obtém-se

$$\Delta P_t = 0,158 L \mu^{0,25} D_t^{-1,25} \rho^{0,75} (1 - \bar{\epsilon}_t) \left(\frac{U_L}{1 - \bar{\epsilon}_t} \right)^{1,75} \quad (3.12)$$

Experiências realizadas por Koide *et al.* (1984) em colunas de borbulhamento semelhantes permitiram concluir que, para líquidos pouco viscosos, obtém-se uma boa estimativa para ΔP_c ao considerar que a totalidade da energia cinética do líquido no topo do tubo central é dissipada, desde que $D_t / D_c < 0,47$ (em que D_c é o diâmetro interno da coluna). O termo ΔP_c pode então ser calculado através de

$$\Delta P_c = \frac{1}{2} \rho \left(\frac{U_L}{1 - \epsilon_c} \right)^2 \quad (3.13)$$

onde $U_L / (1 - \epsilon_c)$ é a velocidade efectiva do líquido no cimo do tubo interno e ϵ_c é a retenção local (no cimo do tubo interno) de gás.

Em colunas deste tipo o valor de Re encontrado para o escoamento do líquido no espaço anular, designado por Re_a e definido como $\operatorname{Re}_a = \rho u_a (D_c - (D_t + 2e)) / \mu$, em que e representa a espessura do tubo interno, é normalmente baixo (< 2000). O escoamento é então laminar e ΔP_a pode ser calculado através de

$$\Delta P_a = \frac{32 \mu L u_a}{D_c^2 + (D_t + 2e)^2 - \frac{D_c^2 - (D_t + 2e)^2}{\ln(D_c / (D_t + 2e))}} \quad (3.14)$$

tal como pode ser confirmado em diversas fontes bibliográficas (ver, por exemplo, Coulson e Richardson, 1977).

Por substituição das equações (3.9), (3.12), (3.13) e (3.14) em (3.7) e atendendo à relação existente entre u_a e U_L através da equação da continuidade,

$$u_a A_a = U_L A_t, \quad (3.15)$$

obtém-se

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_t \rho g L = & \frac{1}{2} \rho \left[\left(u_a \frac{A_a}{A_b} \right)^2 \left(\frac{A_b}{A_a} - 1 \right)^2 + 0,45 \left(\frac{u_a}{1-\varepsilon_b} \frac{A_a}{A_t} \right)^2 \left(1 - \frac{A_t}{A_b} \right) \right] + \\ & 0,158 L \mu^{0,25} D_t^{-1,25} \rho^{0,75} (1 - \bar{\varepsilon}_t) \left(\frac{u_a}{1-\bar{\varepsilon}_t} \frac{A_a}{A_t} \right)^{1,75} + \\ & \frac{1}{2} \rho \left(\frac{u_a}{1-\varepsilon_c} \frac{A_a}{A_t} \right)^2 + \frac{32 \mu L u_a}{D_c^2 + (D_t + 2e)^2 - \frac{D_c^2 - (D_t + 2e)^2}{\ln(D_c / (D_t + 2e))}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Conhecendo as dimensões da coluna de borbulhamento e as propriedades físicas do líquido restam quatro incógnitas na equação (3.16), u_a , ε_b , $\bar{\varepsilon}_t$ e ε_c , sendo, portanto, necessário escrever mais três relações entre aquelas variáveis para que possam ser determinadas. Veja-se então como obtê-las. Tomando dV_g para representar o volume de gás numa altura infinitesimal (dh) do tubo ascensor, a retenção local de gás (ε) pode ser obtida através de

$$\varepsilon = - \frac{dV_g}{A_t dh} \quad (3.17)$$

É conveniente para o desenvolvimento que se segue exprimir dV_g em função das características do borbulhamento, e para tal, é necessário determinar o número de bolhas na altura dh do tubo. Tal como foi discutido no Capítulo 2, durante o tempo que uma bolha demora a percorrer a distância entre $h + dh$ e h com uma velocidade de subida u_g , que é dado por $(-dh / u_g)$, o plano $h + dh$ é atravessado por um número f $(-dh / u_g)$ de bolhas com volume V ; a frequência (f) com que as bolhas atravessam um plano horizontal é constante ao longo de h , pois considera-se que não há coalescência entre bolhas. O volume de gás na altura dh do tubo pode então ser calculado através de

$$dV_g = - v \frac{dh}{u_g} \quad (3.18)$$

atendendo a que $fV = v$.

Substituindo o resultado da equação anterior em (3.17) obtém-se,

$$\varepsilon = \frac{v}{u_g A_t} \quad (3.19)$$

sendo o valor do caudal volumétrico de gás (v) calculável através da equação dos gases perfeitos e u_g dado pela expressão

$$u_g = u + 1,2 (U_L + U_G) \quad (3.20)$$

proposta por Nicklin (1962) para a velocidade de subida de uma bolha num líquido em escoamento ao longo de um tubo com perfil de velocidades turbulento; u representa a velocidade que a bolha teria se o líquido estivesse parado e $U_G (= v / A_t)$ é a velocidade superficial do gás. A relação usada para estimar u depende do tipo de escoamento existente no gás.

A velocidade de subida de uma bolha através de um líquido num tubo com diâmetro suficientemente grande pode ser prevista pela fórmula de Davies e Taylor (equação (2.10)), que foi encontrada para bolhas em meios (considerados) infinitos; foi este o procedimento adoptado no Capítulo 2 para o caso do borbulhamento livre. Para valores de $d / D_t > 0,1$ (Calderbank *et al.*, 1970) aquela expressão deixa de ser adequada devido ao efeito da proximidade da parede do tubo, que retarda o processo de subida das bolhas. Por este motivo Uno e Kintner (1956) propuseram a introdução de um factor correctivo na expressão para obter a velocidade, que segundo aqueles autores deverá ser escrita como

$$u = \left[\frac{1}{b} \left(1 - \frac{d}{D_t} \right) \right]^{0,765} \times 0,71 \sqrt{g d} \quad (3.21)$$

onde b é uma constante que depende do diâmetro do tubo e da tensão superficial do líquido.

Substituindo a equação anterior em (3.20), tendo em atenção a relação descrita na equação (3.15) para U_L e que $U_G = v / A_t$, obtém-se

$$u_g = \left[\frac{1}{b} \left(1 - \frac{d}{D_t} \right) \right]^{0,765} \times 0,71 \sqrt{g d} + 1,2 \left(u_a \frac{A_a}{A_t} + \frac{v}{A_t} \right) \quad (3.22)$$

para regime de bolhas "parcialmente condicionadas".

Quando $d / D_t > 0,5$, tal como foi sugerido por Uno e Kintner (1956), as bolhas chamam-se tubulares já que a sua forma (e também a velocidade de subida) passa a ser determinada pela proximidade da parede do tubo. A análise teórica e experimental da velocidade de subida deste tipo de bolhas num líquido parado, quando os efeitos da viscosidade são desprezáveis, mostram que $u = 0,35 \gamma' \sqrt{g D_t}$ (ver, por exemplo, White e Beardmore, 1962 e Nickens e Yannitell, 1987). O factor γ' introduz uma

correção em u devido ao efeito da tensão superficial que se torna significativo para $D_t < 20$ mm e segundo Nickens e Yannitell (1987), com base no estudo de White e Beardmore (1962), deve usar-se a expressão

$$u = 0,35 \left[1 - 3,18 \frac{\sigma}{\rho g D_t^2} - 14,77 \left(\frac{\sigma}{\rho g D_t^2} \right)^2 \right] \sqrt{g D_t} \quad (3.23)$$

em que σ é a tensão superficial do líquido.

White e Beardmore (1962), baseados em resultados de trabalhos anteriores, sugerem ainda uma outra correção na velocidade de uma bolha tubular e que resulta da sua expansão durante a subida no líquido. O factor de correção proposto, $1 / (1 - \rho g l / P)$, deverá multiplicar a equação (3.20), com u dado pela equação (3.23), e atendendo às relações que descrevem U_L e U_G é possível escrever

$$u_g = \frac{0,35 \left[1 - 3,18 \frac{\sigma}{\rho g D_t^2} - 14,77 \left(\frac{\sigma}{\rho g D_t^2} \right)^2 \right] \sqrt{g D_t} + 1,2 \left(u_a \frac{A_a}{A_t} + \frac{v}{A_t} \right)}{(1 - \rho g l / P)} \quad (3.24)$$

para regime de bolhas tubulares; l representa o comprimento da bolha tubular.

Escrevendo a equação (3.19) para as condições na base do tubo ($h = H$, em que H é a altura do líquido durante o borbulhamento) é possível calcular ε_b . Onde,

$$\varepsilon_b = \frac{v_{i,or}}{u_g A_t} \quad (3.25)$$

em que, dependendo do tipo de regime existente na base do tubo, utiliza-se a equação (3.22) ou (3.24), com $v = v_{i,or}$ e com os valores apropriados, respectivamente, de d e l , para traduzir u_g . No caso da equação (3.22) ser usada, o valor de d é estimado através de $d = (6 V_{or} / \pi)^{1/3}$, em que V_{or} é calculado pela equação (2.20). Para avaliar o valor de l de uma bolha tubular com volume igual a V_{or} , quando a equação (3.24) é utilizada, usou-se a forma proposta por van Heuven e Beek (1963) para aquele tipo de bolhas; as expressões adoptadas por aqueles autores para definir a superfície de uma bolha tubular, assim como a relação decorrente para o volume em função de l , são apresentadas no Apêndice B.3.

ε_c é calculado por um processo análogo ao usado com ε_b . Para isso, utiliza-se a equação (3.24), com $P = P^0$ e o valor de l adequado, para substituir u_g na equação (3.19), fazendo-se depois $v = v_{i,s}$.

A retenção média de gás ($\bar{\varepsilon}$) numa porção de tubo entre a base e a cota h é obtida por integração da equação (3.17) entre ($h = H, V_g = 0$) e (h, V_g), donde resulta

$$\bar{\varepsilon} = \frac{V_g}{A_t (H - h)} \quad (3.26)$$

Com o intuito de conhecer o volume de gás (V_g) existente na altura ($H - h$) de tubo recorre-se novamente à equação (3.18). Pela lei dos gases perfeitos vem $v = N_i \mathcal{R}T / P$ e substituindo este resultado naquela equação obtém-se, para o regime de bolhas "parcialmente condicionadas",

$$dV_g = - \frac{N_i \mathcal{R}T}{P \left\{ \left[\frac{1}{b} \left[1 - \left(\frac{6n_i \mathcal{R}T}{\pi P} \right)^{1/3} \frac{1}{D_t} \right] \right]^{0,765} \cdot 0,71 g^{1/2} \left(\frac{6n_i \mathcal{R}T}{\pi P} \right)^{1/6} + \frac{1,2}{A_t} \left(u_a A_a + \frac{N_i \mathcal{R}T}{P} \right) \right\}} dh \quad (3.27)$$

tendo em atenção que $d = (6V/\pi)^{1/3}$, com $V = n_i \mathcal{R}T / P$, e para o regime de bolhas tubulares,

$$dV_g = - \frac{N_i \mathcal{R}T (1 - \rho g l / P)}{P \left\{ 0,35 \left[1 - 3,18 \frac{\sigma}{\rho g D_t^2} - 14,77 \left(\frac{\sigma}{\rho g D_t^2} \right)^2 \right] \sqrt{g D_t} + \frac{1,2}{A_t} \left(u_a A_a + \frac{N_i \mathcal{R}T}{P} \right) \right\}} dh \quad (3.28)$$

A pressão P é uma função de h e, desde que o valor da diferença ($H - L$) não seja significativo, esta pode ser traduzida por $P = P^0 + (1 - \bar{\varepsilon}_t) \rho g H - (1 - \bar{\varepsilon}) \rho g (H - h)$, já que a densidade do gás é desprezável relativamente à do líquido; substituindo a equação (3.26) na relação anterior aquela pode ser escrita sob uma forma mais adequada como $P = P^0 + (1 - \bar{\varepsilon}_t) \rho g H - \rho g (H - h - V_g / A_t)$.

Da integração da equação (3.27), desde a base do tubo ($h = H$) até à altura h onde se verifica a mudança de regime de bolhas "parcialmente condicionadas" para bolhas tubulares, obtém-se o volume de gás retido no tubo sob a forma de bolhas "parcialmente condicionadas".

Por sua vez, a integração da equação (3.28), desde a altura correspondente à mudança de regime de borbulhamento até ao topo do tubo ($h = H - L$), permite obter o volume de gás retido no tubo sob a forma de bolhas tubulares.

O volume total de gás retido no tubo é então calculado por adição das duas parcelas anteriores, sendo depois o valor assim obtido substituído na equação (3.26), com $h = H - L$, por forma a obter-se $\bar{\varepsilon}_t$.

No processo de integração das equações (3.27) e (3.28) N_i é uma constante e o seu valor pode ser calculado através de $N_i = f n_i$, em que $f = v_{i,or} / V_{or}$ e n_i é dado pela equação (2.21) utilizando nesta uma "densidade aparente", $(1 - \bar{\epsilon}_t) \rho$, para o líquido.

O valor de l na equação (3.28) é uma função de h e, como tal, durante o processo de integração daquela equação é usado o valor apropriado de l para cada h , recorrendo-se à relação descrita em apêndice (equação (B.3.4) no Apêndice B.3).

Uma estimativa inicial para u_a permite calcular ϵ_b e ϵ_c pelo processo indicado e, na posse destes valores, é possível o cálculo de $\bar{\epsilon}_t$ através da equação (3.16), estando deste modo definidos todos os parâmetros das equações (3.27) e (3.28).

O valor de $\bar{\epsilon}_t$ obtido com o resultado da integração daquelas equações permite determinar um novo u_a através da equação (3.16), dando-se então início a um outro ciclo de cálculos. Este procedimento é repetido até que a diferença entre valores de u_a calculados em ciclos consecutivos não seja significativa ($< 0,001$ %).

Convém ainda referir que o critério adoptado para determinar a mudança de regime de borbulhamento (de bolhas "parcialmente condicionadas" para bolhas tubulares) surge das condições para as quais se verifica a igualdade na velocidade dos dois tipos de bolhas; o cálculo do valor de d das bolhas "parcialmente condicionadas" a partir do qual se supõe existir regime de bolhas tubulares é feito através da equação (3.21) com u obtido da equação (3.23). Como consequência do critério estabelecido, bolhas que não apresentam uma forma tubular perfeitamente definida serão consideradas como tal.

ii) transferência de massa

A base para o desenvolvimento do modelo que descreve o processo de desabsorção, sob vácuo, em colunas do tipo da representada em esquema na figura 3.1, é semelhante à do modelo teórico apresentado no Capítulo 2 para colunas de borbulhamento livre. As diferenças começam a surgir essencialmente com a necessidade de utilizar diferentes relações para traduzir o coeficiente global de transferência de massa (K_G) e a área de transferência numa altura dh do tubo (dA) na equação (2.7), já que, aqueles parâmetros são funções do tipo e da velocidade de subida das bolhas.

Atendendo a que, na situação em estudo, P é uma função de h através de $P = P^0 + (1 - \bar{\epsilon}_t) \rho g H - \rho g (H - h - V_g / A_t)$, dP é dado por $dP = \rho g dh + (\rho g / A_t) (dV_g / dh) dh$, ou seja,

$dP = (1 - \varepsilon) \rho g dh$ depois de usar o resultado da equação (3.17), e a equação equivalente à equação (2.7) pode então ser escrita como

$$\left\{ \frac{f n_i}{(P - p)^2} p + \frac{f n_i}{(P - p)} \right\} dp - \frac{f n_i (1 - \varepsilon) \rho g}{(P - p)^2} p dh = K_G dA (p^* - p) \quad (3.29)$$

Substituindo a equação (2.9), que relaciona dA com as características do borbulhamento numa altura dh do tubo, na equação (3.29) e manipulando o resultado obtém-se,

$$dp = \frac{1}{P} \left\{ (1 - \varepsilon) \rho g p - (P - p)^2 \frac{K_G S}{n_i u_g} (p^* - p) \right\} dh \quad (3.30)$$

onde S é a área de transferência de uma bolha ("parcialmente condicionada" ou tubular) entre as cotas $h + dh$ e h .

As relações para traduzir K_G , S e u_g como funções de h , na maioria dos casos através de P , que devem ser usadas na equação anterior dependem do tipo de regime de borbulhamento existente.

Para o regime de bolhas "parcialmente condicionadas" a equação (3.22), com $v = N_i \mathcal{R}T / (P - p)$ e $d = (6n_i \mathcal{R}T / \pi (P - p))^{1/3}$, é utilizada para obter a lei de variação de u_g com h e a relação entre S e h é obtida através de $S = \pi d^2$.

Quanto a K_G este é relacionado com os coeficientes peliculares (k_G e k_L) utilizando a relação descrita na equação (2.12), sendo estes últimos determinados por aplicação da teoria da penetração proposta por Higbie à situação em estudo, através das equações (2.14) e (2.15). O parâmetro t_c das equações (2.14) e (2.15), que representa o tempo de contacto entre os elementos de gás e de líquido que se deslocam na periferia da bolha, é calculado através da equação (2.16) com u dado pela equação (3.21). A relação assim obtida para traduzir K_G é

$$K_G = 1,685 \pi^{-5/12} g^{1/4} \frac{\sqrt{D_G D_L}}{\mathcal{R}T \sqrt{D_L + He} \sqrt{D_G}} \left(\frac{P - p}{6n_i \mathcal{R}T} \right)^{1/12} \left[\frac{1}{b} \left[1 - \left(\frac{6n_i \mathcal{R}T}{\pi(P - p)} \right)^{1/3} \frac{1}{D_t} \right] \right]^{0,383} \quad (3.31)$$

Introduzindo a relação expressa na equação (3.31) para K_G e as relações mencionadas para S e u_g na equação (3.30), após rearranjo da equação, é possível escrever

$$dp = \frac{1}{P} \left\{ (1-\varepsilon) \rho g p - 2,373 \pi^{1/12} g^{-1/4} \frac{\sqrt{D_G D_L}}{\mathcal{R}T \sqrt{D_L + He \sqrt{D_G}}} \frac{(6n_i \mathcal{R}T)^{5/12}}{n_i} (P-p)^{19/12} \right. \\ \left. \frac{\left[\frac{1}{b} \left[1 - \left(\frac{6n_i \mathcal{R}T}{\pi(P-p)} \right)^{1/3} \frac{1}{D_t} \right] \right]^{0,383}}{\left[\frac{1}{b} \left[1 - \left(\frac{6n_i \mathcal{R}T}{\pi(P-p)} \right)^{1/3} \frac{1}{D_t} \right] \right]^{0,765} + \frac{1,69}{A_t} g^{-1/2} \pi^{1/6} \left(\frac{P-p}{6n_i \mathcal{R}T} \right)^{1/6} \left(u_a A_a + \frac{N_i \mathcal{R}T}{P-p} \right)} \right\} dh \quad (3.32)$$

Para regime de bolhas tubulares utiliza-se a equação (3.24), com $v = N_i \mathcal{R}T / (P - p)$, para traduzir a relação entre u_g e h . Quanto a S não é possível obter uma relação explícita em h dada a forma adoptada para definir uma bolha tubular, por este motivo, foram usados os valores apropriados de S para cada h , cujo método de cálculo está descrito em apêndice (ver Apêndice B.3).

Com o objectivo de encontrar a relação que traduz a dependência de K_G com h , para regime de bolhas tubulares, usa-se a equação (2.12) para relacionar aquele parâmetro com k_G e k_L .

Existem na literatura correlações para determinar os coeficientes peliculares de transferência de massa entre bolhas tubulares e o meio circundante, válidas para gamas restritas de valores da razão l/D_t . No entanto, dadas as simplificações já introduzidas no desenvolvimento do modelo teórico e as condições para as quais as correlações disponíveis são aplicáveis, optou-se por utilizar a teoria da penetração para estimar k_G e k_L . Assim sendo, k_G e k_L devem ser calculados, respectivamente, através das equações (2.14) e (2.15) em que o parâmetro t_c é avaliado do seguinte modo.

Quando os valores da razão l/D_t são suficientemente pequenos (Sena Esteves e Guedes de Carvalho, 1993), a velocidade dos elementos de fluido, relativamente à bolha, é dada pela equação de Bernoulli. Tomando z para representar a distância vertical medida a partir do ponto mais frontal da bolha (onde chegam os elementos de fluido "fresco") aquela velocidade pode então ser calculada através da seguinte equação

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{2g z} \quad (3.33)$$

que depois de integrada entre $(z = 0, t = 0)$ e $(z = l, t = t_c)$ permite escrever

$$t_c = \sqrt{\frac{2l}{g}} \quad (3.34)$$

Usando o resultado da equação anterior nas equações (2.14) e (2.15) obtém-se

$$k_G = 1,682 \pi^{-1/2} D_G^{1/2} \left(\frac{g}{l} \right)^{1/4} \quad (3.35)$$

e

$$k_L = 1,682 \pi^{-1/2} D_L^{1/2} \left(\frac{g}{l} \right)^{1/4} \quad (3.36)$$

Atendendo ao trabalho de van Heuven e Beek (1963), onde aplica a bolhas tubulares a teoria desenvolvida por Beek e Kramers (1962) para a transferência de massa através de uma superfície livre ao longo da qual escorre continuamente um filme de líquido, é de esperar que os valores de k_G e k_L obtidos, respectivamente, através das equações (3.35) e (3.36) estejam subestimados. Aqueles autores consideram a deformação dos elementos de fluido enquanto se deslocam na periferia da bolha. O cálculo de k_L através da equação (3.36) e pelo processo fastidioso proposto por van Heuven e Beek, para valores de l/D_t representativos dos esperados neste estudo, permite concluir que os valores obtidos pelo primeiro método são aproximadamente 40 % mais pequenos do que os obtidos pelo segundo método. Admitindo que o valor de k_G obtido da equação (3.35) está afectado de um erro da mesma ordem de grandeza, os resultados encontrados através das equações (3.35) e (3.36) deverão ser então multiplicados por um factor igual a 1,4, de forma a introduzir a correcção devida à deformação dos elementos de fluido.

Por substituição de k_G e k_L da equação (2.12), respectivamente, pelas equações (3.35) e (3.36), tendo em atenção a correcção referida anteriormente, obtém-se

$$K_G = 2,355 \pi^{-1/2} g^{1/4} \frac{\sqrt{D_G D_L}}{\mathcal{R}T \sqrt{D_L + He \sqrt{D_G}}} l^{-1/4} \quad (3.37)$$

onde l é uma função de h .

Usando a relação que traduz K_G (dada pela equação (3.37)) e a mencionada para u_g , na equação (3.30), obtém-se finalmente

$$dp = \frac{1}{P} \left\{ (1-\varepsilon) \rho g p - 2,355 \pi^{-1/2} g^{1/4} \frac{\sqrt{D_G D_L}}{\mathcal{R}T \sqrt{D_L + He \sqrt{D_G}}} \frac{S l^{-1/4}}{n_i} \right. \\ \left. \frac{(1-\rho g l/P) (P-p)^2}{0,35 \left[1-3,18 \frac{\sigma}{\rho g D_t^2} - 14,77 \left(\frac{\sigma}{\rho g D_t^2} \right)^2 \right] \sqrt{g D_t} + \frac{1,2}{A_t} \left(u_a A_a + \frac{N_i \mathcal{R} T}{(P-p)} \right)} \right\} dh \quad (3.38)$$

Da integração da equação (3.32) e / ou (3.38), o que depende do tipo de regime de borbulhamento, para um valor fixo de p^* , obtém-se a variação de p com h . Para o caso particular em que a integração é realizada desde a base ($h = H$) até ao topo ($h = 0$) da coluna de líquido é possível determinar o valor da pressão parcial de soluto no gás à saída do líquido (p_s).

Convém notar que, tal como foi referido para a equação (2.18), a integração das equações (3.32) e (3.38) faz-se para valores fixos de p^* , sendo os parâmetros comuns entre aquelas equações calculados do modo descrito no Capítulo 2.

Durante o processo de integração da equação (3.38) usam-se os valores apropriados de S e l para cada h ; o método de cálculo é referido em apêndice (ver Apêndice B.3). Igual procedimento é utilizado com ε durante o processo de integração das equações (3.32) e (3.38), sendo o valor daquele parâmetro, correspondente a cada h , obtido através da equação (3.19), com a relação de u_g adequada à equação a integrar.

A pressão P depende de V_g e de h através de $P = P^0 + (1 - \bar{\varepsilon}_t) \rho g H - \rho g (H - h - V_g / A_t)$. Para calcular o valor de P para cada h , V_g é obtido por integração de equações semelhantes às equações (3.27) e / ou (3.28) entre ($h = 0, V_g = 0$) e (h, V_g), tendo em atenção o tipo de regime de borbulhamento; as equações a integrar resultam da substituição de $v = N_i \mathcal{R} T / P$ por $v = N_i \mathcal{R} T / (P - p)$ e de $V = n_i \mathcal{R} T / P$ por $V = n_i \mathcal{R} T / (P - p)$ nas equações (3.27) e (3.28).

Para um processo de desabsorção em que um sistema solvente / soluto é usado e cuja hidrodinâmica sob condições de operação definidas é conhecida, todos os parâmetros das equações (3.32) e (3.38) podem ser calculados através das relações indicadas. Como tal, é possível obter a função $p(h)$ (ou $p(H - h)$) por integração daquelas equações, para valores fixos de p^* , e em particular, calcular os valores correspondentes de p_s .

Tal como foi discutido no Capítulo 2, para que o modelo desenvolvido possa ser testado deve calcular-se a evolução (teórica) de C com t .

O balanço ao soluto no líquido tal como foi feito no Capítulo 2 é válido para a situação em estudo, pois supõe-se que, em qualquer instante, a concentração de soluto no líquido é uniforme por toda a coluna. Assim sendo, é legítimo o uso da equação (2.25) que se passa a reescrever

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{f n_i}{V_l} \frac{p_s}{P^0 - p_s} \quad (2.25)$$

A integração conjugada das equações (3.32), (3.38) e (2.25), tendo em atenção que $p^* = H e C$, permite obter a função $C(t)$.

3.4 Descrição Experimental

O estudo experimental da desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas foi realizado numa coluna de acrílico com 0,042 m de diâmetro interno, com um tubo central para o borbulhamento do gás, também em acrílico. A instalação experimental utilizada foi a referida no capítulo anterior (secção 2.8) com a coluna de desabsorção representada esquematicamente na figura 3.3.

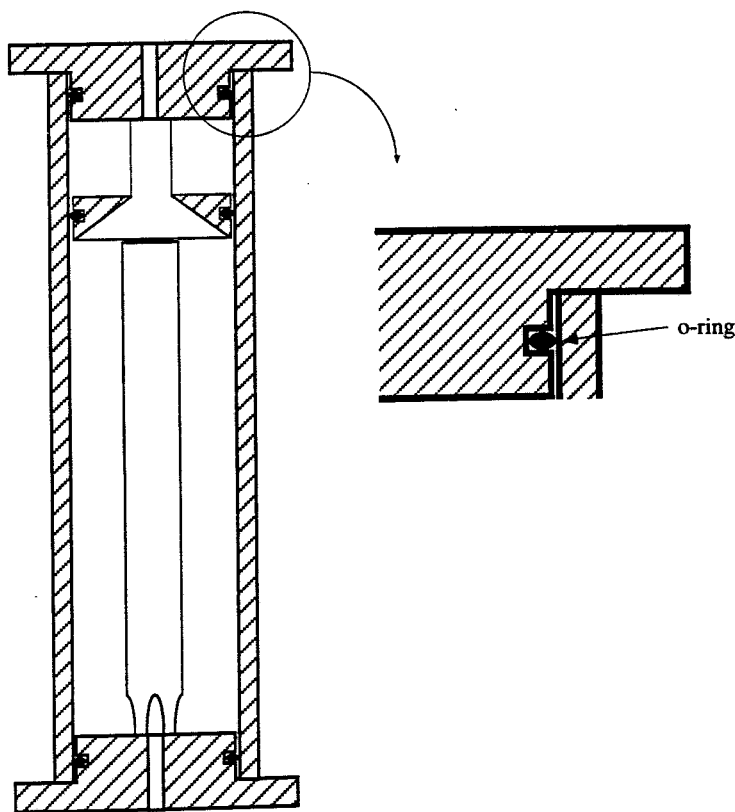


Figura 3.3 Esquema da coluna de desabsorção usada nas experiências, onde se evidencia o tipo de vedação adoptado.

Tal como foi referido para o estudo experimental com a coluna de borbulhamento livre (secção 2.8), teve-se uma atenção especial com as vedações da instalação experimental, para que fossem herméticas. O tipo de vedação usado na coluna foi alterado para evitar possíveis deformações do material, optando-se por uma vedação feita pela superfície interna da coluna, tal como está evidenciado na figura 3.3.

Uma peça em acrílico com um furo tronco-cónico e em cuja extremidade de menor secção está roscado um tubo de pequeno diâmetro, foi fixada junto do topo da coluna (ver figura 3.3), ficando ligeiramente acima do tubo ascensor. O volume de líquido a usar em cada experiência era ajustado de

forma a que, durante o borbulhamento, a superfície livre do líquido coincidissem (aproximadamente) com a extremidade de menor diâmetro da secção cónica da referida peça, quando uma bolha tubular rebentava à superfície. Com este procedimento, como já foi referido para o caso da coluna de borbulhamento livre, pretendeu-se diminuir a perda de soluto por evaporação directa através da superfície livre do líquido e reduzir o volume de gás (na coluna) acima do líquido.

Durante o estudo experimental foram feitas experiências de desabsorção em colunas com diferentes configurações. Para o efeito foram construídas duas colunas com alturas diferentes, onde se fixaram tubos com 0,41 e 0,70 m de altura, e para cada altura usaram-se ainda tubos com diâmetros internos de 16 e 19 mm. Em todos os casos, a base do tubo interno, onde foram feitas aberturas com dimensões que proporcionavam uma área total aberta ao fluxo maior do que a área da secção recta do tubo, assentava no fundo da coluna (ver figura 3.3). Duas "guias" fixavam, coaxialmente, o tubo à coluna.

Uma serpentina em tubo de plástico disposta em torno da coluna e por onde circulava água proveniente de um banho termoestabilizado mantido a 298 K, permitia o controlo da temperatura de operação.

Para cada configuração da coluna e utilizando o método descrito no capítulo anterior (secção 2.8) realizaram-se experiências sob vácuo (3 e 10 mbar) e à pressão atmosférica (isto é, aproximadamente 10^3 mbar); em todas as experiências o caudal volumétrico de azoto injectado no líquido era regulado por forma a obter-se $3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, medido a 298 K e P^0 .

Em cada experiência a quantidade de soluto (pentano) adicionada ao líquido na coluna era calculada de modo a obter-se uma concentração de aproximadamente 0,1%, em peso. A concentração de pentano nas amostras recolhidas durante as experiências foi determinada pelo método de análise indicado na secção 2.8, para as amostras da mistura das n - parafinas.

Durante o estudo experimental fizeram-se ainda ensaios com o intuito de conhecer a hidrodinâmica do processo, para algumas das condições em que as experiências de desabsorção foram realizadas, e que serão descritos em seguida.

Depois de ajustadas as condições de operação e no caso dos ensaios serem feitos sob vácuo, removia-se o tubo de aspiração que ligava a coluna à bomba de vácuo, cessando nesse momento o borbulhamento. Era então cuidadosamente depositado um pequeno volume de uma solução corada de n - parafinas junto do topo do tubo ascensor. Ao colocar novamente o tubo de aspiração nos ensaios feitos sob vácuo, recomeçava o borbulhamento e seguia-se o movimento do líquido corado, cronometrando algumas etapas do seu percurso.

Com vista a determinar u_a media-se o tempo que o líquido corado, ao descer pelo espaço anular, demorava a percorrer uma distância pré-estabelecida.

Para confirmar o valor da velocidade encontrado pelo processo anterior mediu-se também o tempo que o líquido corado demorava a percorrer uma volta completa do circuito; iniciava-se a contagem do

obter a evolução (teórica) de C com t deve-se proceder à integração conjugada das equações (3.38) e (2.25), pois a equação (3.38) foi encontrada para regime de bolhas tubulares; a integração da equação (3.38) é feita numericamente usando a rotina de integração SINTEG (Feyo de Azevedo, 1987), cujo método de resolução e condições usadas foram já referidas na secção 2.5 do capítulo anterior.

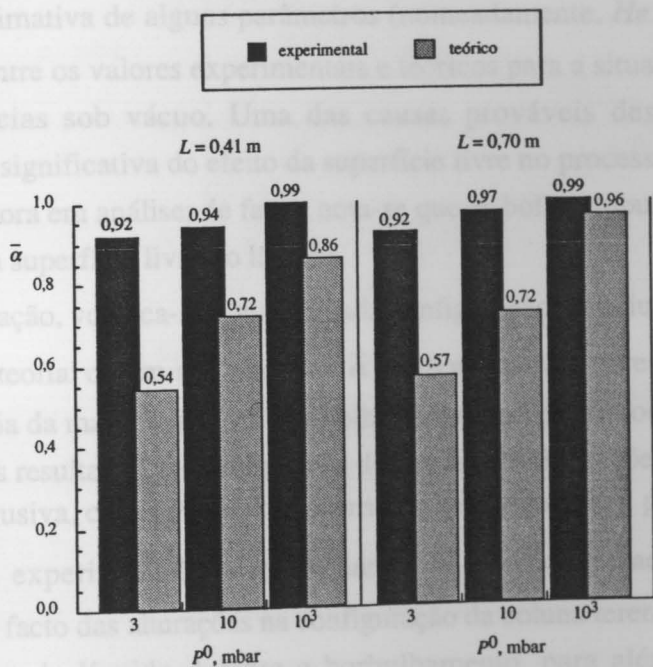
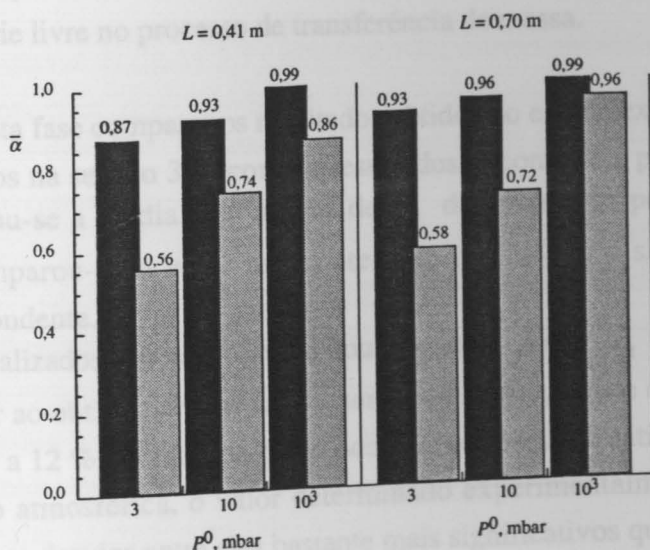
(a) $D_1/D_c = 0,38$ (b) $D_1/D_c = 0,45$

Figura 3.4 Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n -parafinas, realizada em colunas com diferentes configurações e a diferentes pressões.

Da figura 3.4 constata-se que os valores experimentais de $\bar{\alpha}$ são sempre superiores aos correspondentes valores teóricos. Este resultado não é surpreendente, já que, tal como o modelo desenvolvido no Capítulo 2 para a coluna de borbulhamento livre, o modelo apresentado neste capítulo não prevê a intensificação na transferência do soluto junto do local de injeção das bolhas e da superfície livre do líquido e despreza a coalescência entre bolhas, isto para além da possível falta de precisão na estimativa de alguns parâmetros (nomeadamente, He e D_L). Contudo, verificam-se maiores desvios entre os valores experimentais e teóricos para a situação em estudo, essencialmente para as experiências sob vácuo. Uma das causas prováveis deste resultado poderá ser uma contribuição mais significativa do efeito da superfície livre no processo de transferência de massa em colunas do tipo agora em análise; de facto, nota-se que as bolhas tubulares ao rebentarem geram uma grande agitação na superfície livre do líquido.

Apesar desta limitação, verifica-se que para cada configuração da coluna, a evolução de $\bar{\alpha}$ com P^0 é bem prevista pela teoria; obtêm-se valores de $\bar{\alpha}$ menores para as pressões de operação mais baixas, como consequência da maior expansão das bolhas em níveis próximos da superfície livre do líquido. A comparação dos resultados para colunas de diferentes configurações (isto é, diferentes valores de L e D_t) não é conclusiva, como pode ser confirmado pela figura 3.4, pela discordância das evoluções de $\bar{\alpha}$ teórico e experimental ao modificar L e, sobretudo, ao modificar D_t . Isto deve-se provavelmente ao facto das alterações na configuração da coluna terem implicações nas características da superfície livre do líquido durante o borbulhamento, para além das esperadas mudanças na hidrodinâmica do processo. A evolução de $\bar{\alpha}$ experimental passará então a ser dominada pelos efeitos da superfície livre no processo de transferência de massa.

É conveniente nesta fase comparar os resultados obtidos no estudo experimental da hidrodinâmica do processo (descritos na secção 3.4) com os resultados encontrados por simulação. Para cada ensaio realizado, calculou-se a média dos valores de u_a determinados pelos dois métodos descritos na secção 3.4 e comparou-se o valor resultante com o obtido por simulação da hidrodinâmica do processo correspondente.

Para os ensaios realizados sob vácuo, constatou-se que o valor de u_a determinado experimentalmente é sempre superior ao obtido por simulação, sendo a diferença entre os dois valores relativamente ao primeiro, inferior a 12 %, na maioria dos casos, o que é bastante satisfatório. Por outro lado, para os ensaios à pressão atmosférica, o valor determinado experimentalmente era inferior ao obtido por simulação, sendo os desvios entre eles bastante mais significativos que os anteriores.

Apesar das limitações referidas, o modelo (simples) desenvolvido neste capítulo permite esclarecer a influência no mecanismo de transferência de massa sob vácuo, das modificações causadas na hidrodinâmica do processo ao alterar a configuração da coluna.

Na figura 3.5 está representada a variação prevista de p com $(H - h)$, obtida para $p^* = 1,55$ mbar, na coluna com $L = 0,41$ m, para os dois valores de D_t/D_c e para as várias pressões de operação.

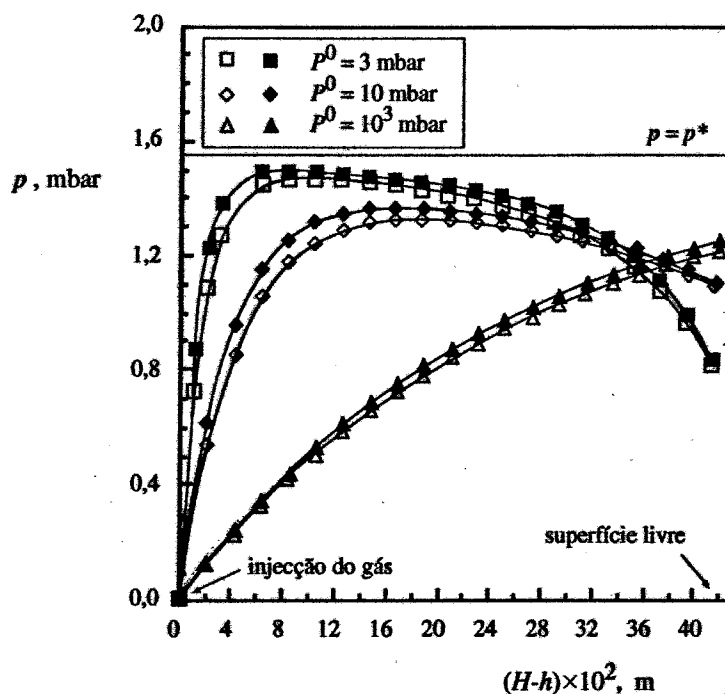


Figura 3.5 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano em colunas com diferentes configurações.
símbolos "vazios" - $D_t/D_c = 0,38$; símbolos "a cheio" - $D_t/D_c = 0,45$

A forma geral das curvas da figura 3.5 é idêntica à das curvas obtidas no Capítulo 2 para a coluna de borbulhamento livre, com iguais condições de operação (ver figura 2.9). Contudo, é de notar que a razão p_s/p^* , para os diferentes valores de P^0 , é menor para a situação em estudo, o que traduz uma menor eficiência do contacto gás - líquido (α).

Da figura 3.5 constata-se que, para as operações sob vácuo, o afastamento de p relativamente a p^* com a aproximação da superfície livre é bastante notório. Este comportamento deve-se à menor eficácia da intensificação na transferência do soluto resultante do aumento da força directriz ($p^* - p$) para a situação em estudo, sendo então o efeito da expansão das bolhas sobre p mais acentuado. O movimento do líquido no tubo ascensor (em cocorrente com o gás) é responsável por uma maior velocidade de subida das bolhas; na tabela 3.1 apresentam-se valores estimados do caudal e velocidade superficial do líquido no tubo ascensor e da velocidade (local) de subida das bolhas na situação em estudo e no caso do líquido estar parado, para as duas razões de D_t/D_c e para os diferentes valores de P^0 . Por isso, o tempo de contacto gás - líquido é reduzido nas proximidades da superfície livre do líquido, reflectindo-se esse facto no processo de transferência de massa.

A variação menos significativa de p com $(H - h)$ verificada nas operações à pressão atmosférica neste tipo de colunas é também resultado da diminuição do tempo de contacto entre o gás e o líquido.

Tabela 3.1 Valores estimados de caudal, velocidade superficial do líquido no tubo ascensor e velocidade (local) de subida das bolhas, obtida com $p^* = 1,55$ mbar, na situação em que há circulação do líquido e no caso em que o líquido está parado, para os diferentes valores de P^0 , quando:

$$(a) D_t / D_c = 0,38$$

P^0 (mbar)	$Q_L \times 10^6$ ($m^3 s^{-1}$)	$U_L \times 10^2$ ($m s^{-1}$)	$u_g \times 10^2$ ($m s^{-1}$)	$u \times 10^2$ ($m s^{-1}$)
3	75,6	37,6	96,3*	11,9
10	96,0	47,7	94,9	11,9
10^3	124	61,4	104	11,9

* este valor é superior ao verificado para $P^0 = 10$ mbar pelo facto da correcção devida à expansão das bolhas ser mais significativa neste caso.

$$(b) D_t / D_c = 0,45$$

P^0 (mbar)	$Q_L \times 10^6$ ($m^3 s^{-1}$)	$U_L \times 10^2$ ($m s^{-1}$)	$u_g \times 10^2$ ($m s^{-1}$)	$u \times 10^2$ ($m s^{-1}$)
3	96,1	33,9	84,2*	13,6
10	124	43,5	84,8	13,6
10^3	162	57,0	94,8	13,6

* este valor é muito semelhante ao verificado para $P^0 = 10$ mbar pelo facto da correcção devida à expansão das bolhas ser mais significativa neste caso.

A diferença entre as curvas correspondentes às duas razões de D_t / D_c , para os diferentes valores de P^0 , que estão representadas na figura 3.5, sugerem que a alteração na configuração da coluna tem implicações no processo de transferência de massa. Apesar disso, constata-se que, pelo menos nas operações sob vácuo, o valor de p_s não é alterado significativamente.

O aumento da razão D_t/D_c de 0,38 para 0,45 tem consequências na hidrodinâmica do processo, traduzindo-se num aumento em Q_L , para todos os valores de P^0 (ver tabela 3.1). Mas, como o aumento na área da secção recta do tubo ascensor é mais significativo que o aumento em Q_L , o valor de U_L diminui (equação (3.2)) acarretando uma diminuição em u_g (equação (3.20)), como se pode constatar da tabela 3.1, apesar do valor de u aumentar ligeiramente. Como resultado, o tempo de contacto entre o gás e o líquido é maior para a coluna com $D_t/D_c = 0,45$ promovendo-se assim a transferência do soluto.

Contudo, para as operações sob vácuo, como o efeito da aproximação da superfície livre do líquido sobre o processo de transferência de massa é a contribuição mais significativa para a desabsorção do soluto, o valor da razão p_s/p^* não é significativamente modificado com o aumento de D_t/D_c .

Para as operações realizadas à pressão atmosférica, a influência do aumento da razão D_t/D_c no comportamento da curva $p(H-h)$ torna-se notória para valores elevados de $(H-h)$ onde a grandeza da força directriz é mais pequena. Por esse motivo o aumento no valor de p_s é mais significativo com a alteração da configuração da coluna.

Como foi referido anteriormente, nas experiências simuladas não se verifica mudança de regime de borbulhamento ao longo da subida do gás através do líquido pois, de acordo com o critério adoptado para determinar aquela mudança, as bolhas formadas no orifício devem ser já consideradas como bolhas tubulares. Por este motivo, será interessante considerar a simulação de um processo de desabsorção onde seja possível (teoricamente) a coexistência de bolhas "parcialmente condicionadas" e tubulares no tubo ascensor. Imagine-se então que o tubo ascensor (com $L = 0,41$ m) da coluna usada no estudo experimental foi substituído por um tubo de diâmetro superior ($D_t = 28$ mm) e considere-se a operação de desabsorção simulada para $P^0 = 3$ mbar.

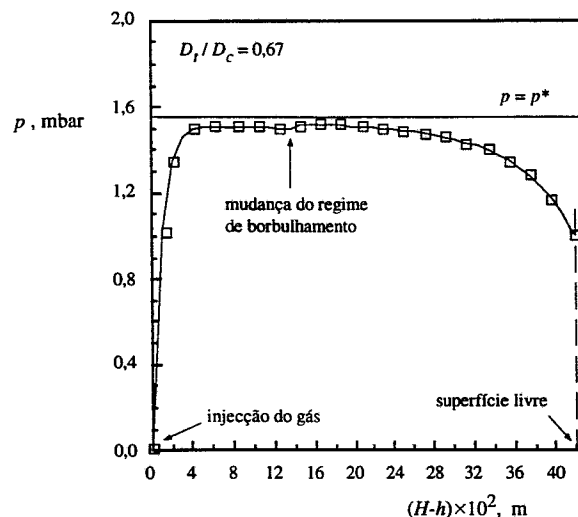


Figura 3.6 Previsão do perfil da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano quando existe mudança de regime de borbulhamento. ($P^0 = 3$ mbar)

Na figura 3.6 está representada a correspondente variação de p com $(H - h)$, obtida para $p^* = 1,55$ mbar.

Comparando as figuras 3.5 e 3.6 conclui-se que, para $P^0 = 3$ mbar, o valor da razão p_s / p^* ($= \alpha$) encontrado para a coluna com a configuração considerada é claramente superior ao verificado para as colunas com as outras configurações.

A existência de um regime de bolhas "parcialmente condicionadas" na secção inferior do tubo ascensor de maior diâmetro não contribui significativamente para a maior eficiência do contacto entre o gás e o líquido (α). Esta é essencialmente uma consequência da diminuição substancial em Q_L ($= 46,1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) relativamente aos valores obtidos para as outras configurações, que é responsável por um abaixamento considerável na velocidade efectiva de subida do gás; o valor estimado de u_g , obtido para $p^* = 1,55$ mbar e $P = P^0 = 3$ mbar, é de $39,5 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$. A figura 3.7, onde se representou a variação de Q_L com D_t , através da razão D_t / D_c , para as condições de operação em causa, mostra que existe um valor máximo de Q_L para uma razão $D_t / D_c \cong 0,5$. Por esta razão, o valor de Q_L correspondente a $D_t / D_c = 0,67$ é substancialmente inferior aos valores encontrados para as outras configurações, cujas razões D_t / D_c , para além, de se aproximarem mais do valor óptimo pertencem ao intervalo para o qual Q_L é uma função crescente com D_t / D_c .

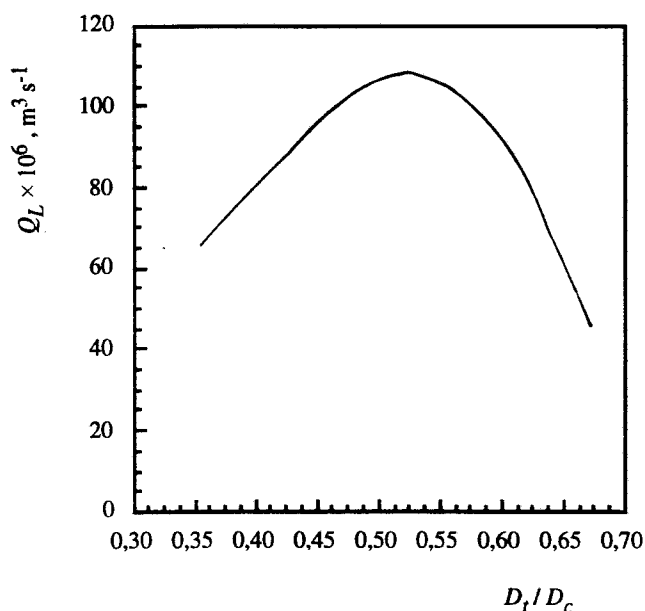


Figura 3.7 Variação de Q_L com a razão D_t / D_c .

$$(P^0 = 3 \text{ mbar}; v_{i,s} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}; L = 0,41 \text{ m})$$

Convém ainda referir que a pequena perturbação na evolução da curva da figura 3.6, para $(H - h) \approx 0,13$ m, corresponde à mudança de regime de bolhas "parcialmente condicionadas" para bolhas tubulares; este comportamento da função $p(H - h)$ decorre do facto de não existir continuidade,

para aquele valor de $(H - h)$, entre as equações correspondentes aos dois regimes de borbulhamento e que foram usadas para estimar K_G e S .

3.6 Conclusões

Na desabsorção sob vácuo, de um soluto (composto volátil) dissolvido num líquido, em colunas de borbulhamento com subida do gás orientada através de um tubo ascensor, surgem dois aspectos interessantes.

Por um lado, se a altura de líquido na coluna for suficiente, verifica-se uma mudança no regime de borbulhamento, de bolhas "parcialmente condicionadas" para bolhas tubulares, durante o processo de subida do gás (figura 3.2). Isto acontece porque as bolhas expandem significativamente com a aproximação da superfície livre do líquido e d torna-se comparável a D_L . Por outro lado, existe uma forte corrente de circulação do líquido na coluna, durante o borbulhamento, devido à existência de gás no tubo ascensor.

A eficiência do contacto gás - líquido é fortemente determinada pela expansão das bolhas junto da superfície livre do líquido, tal como no caso do borbulhamento ser livre (Capítulo 2), obtendo-se por isso menores eficiências para as pressões mais reduzidas.

O modelo teórico apresentado para descrever a hidrodinâmica e o processo de transferência de massa na coluna de borbulhamento em estudo prevê bem, em termos qualitativos, a evolução de $\bar{\alpha}$ com P^0 para as experiências realizadas com o sistema n - parafinas / pentano. Os desvios significativos das previsões relativamente aos valores experimentais de $\bar{\alpha}$ são provavelmente o resultado de se ter desprezado a coalescência entre bolhas e a intensificação no processo de transferência do soluto na injeção do gás e na superfície livre do líquido, no desenvolvimento do modelo teórico. Uma outra contribuição possível para os desvios verificados poderá ser a falta de precisão na estimativa de alguns parâmetros (nomeadamente, He e D_L).

O uso de colunas com diferentes configurações, para além de ter implicações na hidrodinâmica do processo, é com certeza responsável por modificações nas características da superfície livre do líquido durante o borbulhamento. Talvez por este motivo o estudo experimental realizado com colunas com diferentes configurações não seja conclusivo.

No entanto, previsões feitas a partir do modelo teórico sugerem que a hidrodinâmica do processo é um factor determinante na transferência do soluto, já que, tem implicações directas no tempo de contacto entre o gás e o líquido.

4 CONCLUSÕES

Na desabsorção de um soluto (composto volátil) dissolvido num líquido, promovida pelo borbulhamento contínuo de um gás, quando sobre a superfície livre do líquido se mantém uma pressão suficientemente mais baixa que a atmosférica, surgem problemas interessantes.

Com este trabalho foi possível evidenciar e clarificar alguns fenómenos característicos da desabsorção em borbulhadores sob vácuo.

Em processos deste tipo a queda de pressão no gás, durante a subida através do líquido, é da ordem de grandeza ou superior à pressão sobre a superfície do líquido (P^0). Por isso, as bolhas formadas continuamente na base da coluna de borbulhamento expandem significativamente durante a ascensão no líquido; para uma altura de líquido na coluna de 0,2 m e $P^0 = 3$ mbar, uma bolha expande para aproximadamente 7,5 vezes o seu volume inicial, ao subir desde a base da coluna até à superfície livre do líquido. É, no entanto, com a aproximação da superfície livre do líquido que a bolha expande rapidamente, verificando-se então uma diminuição na pressão parcial de soluto no seu interior. O aumento da força directriz daí resultante intensifica o processo de transferência do soluto mas, o gás afasta-se gradualmente do equilíbrio com o líquido, obtendo-se assim processos menos eficientes para as operações realizadas às pressões mais reduzidas.

Na desabsorção sob vácuo a eficiência do contacto gás - líquido é determinada essencialmente pela expansão das bolhas e pela transferência do soluto, nas proximidades da superfície livre do líquido. Por esta razão, aumentar a altura de líquido (para além de um certo valor) com o intuito de promover a remoção do soluto do líquido não é necessariamente vantajoso, ao contrário do que acontece nos processos à pressão atmosférica.

A alteração nas características do borbulhamento (formação de bolhas mais pequenas), ao injectar um menor caudal de gás inerte através do orifício na base da coluna, é responsável por uma maior área interfacial por unidade de volume de gás, o que intensifica o processo de transferência de massa junto da superfície livre do líquido. Obtêm-se assim processos mais eficientes.

A temperatura de operação é um parâmetro importante, pois tem implicações no coeficiente global de transferência de massa ao alterar a resistência do lado do líquido, que é a resistência determinante no processo de transferência do soluto. A maior volatilidade do soluto para temperaturas mais elevadas é responsável por um aumento na resistência do lado do líquido, sendo portanto a intensificação da transferência do soluto com a aproximação da superfície livre do líquido menos eficaz. Teoricamente, a eficiência do contacto gás - líquido será menor.

Concluiu-se também que as propriedades do líquido (massa molecular e viscosidade) onde o soluto a remover está dissolvido, determina a eficiência do processo de desabsorção, essencialmente para as pressões mais reduzidas. Para líquidos viscosos e com uma massa molecular elevada, a resistência à transferência do soluto no líquido aumenta consideravelmente, pelo que, o processo de desabsorção será menos eficiente.

O modelo teórico desenvolvido para descrever a desabsorção sob vácuo, prevê (em geral) bem a evolução da eficiência média do processo ($\bar{\alpha}$) ao modificar alguns dos parâmetros da operação durante o estudo experimental realizado com os sistemas *n* - parafinas / pentano e óleo de girassol / pentano, onde se fez borbulhar azoto puro. É de destacar a confirmação teórica da insensibilidade de $\bar{\alpha}$ a aumentos na altura de líquido na coluna para além de 0,13 m, obtida nas experiências feitas sob vácuo, para o sistema *n* - parafinas / pentano, e da dependência de $\bar{\alpha}$ com as propriedades do líquido, essencialmente para os processos conduzidos a pressões reduzidas.

No entanto, em alguns casos, verificam-se desvios significativos entre os resultados experimentais e teóricos que se devem provavelmente ao facto de se ter desprezado a coalescência entre bolhas e a intensificação no processo de transferência de massa junto do orifício (onde as bolhas são formadas) e da superfície livre do líquido (onde as bolhas rebentam), no desenvolvimento do modelo teórico. Uma outra causa possível para os desvios observados, será a falta de precisão na estimativa de alguns parâmetros, nomeadamente He e D_L .

Quando a desabsorção sob vácuo é realizada numa coluna de borbulhamento com um tubo central (de pequeno diâmetro) para a subida do gás, verifica-se uma mudança no regime de borbulhamento, de bolhas "parcialmente condicionadas" para bolhas tubulares, em níveis próximos da superfície livre do líquido (figura 3.2). Será, no entanto, a forte corrente de circulação do líquido na coluna, resultante da existência de gás no tubo ascensor durante o borbulhamento, conjuntamente com a expansão das bolhas junto da superfície livre do líquido, o factor determinante da eficiência do processo. Isto deve-se essencialmente às implicações directas no tempo de contacto entre o gás e o líquido nas proximidades da superfície livre do líquido.

O modelo teórico desenvolvido com o intuito de conhecer a hidrodinâmica do processo e cuja informação é necessária na análise teórica da transferência de massa, prevê bem os resultados obtidos em testes feitos com uma solução corada, principalmente quando aqueles são realizados sob vácuo.

As previsões de $\bar{\alpha}$ feitas através do modelo teórico desenvolvido para descrever a operação de desabsorção sob vácuo neste tipo de colunas, apesar de se desviarem significativamente dos resultados obtidos nas experiências realizadas com o sistema *n* - parafinas / pentano, estão de acordo, em termos qualitativos, com a evolução encontrada para diferentes valores de P^0 ; foram obtidas eficiências menores para as experiências feitas às pressões mais reduzidas.

Tal como no modelo apresentado para a desabsorção sob vácuo em colunas de borbulhamento livre, também no desenvolvimento deste modelo, se desprezou a coalescência entre bolhas e a intensificação no processo de transferência de massa junto do local de injeção do gás e da superfície livre do líquido. Julga-se ser esta também a causa dos desvios verificados entre os resultados experimentais e teóricos neste tipo de colunas, com a agravante de se suspeitar que os efeitos da superfície livre, no processo de transferência de massa, sejam ainda mais significativos neste caso. O facto dos resultados obtidos no estudo experimental feito com colunas de diferentes configurações não estar, em geral, de acordo com a evolução das previsões teóricas, poderá ser uma confirmação desta suspeita.

O estudo feito neste trabalho, que aplica a processos "reais" os resultados de uma investigação fundamental onde as condições são "purificadas" com vista a isolar o(s) fenómeno(s) que interessa(m) considerar, é mais uma prova da dificuldade da investigação aplicada. Uma conclusão óbvia a retirar deste estudo é a necessidade de uma análise mais completa dos efeitos da injeção do gás e da superfície livre do líquido, na transferência de massa em borbulhadores.

Na sequência do estudo da hidrodinâmica em colunas de borbulhamento com a subida do gás orientada por meio de um tubo ascensor, quando a superfície livre do líquido está sujeita a uma pressão reduzida, será interessante analisar num estudo futuro a influência da altura de líquido acima do tubo ascensor. Para um mesmo caudal de gás injectado na base da coluna (junto ao tubo ascensor) e para uma mesma pressão de operação, a altura de líquido acima do tubo ascensor determina a retenção de gás no tubo durante o borbulhamento e, como tal, determinará também o caudal da corrente de líquido na coluna.

A.1 CORRECÇÃO AOS COEFICIENTES PELICULARES PARA BOLHAS EM CRESCIMENTO

A.1.1 Introdução

Na análise da transferência de um soluto através de uma interface para (ou de) um fluido em movimento o estudo restringe-se a uma pequena região adjacente à interface, onde o soluto penetra por difusão.

Esta foi a base para o desenvolvimento da teoria da penetração proposta por Higbie em 1935. A análise feita por Higbie pressupõe que elementos de fluido "fresco" são continuamente trazidos ao contacto com a interface por períodos de tempo bastante curtos. O tempo que um elemento de fluido permanece junto da interface é de tal forma pequeno que a penetração do soluto, por difusão, ocorre até uma distância que é desprezável comparativamente às dimensões do elemento de fluido.

O problema de transferência de massa associado a esta situação é semelhante ao da difusão de um soluto através de um meio semi-infinito com geometria plana e com concentração uniforme e igual a C_∞ , em que, subitamente, numa das extremidades ($x = 0$), a concentração é alterada para C_i . A solução deste problema é bem conhecida (Crank, 1975)

$$\frac{C - C_\infty}{C_i - C_\infty} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{A.1.1})$$

onde x é a coordenada que mede a distância à interface na direcção da difusão, D é a difusividade do soluto no fluido e t representa o tempo; $\operatorname{erf}(\omega)$ é a função erro de ω e vem tabelada em diversas fontes bibliográficas.

O fluxo instantâneo de soluto através da interface, N , é obtido a partir da função $C(x, t)$ encontrada e é dado por

$$N = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = (C_i - C_\infty) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{A.1.2})$$

onde $(\partial C / \partial x)_{x=0}$ é o gradiente de concentrações junto da interface. Então, o valor médio para o fluxo de soluto através da interface, \bar{N} , durante o tempo, t , que um elemento de fluido aí permanece pode ser calculado através de

$$\bar{N} = \frac{1}{t} \int_0^t -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} dt = (C_i - C_\infty) \sqrt{\frac{4D}{\pi t}} \quad (\text{A.1.3})$$

podendo definir-se o coeficiente de transferência de massa médio como

$$k = \frac{\bar{N}}{(C_i - C_\infty)} = \sqrt{\frac{4D}{\pi t}} \quad (\text{A.1.4})$$

A aplicação da teoria da penetração ao caso da subida de uma bolha através de um líquido permitiu determinar os coeficientes peliculares de transferência de massa (k_G e k_L) para a situação em estudo no Capítulo 2. Para o efeito, usaram-se duas expressões equivalentes à traduzida na equação (A.1.4), uma referida ao lado do gás e a outra ao lado do líquido, que estão expressas, respectivamente, nas equações (2.14) e (2.15), sendo o parâmetro t_c destas equações dado pela equação (2.16).

Durante o desenvolvimento do modelo teórico apresentado na secção 2.4 do Capítulo 2 referiu-se a necessidade de introduzir uma correcção nas equações (2.14) e (2.15) sempre que as bolhas expandem significativamente durante a subida. Numa tal situação, os elementos de fluido que se deslocam, quer do lado do líquido quer do lado do gás, junto da periferia da bolha são deformados durante o tempo que contactam com a interface em consequência do aumento da área superficial da bolha. Como resultado, a dimensão dos elementos de fluido, na direcção da difusão, é reduzida durante o tempo de exposição, agravando-se o gradiente de concentrações junto da interface. A modificação no gradiente reflecte-se em \bar{N} (ver equação (A.1.3)) cujo valor, de acordo com a definição expressa na equação (A.1.4), determina o valor de k . Por este motivo, o cálculo de k_G e k_L através das equações (2.14) e (2.15), para a situação em estudo no Capítulo 2, poderá ser inadequada.

A transferência de massa através de uma interface em crescimento faz apelo a uma análise mais complexa do mecanismo de transferência de massa entre fases.

A interface ao deslocar-se, tal como acontece no caso da bolha em expansão, imprime ao fluido adjacente um movimento no mesmo sentido, havendo portanto necessidade de considerar uma componente convectiva no estudo da transferência de massa. Este assunto foi estudado por vários autores, por exemplo, Beek e Kramers (1962), Sherwood *et al.* (1975), Crank (1984) e, mais recentemente, por Schirrmann (1990), que fizeram análises detalhadas do problema.

No entanto, neste estudo optou-se por encontrar um processo expedito para estimar uma correcção aproximada a introduzir nas equações (2.14) e (2.15) quando aquelas são usadas numa situação semelhante à estudada no Capítulo 2.

Para simplificar a análise do problema admitir-se-á neste apêndice que a bolha em expansão está parada no líquido, pelo que, só se considerará a componente radial na velocidade do fluido junto da superfície da bolha. Contudo, será necessário reportar à situação estudada no Capítulo 2, onde a bolha sobe através do líquido enquanto expande, por duas razões: para avaliar a taxa de expansão da bolha e para determinar o tempo total de contacto dos elementos de fluido que se deslocam na periferia da bolha, com a interface (t_c). Tal como foi referido no Capítulo 2, para bolhas esféricas, $t_c = d / u$ (equação 2.16). Nessa situação, ao contrário do que acontece quando a bolha está parada, os elementos de fluido que se encontram junto à interface não têm todos o mesmo tempo de residência (estes estão distribuídos entre 0 e t_c) não sendo, por isso, legítimo considerar que todos eles foram deformados da mesma forma. Por este motivo, optou-se por usar no desenvolvimento apresentado na secção seguinte um tempo médio de contacto entre os elementos de fluido e a interface, definido como o tempo que um desses elementos de fluido demoraria a percorrer meio diâmetro da bolha, que é igual a $d / 2u$.

Na secção seguinte será apresentada uma teoria simples (designada por *teoria I*), a partir da qual se determinará um factor de correcção para multiplicar os coeficientes peliculares obtidos no Capítulo 2. Com o objectivo de confirmar os valores dos coeficientes peliculares já corrigidos foi desenvolvida uma outra teoria mais elaborada para prever o coeficiente de transferência de uma bolha em crescimento. Esta teoria (designada por *teoria II*) será também apresentada na secção seguinte. Na secção A.1.3 serão comparados os resultados obtidos através das duas teorias desenvolvidas.

A.1.2 Teoria

i) Correcção aos coeficientes peliculares obtidos por aplicação da teoria da penetração a bolhas, quando estas expandem - *teoria I*

A teoria que se desenvolverá a seguir tem como objectivo estimar uma correcção a introduzir nas equações (2.14) e (2.15), conforme foi sugerido na secção 2.4 do Capítulo 2, pelo facto das bolhas expandirem durante a ascensão no líquido.

Supondo que o aumento da superfície da bolha é feito à custa do estiramento dos elementos de fluido na sua periferia, o gradiente de concentrações junto da interface é agravado com o crescimento da bolha. O aumento do gradiente de concentrações junto da interface é, por sua vez, responsável por

uma intensificação no processo de transferência de massa através da superfície da bolha (ver equação (A.1.3)), sendo por isso necessário corrigir o valor de k obtido através da equação (A.1.4).

Imagine-se uma bolha esférica em expansão num líquido que tem uma pequena quantidade de um soluto dissolvido e atente-se no que acontece durante um período de tempo curto, Δt .

Supondo que a expansão da bolha no intervalo de tempo Δt conduz a um aumento no diâmetro da mesma de d para d_1 , tal como está ilustrado na figura A.1.1, interessa conhecer a deformação resultante na película de fluido adjacente à interface, cuja espessura era inicialmente igual a δ e passará a δ_1 .

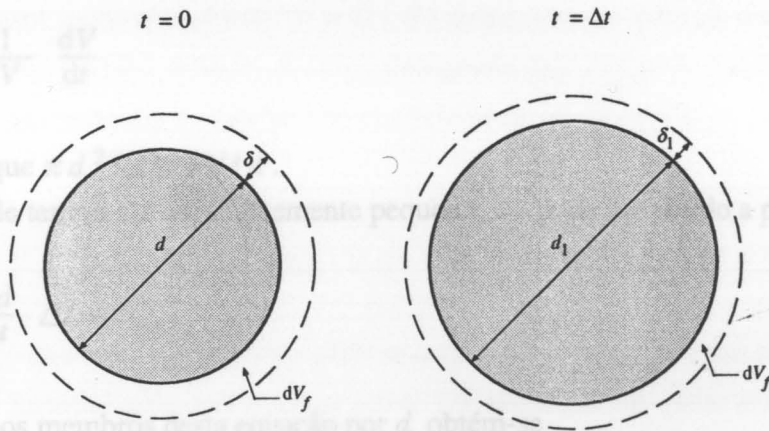


Figura A.1.1 Esquema da deformação da película de líquido adjacente à superfície da bolha esférica em expansão, cuja espessura inicial era $\delta \ll d$.

O volume aproximado da película, dV_f , pode ser obtido a partir das suas dimensões iniciais, através de

$$dV_f = \pi d^2 \delta, \quad (\text{A.1.5})$$

ou a partir das suas dimensões após a deformação, através de

$$dV_f = \pi d_1^2 \delta_1, \quad (\text{A.1.6})$$

e da igualdade destas duas equações (condição necessária para assegurar que se está a considerar a mesma porção de fluido nos dois instantes) é possível encontrar a seguinte relação

$$\frac{\delta}{\delta_1} = \left(\frac{d_1}{d}\right)^2 \quad (\text{A.1.7})$$

Como normalmente o crescimento de uma bolha é traduzido através da sua taxa de expansão dV/dt (em que V é o volume da bolha) interessa relacionar a razão d_1/d da equação (A.1.7) com aquele parâmetro. Com esse intuito convém considerar a relação existente entre a taxa de expansão da bolha e a taxa de variação do diâmetro da mesma, dd/dt , que é dada por

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi}{2} d^2 \frac{dd}{dt} \quad (\text{A.1.8})$$

e foi obtida por derivação em ordem ao tempo da expressão para o volume da bolha ($V = \pi d^3/6$). A equação (A.1.8) pode ser escrita sob uma forma mais adequada como

$$\frac{1}{d} \frac{dd}{dt} = \frac{1}{3V} \frac{dV}{dt} \quad (\text{A.1.9})$$

tendo em atenção que $\pi d^2/2 = 3V/d$.

Para um intervalo de tempo Δt suficientemente pequeno, d_1 pode ser obtido a partir de d através de

$$d_1 = d + \frac{dd}{dt} \Delta t \quad (\text{A.1.10})$$

e dividindo ambos os membros desta equação por d obtém-se

$$\frac{d_1}{d} = 1 + \frac{1}{d} \frac{dd}{dt} \Delta t \quad (\text{A.1.11})$$

Substituindo o resultado encontrado na equação (A.1.9) em (A.1.11) resulta

$$\frac{d_1}{d} = 1 + \frac{1}{3V} \frac{dV}{dt} \Delta t \quad (\text{A.1.12})$$

e atendendo à relação expressa na equação (A.1.7) é possível escrever finalmente

$$\frac{\delta}{\delta_1} = \left(1 + \frac{1}{3V} \frac{dV}{dt} \Delta t \right)^2 \quad (\text{A.1.13})$$

De seguida discutir-se-á a relação existente entre a contracção do filme de fluido, traduzida pela razão δ/δ_1 , e o aumento correspondente no fluxo de soluto através da interface; para esse efeito, recorre-se a uma situação idealizada na qual se considera que o crescimento da bolha verificado durante o intervalo de tempo Δt ocorre instantaneamente.

Para um instante t arbitrário, o perfil de concentrações $C(x, t)$ na película de fluido determina o fluxo instantâneo de soluto na perpendicular à direcção da difusão, x . À luz da teoria do filme o perfil de concentrações é linear (Sherwood *et al.*, 1975, Kay e Nedderman, 1985), e portanto, o gradiente de concentrações é dado por $(C_i - C_\infty) / \delta$, antes da expansão súbita da bolha. O fluxo instantâneo é então constante ao longo da película de fluido e igual a N , sendo o seu valor dado por $N = D (C_i - C_\infty) / \delta$, para o instante considerado.

Com a expansão súbita da bolha, a espessura da película diminui para δ_1 e o gradiente de concentrações é agravado instantaneamente de um factor δ / δ_1 , aumentando então o valor de N na mesma proporção.

Atendendo à definição do coeficiente de transferência de massa, referida na secção anterior, verifica-se que o valor deste coeficiente ($k = D / \delta$) aumentou também de um factor δ / δ_1 com a contracção da película. Então, a razão δ / δ_1 , designada por factor de melhoramento, será uma estimativa razoável da correcção a introduzir no coeficiente de transferência de massa médio dado pela equação (A.1.4).

Para calcular o valor da razão δ / δ_1 , através da equação (A.1.13), para a situação estudada no Capítulo 2, é necessário conhecer a taxa de expansão da bolha (dV / dt) durante a subida no líquido. No desenvolvimento que se segue, para simplificar o estudo, considera-se que o número de moles de soluto captado (do líquido) pela bolha numa altura infinitesimal dh pode ser desprezável face ao número total de moles de gás na bolha ($= P V / \mathcal{R}T$).

Assim sendo, a variação da pressão ($- dP$) na bolha, numa altura infinitesimal dh , é acompanhada por uma variação no volume (dV), com $d(P V) = 0$, para expansão isotérmica. Vem então

$$P dV = - V dP = - V \rho g dh \quad (\text{A.1.14})$$

atendendo a que $dP = \rho g dh$.

Dividindo ambos os membros da equação anterior por dt e rearranjando a equação obtém-se,

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = - \frac{\rho g}{P^0 + \rho g h} \frac{dh}{dt} \quad (\text{A.1.15})$$

pois $P = P^0 + \rho g h$.

Da equação (A.1.15) verifica-se que a taxa de expansão de uma bolha com volume V é função de h , sendo o valor máximo de dV / dt observado junto da superfície livre do líquido ($h = 0$), o que está de acordo com a discussão apresentada no Capítulo 2.

Substituindo a relação expressa na equação (A.1.15) em (A.1.13) obtém-se finalmente

$$\frac{\delta}{\delta_1} = \left(1 + \frac{\rho g}{3 (P^0 + \rho g h)} \left(-\frac{dh}{dt} \right) \Delta t \right)^2 \quad (\text{A.1.16})$$

onde $(-dh/dt)$ é a velocidade local de subida da bolha (u).

Para a situação em análise interessa considerar a expansão da bolha durante um intervalo de tempo $\Delta t = d/2u$, tal como foi referido na secção anterior. Então, como $(-dh/dt) = u$, o factor $(-dh/dt) \Delta t$ da equação (A.1.16) será igual a $d/2$, e substituindo este resultado nessa equação vem que

$$\frac{\delta}{\delta_1} = \left(1 + \frac{\rho g}{6 (P^0 + \rho g h)} d \right)^2, \quad (\text{A.1.17})$$

obtendo-se assim o factor δ/δ_1 que deverá multiplicar as equações (2.14) e (2.15) para corrigir os coeficientes peliculares encontrados no Capítulo 2, como uma função de h .

Estimativas do valor da correcção indicam que esta será de aproximadamente 12 %, para $P^0 = 3$ mbar, quando a bolha se aproxima da superfície livre do líquido, sendo em todos os outros casos inferior, pois a taxa de expansão da bolha é mais pequena.

ii) Coeficiente de transferência de massa para uma bolha em crescimento - teoria II

A teoria que se desenvolverá a seguir tem como objectivo encontrar uma expressão aproximada para traduzir o fluxo instantâneo de soluto através da superfície de uma bolha esférica em crescimento. Neste caso, como já foi referido, o fluido adjacente à superfície da bolha (através do qual o soluto difunde) tem uma velocidade radial que dependerá da taxa de expansão da bolha. Pretende-se verificar a influência desta componente convectiva no processo de transferência de massa.

A expressão obtida para o fluxo instantâneo é função do tempo de crescimento da bolha e, pelo processo indicado na secção A.1.1, calcula-se o coeficiente de transferência médio para períodos de tempo determinados. Os valores encontrados para aquele coeficiente poderão então ser comparados com os coeficientes determinados por aplicação da teoria da penetração depois de corrigidos pelo factor obtido em i).

O desenvolvimento que se segue tem como base a teoria apresentada por Sherwood *et al.* (1975) para prever o coeficiente de transferência de massa de uma bolha em crescimento com taxa de expansão constante que, por sua vez, foi desenvolvida de acordo com a análise feita por Levich (1962). Estes autores consideraram que a resistência à difusão do soluto está limitada a uma estreita película de líquido que envolve a bolha.

Imagine-se uma bolha esférica com volume V_0 imersa, durante um período de tempo pequeno Δt , num líquido com uma concentração em soluto uniforme e igual a C_∞ , que expande a uma taxa variável; para poder comparar os resultados encontrados a partir desta análise com os obtidos de i), é conveniente considerar que a taxa de expansão é igual à verificada para uma bolha a subir através de um líquido, em cuja superfície livre se mantém uma pressão reduzida, que, como é sabido, não é constante.

A bolha, ao expandir, imprime ao líquido adjacente à sua superfície um movimento radial, tal como está ilustrado na figura A.1.2.

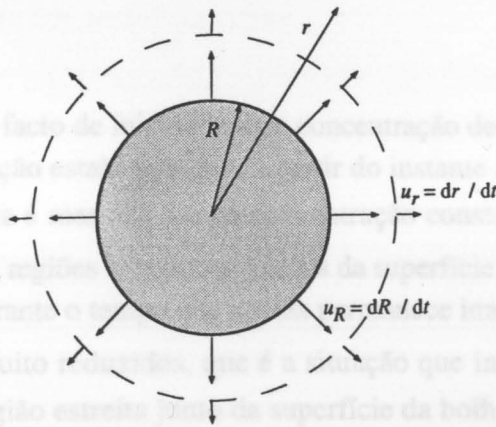


Figura A.1.2 Expansão da bolha esférica.

A velocidade radial do líquido a uma cota r arbitrária, medida a partir do centro da bolha, u_r ($= dr/dt$), pode ser relacionada com a velocidade com que a interface se desloca na mesma direcção, u_R ($= dR/dt$, em que R é o raio da bolha), através da seguinte igualdade

$$4 \pi R^2 u_R = 4 \pi r^2 u_r, \quad (\text{A.1.18})$$

que traduz a conservação do volume de líquido contido entre as cotas R e r . Conclui-se então ser

$$u_r = \left(\frac{R}{r}\right)^2 u_R \quad (\text{A.1.19})$$

Para encontrar a expressão do fluxo instantâneo de soluto através da interface em expansão é conveniente fazer um balanço material ao soluto sobre uma casca esférica compreendida entre r ($> R$) e $r + dr$. A equação de balanço para a difusão - convecção do soluto na direcção radial pode ser escrita como

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_r \frac{\partial C}{\partial r} = D \left\{ \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right\} \quad (\text{A.1.20})$$

e terá de satisfazer simultâneamente as seguintes condições (inicial e fronteira)

$$t = 0 \quad r > R \quad C = C_\infty \quad (\text{A.1.21a})$$

$$t > 0 \quad r = R \quad C = C_i \quad (\text{A.1.21b})$$

$$t > 0 \quad r \rightarrow \infty \quad C = C_\infty \quad (\text{A.1.21c})$$

que se passam a explicar.

A primeira condição traduz o facto de inicialmente a concentração de soluto no líquido ser uniforme e igual a C_∞ . A segunda condição estabelece que, a partir do instante $t = 0$, quando a bolha começa a expandir, a superfície daquela é mantida a uma concentração constante e igual a C_i . Finalmente, a terceira condição diz que para regiões bastante afastadas da superfície da bolha a concentração local de soluto, C_∞ , não é alterada durante o tempo que aquela permanece imersa no líquido.

Para tempos de "imersão" muito reduzidos, que é a situação que interessa considerar, a difusão do soluto dá-se apenas numa região estreita junto da superfície da bolha, tal como se pode constatar na figura A.1.3, onde está representado o perfil de concentrações aproximado em torno de uma bolha esférica.

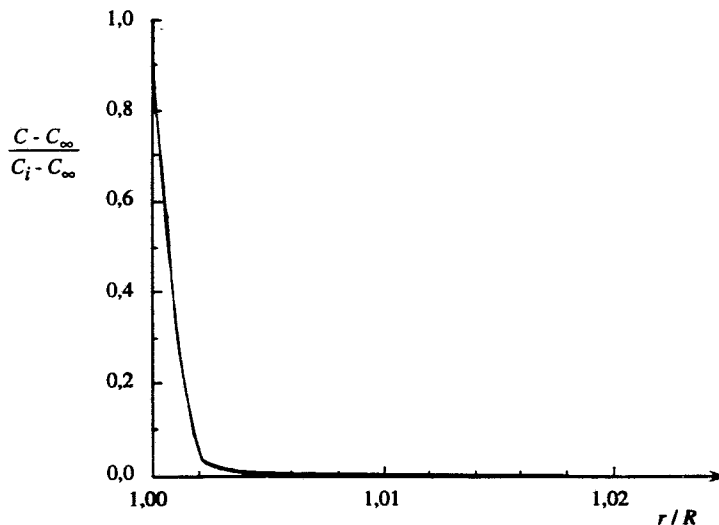


Figura A.1.3 Perfil de concentrações em torno de uma bolha esférica com $d = 1,4 \times 10^{-2}$ m, após um período de "imersão" $t_c / 2 = 0,026$ s. ($D_L = 9,76 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹ para $T = 298$ K)

Nestas circunstâncias, o primeiro termo do segundo membro da equação (A.1.20), que traduz a influência do aumento da área aberta à difusão na variação local do fluxo de soluto, tomará valores desprezáveis. Assim, aquela equação poderá ser simplificada obtendo-se

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_r \frac{\partial C}{\partial r} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (\text{A.1.22})$$

Fazendo $y = r - R$, em que y é usado para representar a distância radial, medida agora a partir da interface, a equação (A.1.19) pode ser escrita como

$$u_r = \frac{(r - y)^2}{r^2} u_R, \quad (\text{A.1.23})$$

que poderá ainda ser simplificada para

$$u_r \cong \left(1 - \frac{2y}{r}\right) u_R, \quad (\text{A.1.24})$$

quando os valores de y são suficientemente pequenos, que é a situação em estudo.

Derivando em ordem ao tempo a expressão $y = r - R$ obtém-se $dy / dt = dr / dt - dR / dt$, ou seja, $u_y = u_r - u_R$, e substituindo, nesta relação, u_r da equação (A.1.24) vem

$$u_y = -\frac{2y}{r} u_R \quad (\text{A.1.25})$$

O valor de u_R pode ser obtido através da expressão que dá o volume da bolha (V) como uma função do tempo de crescimento (t), pelo processo que se passa a descrever.

Para encontrar a função $V(t)$ para a situação em estudo é necessário conhecer a taxa de expansão da bolha que, tal como foi discutido em *i*), poderá ser determinada a partir da equação (A.1.15)

$$\frac{dV}{dt} = \frac{V}{P} \rho g \left(-\frac{dh}{dt}\right) \quad (\text{A.1.26})$$

em que $P = n \mathcal{R}T / V$ (n é o número de moles de gás na bolha) é obtido por aplicação da lei dos gases perfeitos (a temperatura constante) e $(-dh / dt)$, que é a velocidade local de subida da bolha (u), é calculada pela fórmula de Davies e Taylor

$$u = 1,0 \sqrt{g R} \quad , \quad (\text{A.1.27})$$

tal com foi referido no Capítulo 2 secção 2.4.

Substituindo as relações indicadas para P e u na equação (A.1.26) e fazendo $R = (3 V / 4 \pi)^{1/3}$ obtém-se a seguinte equação

$$\frac{dV}{dt} = 0,957 \frac{\rho g^{3/2} \pi^{-1/6}}{n \mathcal{R} T} V^{13/6} \quad (\text{A.1.28})$$

que depois de integrada entre $(t = 0, V = V_0)$ e (t, V) , supondo que n se mantém constante, dá

$$V = (A - B t)^{-6/7} \quad (\text{A.1.29})$$

com $A = V_0^{-7/6}$ e $B = 1,117 \rho g^{3/2} \pi^{-1/6} / n \mathcal{R} T$.

Como se pode concluir da equação (A.1.29), a variação de V com t não é constante durante a subida de uma bolha através de um líquido, em cuja superfície livre se mantém uma pressão reduzida, já que os parâmetros A e B dependem da cota h a que a bolha se encontra. Nas proximidades da superfície livre do líquido os valores de V_0 e n são máximos, pelo que, os parâmetros A e B tomam os seus valores mínimos e, nestas circunstâncias, a variação de V com t é máxima, o que está de acordo com a discussão apresentada no Capítulo 2.

Fazendo $V = (4\pi R^3 / 3)$ na equação (A.1.29) é possível estabelecer a seguinte relação entre R e t

$$R = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} (A - B t)^{-2/7} \quad (\text{A.1.30})$$

que por derivação em ordem ao tempo, obtém-se

$$u_R = \frac{dR}{dt} = \frac{2}{7} B \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} (A - B t)^{-9/7} \quad (\text{A.1.31})$$

ou ainda

$$u_R = \frac{2}{7} R \frac{B}{A - B t} \quad (\text{A.1.32})$$

atendendo à relação expressa na equação (A.1.30).

Substituindo o resultado da equação (A.1.32) em (A.1.25) vem

$$u_y = -\frac{4}{7} y \frac{R}{r} \frac{B}{A - Bt} \quad (\text{A.1.33})$$

o que pode ser simplificado para

$$u_y \cong -\frac{4}{7} y \frac{B}{A - Bt} \quad (\text{A.1.34})$$

quando os valores de y são pequenos, ou seja, quando $r \rightarrow R$.

Fazendo $t' = A/B - t$ na equação anterior esta pode ainda ser escrita como

$$u_y \cong -\frac{4}{7} y t'^{-1} \quad (\text{A.1.35})$$

e escrevendo a equação (A.1.22) em termos das novas variáveis independentes y e t' vem,

$$-\frac{\partial C}{\partial t'} - \frac{4}{7} y t'^{-1} \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (\text{A.1.36})$$

Recorrendo a uma mudança de variáveis adequada é possível, por vezes, transformar equações diferenciais complexas em equações mais simples, cujas soluções são bem conhecidas. Com esse intuito, usaram-se duas novas variáveis, z e τ , definidas como

$$z = t'^{-4/7} D^{-4/7} y A^{-2/49} \quad (\text{A.1.37})$$

e

$$\tau = 7 t'^{-1/7} D^{-1/7} A^{-4/49} \quad (\text{A.1.38})$$

que transformam a equação diferencial da equação (A.1.36) em

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad (\text{A.1.39})$$

e as condições inicial e fronteira das equações (A.1.21a) a (A.1.21c) em

$$\tau = \tau_0 = 7 \left(\frac{A}{B} \right)^{1/7} D^{-1/7} A^{-4/49} \quad C = C_\infty \quad (\text{A.1.40a})$$

$$z = 0 \quad C = C_i \quad (\text{A.1.40b})$$

$$z \rightarrow \infty \quad C = C_\infty \quad (\text{A.1.40c})$$

Pode verificar-se facilmente que a solução da equação (A.1.39) que obedece simultaneamente às condições inicial e fronteira estabelecidas é

$$\frac{C - C_\infty}{C_i - C_\infty} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{\tau - \tau_0}} \right) \quad (\text{A.1.41})$$

que depois de escrita em termos das variáveis independentes y e t' dá

$$\frac{C - C_\infty}{C_i - C_\infty} = 1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{y}{2\sqrt{D t'} \sqrt{7 \left[1 - \left(\frac{B}{A} t' \right)^{1/7} \right]}} \right\} \quad (\text{A.1.42})$$

A partir da equação (A.1.42) é possível encontrar o fluxo instantâneo de soluto através da interface

$$N = -D \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} = (C_i - C_\infty) \sqrt{\frac{D}{\pi t'}} \frac{1}{\sqrt{7 \left[1 - \left(\frac{B}{A} t' \right)^{1/7} \right]}} \quad (\text{A.1.43})$$

O fluxo de soluto médio transferido através da interface durante o tempo de "imersão", t , da bolha é então calculado através de

$$\bar{N} = (C_i - C_\infty) \frac{1}{t} \int_0^t \sqrt{\frac{D}{\pi t'}} \frac{1}{\sqrt{7 \left[1 - \left(\frac{B}{A} t' \right)^{1/7} \right]}} dt \quad (\text{A.1.44})$$

e fazendo uso das regras da integração de funções irracionais é possível resolver o integral desta equação, obtendo-se

$$\bar{N} = \sqrt{\frac{4D}{\pi t}} \sqrt{\frac{7A}{Bt}} \left\{ \frac{5}{16} \operatorname{arctg} \left(\sqrt{\left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-1/7} - 1} \right) + \right. \\ \left. + \frac{15 \left[\left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-1/7} - 1 \right]^{5/2} + 40 \left[\left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-1/7} - 1 \right]^{3/2} + 33 \left[\left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-1/7} - 1 \right]^{1/2}}{48 \left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-3/7}} \right\} (C_i - C_\infty)$$

(A.1.45)

Usando a definição de coeficiente de transferência de massa médio vem que

$$k = \sqrt{\frac{4D}{\pi t}} \sqrt{\frac{7A}{Bt}} \left\{ \frac{5}{16} \operatorname{arctg} \left(\sqrt{\left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-1/7} - 1} \right) + \right. \\ \left. + \frac{15 \left[\left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-1/7} - 1 \right]^{5/2} + 40 \left[\left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-1/7} - 1 \right]^{3/2} + 33 \left[\left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-1/7} - 1 \right]^{1/2}}{48 \left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-3/7}} \right\}$$

(A.1.46)

e comparando esta equação com a equação (A.1.4) conclui-se que desta teoria surge um factor correctivo, f_{II} , igual a

$$f_{II} = \sqrt{\frac{7A}{Bt}} \left\{ \frac{5}{16} \operatorname{arctg} \left(\sqrt{\left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-1/7} - 1} \right) + \right. \\ \left. + \frac{15 \left[\left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-1/7} - 1 \right]^{5/2} + 40 \left[\left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-1/7} - 1 \right]^{3/2} + 33 \left[\left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-1/7} - 1 \right]^{1/2}}{48 \left(1 - \frac{B}{A}t\right)^{-3/7}} \right\}$$

(A.1.47)

que deverá multiplicar os coeficientes obtidos por aplicação da teoria da penetração ao caso estudado no Capítulo 2.

Estimativas do valor do factor f_{II} indicam que este é cerca de 1,02 para a maior taxa de expansão da bolha (isto é, nas proximidades da superfície livre do líquido, quando $P^0 = 3$ mbar), sendo ainda menor nos outros casos.

A.1.3 Resultados

Para um processo de desabsorção conduzido sob condições de operação definidas, o programa de simulação descrito na secção 2.5 do Capítulo 2 permite determinar d em função de h e, portanto, o factor δ / δ_1 , dado pela equação (A.1.17), pode ser calculado para cada h . Por isso, a forma em que o factor δ / δ_1 está apresentado na equação (A.1.17) é a mais adequada para introduzir a correcção nos coeficientes peliculares k_G e k_L obtidos, respectivamente das equações (2.14) e (2.15), durante a simulação de uma operação de desabsorção.

No entanto, para comparar os factores de correcção obtidos das duas teorias apresentadas neste apêndice, é vantajoso traduzir a equação (A.1.17) em termos dos parâmetros intervenientes na equação (A.1.47), ou seja, em termos de A , B e do tempo t . Para isso, é conveniente lembrar que $u = (-dh / dt)$ é obtido da fórmula de Davies e Taylor (equação (2.10)) e, portanto, a equação (A.1.16) pode ser escrita como

$$\frac{\delta}{\delta_1} = \left(1 + \frac{\rho g}{3 (P^0 + \rho g h)} 0,71 \sqrt{g d} t \right)^2, \quad (\text{A.1.48})$$

para um período de tempo $\Delta t = t$.

Fazendo, na equação anterior, $d^{1/2} = (6 V_0 / \pi)^{1/6}$ e $P^0 + \rho g h = P = n \mathcal{R} T / V_0$, obtém-se

$$\frac{\delta}{\delta_1} = \left(1 + 0,319 \frac{\rho g^{3/2} \pi^{-1/6}}{n \mathcal{R} T} V_0^{7/6} t \right)^2 \quad (\text{A.1.49})$$

e atendendo às definições de A e B , esta equação pode ser escrita como

$$\frac{\delta}{\delta_1} = \left(1 + 0,286 \frac{B}{A} t \right)^2 \quad (\text{A.1.50})$$

Na discussão que se segue o factor δ / δ_1 , tal como está expresso na equação (A.1.50), passará a ser designado por f_I .

Foram calculados os factores de correcção resultantes da *teoria I* (f_I) e da *teoria II* (f_{II}) que devem multiplicar os coeficientes peliculares obtidos das equações (2.14) e (2.15), para o caso das bolhas estarem a subir através de um líquido (mistura das n - parafinas) num desabsorvedor a operar sob as condições indicadas na tabela 2.1 (ver secção 2.6 do Capítulo 2). A pressão de operação (P^0) é de 3 mbar e, portanto, as bolhas expandem consideravelmente com a aproximação da superfície livre do líquido. Os valores de B/A , f_I e f_{II} , obtidos para alguns valores de d em diferentes níveis no líquido, estão apresentados na tabela A.1.1; f_I e f_{II} foram calculados para um tempo t de crescimento da bolha igual a $t_c/2$ pela razão já referida na secção A.1.1.

Tabela A.1.1 Valores dos factores de correcção dos coeficientes peliculares, resultantes da *teoria I* e da *teoria II*, para diferentes diâmetros de bolha, quando $P^0 = 3$ mbar.

$d \times 10^2$ (m)	B/A (s^{-1})	$t_c/2$ (s)	f_I equação (A.1.50)	f_{II} equação (A.1.47)	f_I/f_{II}
0,64 *	0,767	0,0180	1,008	1,001	1,007
0,92	2,261	0,0216	1,028	1,005	1,023
1,00	2,907	0,0225	1,038	1,006	1,031
1,33	6,704	0,0259	1,102	1,018	1,083
1,38 **	7,443	0,0264	1,116	1,021	1,093

* diâmetro das bolhas formadas no orifício

** diâmetro das bolhas junto à superfície livre do líquido

Constata-se da tabela A.1.1 que as correcções aos coeficientes peliculares resultantes da *teoria I* são sempre superiores às resultantes da *teoria II*. O valor da razão f_I/f_{II} cresce com d , verificando-se um aumento mais acentuado naquela razão para os valores maiores de d .

Este resultado não é surpreendente, já que, durante o desenvolvimento da *teoria I* considerou-se que o crescimento da bolha correspondente a Δt é instantâneo, ao contrário do que está subjacente no desenvolvimento da *teoria II*, onde o crescimento da bolha é considerado à sua taxa de expansão durante Δt . Assim, para os valores maiores de d , ou seja, quando a bolha se aproxima da superfície

livre do líquido, como a taxa de expansão da bolha é bastante significativa neste caso, os valores de f_I afastam-se mais dos valores de f_{II} .

Na tabela A.1.2 apresentam-se os valores das correcções f_I e f_{II} a introduzir nos coeficientes peliculares para uma bolha, quando a pressão P^0 é modificada para 10 mbar, mantendo inalteradas as restantes condições de operação. De facto, é possível confirmar que, como em tais condições o aumento da taxa de expansão da bolha com a aproximação da superfície livre não é tão acentuado, os valores de f_I e f_{II} não diferem significativamente para todos os valores de d .

Tabela A.1.2 Valores dos factores de correcção dos coeficientes peliculares, resultantes da *teoria I* e da *teoria II*, para diferentes diâmetros de bolha, quando $P^0 = 10$ mbar.

$d \times 10^2$ (m)	B / A (s ⁻¹)	$t_c / 2$ (s)	f_I equação (A.1.50)	f_{II} equação (A.1.47)	f_I / f_{II}
0,92 *	0,685	0,0216	1,009	1,001	1,007
1,00	0,857	0,0225	1,011	1,002	1,009
1,33 **	2,161	0,0259	1,032	1,006	1,027

* diâmetro das bolhas formadas no orifício

** diâmetro das bolhas junto à superfície livre do líquido

Apesar de se obterem valores de f_I que chegam a ser cerca de 9 % maiores que os de f_{II} , ambas as teorias prevêem bem a evolução do factor de correcção a introduzir nos coeficientes peliculares com a grandeza da taxa de expansão da bolha; necessidade de uma maior correcção aos coeficientes para uma bolha a crescer a uma taxa mais elevada.

O factor f_{II} a introduzir nos coeficientes obtidos no Capítulo 2, para as situações aqui em estudo, é sempre próximo de um. Isto acontece mesmo quando a taxa de expansão da bolha é mais elevada (aproximadamente $8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), ou seja, junto da superfície livre do líquido para a pressão mais reduzida (onde V_0 é cerca de $1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^3$), porque t_c é sempre muito pequeno (ver tabelas A.1.1 e A.1.2).

Os valores das correcções a introduzir nos coeficientes peliculares obtidos a partir da *teoria I*, apesar de estarem sobreestimados, ainda não são significativos (apenas de 12 % para a situação mais desfavorável).

A.1.4 Conclusões

Foram desenvolvidas neste apêndice duas teorias (*teoria I* e *teoria II*) para estimar uma correcção a introduzir nos coeficientes peliculares obtidos no Capítulo 2, pelo facto das bolhas expandirem durante a subida.

A *teoria I*, cujo desenvolvimento é bastante simples, pressupõe que o crescimento verificado numa bolha durante um determinado período de tempo ocorre instantaneamente. A *teoria II*, que foi desenvolvida tendo como base a análise feita por Sherwood *et al.* (1975) para uma bolha em formação, considera que o crescimento da bolha ocorre à sua taxa de expansão real.

Os valores calculados para os factores f_I e f_{II} , obtidos, respectivamente da *teoria I* e da *teoria II*, e que devem multiplicar os coeficientes peliculares para duas operações de desabsorção descritas no Capítulo 2, com diferentes valores de P^0 (3 e 10 mbar), permitem concluir que:

i) os valores de f_I são sempre superiores aos de f_{II} , verificando-se maiores desvios para as taxas de expansão da bolha mais elevadas,

ii) os valores do factor f_{II} sugerem que a correcção aos coeficientes peliculares é sempre desprezável; o valor da correcção é de apenas 2 % para o caso mais desfavorável, ou seja, para a maior taxa de expansão da bolha,

iii) as correcções resultantes da *teoria I* são muito pequenas para $P^0 = 10$ mbar (no máximo de 3 %) e ainda pouco significativas para $P^0 = 3$ mbar (no máximo de 12 %),

A *teoria I*, apesar das suas limitações, é bastante útil para obter uma primeira estimativa da correcção a introduzir nos coeficientes peliculares, dada a simplicidade dos cálculos que envolve.

As correcções pouco significativas sugeridas por ambas as teorias, mesmo quando a taxa de expansão da bolha é grande, deve-se ao facto dos elementos de fluido contactarem com a superfície da bolha durante um período de tempo bastante curto (entre 0,02 e 0,03 s).

A.2 DESABSORÇÃO SOB VÁCUO NUMA COLUNA DE BORBULHAMENTO COM INJEÇÃO DE GÁS NA FORMA DE MICROBOLHAS

A.2.1 Introdução

Neste apêndice será apresentado um estudo teórico da desabsorção sob vácuo, promovida pelo borbulhamento de um gás através de um líquido (solvente + soluto), quando o gás é injectado no líquido sob a forma de microbolhas.

A ideia deste estudo surgiu da análise feita na secção 2.6.3 do Capítulo 2, onde se concluiu que, numa operação de desabsorção sob vácuo, a formação de bolhas mais pequenas no orifício de injeção do gás era responsável por uma intensificação no processo de transferência do soluto, devido essencialmente à maior área interfacial por unidade de volume de gás nas proximidades da superfície livre do líquido. Poderia então pensar-se que, com o intuito de promover a remoção do soluto, seria vantajoso em tais processos usar um sistema de injeção de gás que permitisse a formação de microbolhas. No entanto, quando as bolhas formadas são de dimensões suficientemente pequenas existe um fenómeno curioso que interessa esclarecer.

Quando bolhas muito pequenas são dispersas num líquido estas tomam a forma de esferas devido à importância das forças de tensão superficial. Nestas circunstâncias, a contribuição da tensão superficial, σ (que é uma força por unidade de comprimento), para a pressão no interior de uma bolha (P_{int}) não é desprezável, sendo o excesso da pressão relativamente ao exterior (P_{ext}), para uma bolha com diâmetro d , dado por $4\sigma/d$ (ver, por exemplo, Kay e Nedderman, 1985). Note-se que a diferença $P_{int} - P_{ext}$ é inversamente proporcional a d e para uma bolha com $d = 100 \mu\text{m}$ em água ($\sigma = 7,2 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$, para $T = 298 \text{ K}$), o valor de $4\sigma/d$ é de 28,8 mbar, enquanto que, para uma bolha com $d = 10^{-2} \text{ m}$ é de 0,288 mbar.

A parcela da tensão superficial para a pressão no interior da bolha torna-se muito importante em processos conduzidos sob vácuo, pois pode tomar valores da ordem de grandeza (ou muito maiores) da pressão no exterior da bolha. Assim, mesmo que a queda de pressão no gás seja considerável relativamente à pressão no exterior das bolhas, a expansão daquelas poderá não ser muito significativa, conforme se passa a explicar.

Considere-se uma coluna de borbulhamento com um sistema de injeção do gás que permite a formação de bolhas com $d = 100 \mu\text{m}$. Tal como na situação estudada no Capítulo 2, o líquido contido na coluna é atravessado por um gás inerte que é continuamente aspirado por uma bomba de vácuo de forma a manter-se constante a pressão sobre a superfície livre do líquido (P^0).

Em qualquer ponto do borbulhador a pressão P_{ext} no exterior de uma bolha é dada por $P_{ext} = P^0 + \rho g h$ e a correspondente pressão no interior da bolha será $P_{int} = P^0 + \rho g h + 4\sigma/d$. A bolha ao subir através do líquido, desde a base da coluna até à superfície daquele, é sujeita a uma variação na pressão exterior igual à variação correspondente na pressão hidrostática, ou seja, $\rho g H$. Esta variação embora possa ser significativa relativamente a P^0 poderá não ser acompanhada de uma expansão considerável da bolha se a contribuição da parcela $4\sigma/d$ for importante.

Se a altura total de líquido na coluna, que se supõe ter um densidade de 10^3 kg m^{-3} , for de 0,2 m, a variação da pressão hidrostática entre a base da coluna e a superfície livre do líquido será de 19,6 mbar. Admitindo ainda que o valor da tensão superficial do líquido é próximo do da água, a contribuição de $4\sigma/d$ para a pressão no interior de uma bolha com $d = 100 \text{ }\mu\text{m}$ formada na base da coluna será de 28,8 mbar e, então, para $P^0 = 3 \text{ mbar}$ o valor de P_{int} na base da coluna será de 51,4 mbar. Assim, durante a ascensão da bolha até a superfície livre do líquido a pressão no interior daquela diminuirá aproximadamente de 38 % do seu valor na base da coluna, o que acarreta uma expansão da bolha para menos do dobro do seu volume inicial. Como d varia com a potência 1/3 do volume (proporcional a $1/P_{int}$) o aumento em d não é muito significativo durante a subida através do líquido. Este aspecto tem seguramente implicações no processo de transferência de massa e é este o assunto de estudo neste apêndice.

Para o efeito, foi desenvolvido um modelo teórico para descrever a desabsorção sob vácuo, de um soluto dissolvido no líquido, por borbulhamento de um gás inerte puro, quando este é injectado no líquido sob a forma de microbolhas. O modelo teve como base o modelo desenvolvido no Capítulo 2 (secção 2.4) e será apresentado na primeira parte do apêndice.

Na segunda parte do apêndice serão discutidos os resultados obtidos do modelo teórico para processos de desabsorção com uma pressão de operação de 3 mbar e comparados com as previsões obtidas no Capítulo 2 para uma situação idêntica.

A.2.2 Modelo teórico

Nesta secção pretende-se descrever um modelo teórico para traduzir de uma forma idealizada o processo de desabsorção de um soluto dissolvido no líquido que está contido numa coluna de borbulhamento, do tipo da representada na figura 2.1 do Capítulo 2, onde a injeção do gás é feita na forma de microbolhas com $d = 100 \text{ }\mu\text{m}$. O gás inerte (puro) injectado é continuamente aspirado por uma bomba de vácuo que mantém constante a pressão sobre a superfície livre do líquido.

O desenvolvimento deste modelo é semelhante ao do modelo descrito na secção 2.4 do Capítulo 2 e assenta nas mesmas hipóteses simplificativas.

Tal como se mostrou na secção 2.4 do Capítulo 2, fazendo um balanço material ao soluto numa altura infinitesimal dh de coluna de líquido, é possível escrever que

$$\left\{ \frac{f n_i}{(P_{int} - p)^2} p + \frac{f n_i}{(P_{int} - p)} \right\} dp - \frac{f n_i \rho g}{(P_{int} - p)^2} p dh = K_G dA (p^* - p) \quad (\text{A.2.1})$$

para qualquer instante.

A pressão P_{int} na equação anterior representa a pressão total no interior da bolha, à temperatura T , e tal como foi discutido na secção A.2.1, para a situação em estudo, é dada por $P_{int} = P^0 + \rho g h + 4\sigma/d$.

A área dA da equação (A.2.1) pode ser expressa em função das características do borbulhamento numa altura dh de coluna pelo processo indicado na secção 2.4 do Capítulo 2, obtendo-se a seguinte equação

$$dA = - S f \frac{dh}{u} \quad (\text{A.2.2})$$

onde S é a área superficial de uma bolha entre as cotas $h + dh$ e h e é dada por $S = \pi d^2$, pois as bolhas com as dimensões consideradas são esféricas, como já foi referido na secção anterior.

Uma boa estimativa para a velocidade de subida de uma microbolha (u) através de um líquido pode ser obtida a partir das equações encontradas para esferas rígidas, desde que o líquido não seja puro, de acordo com o que é referido na literatura (ver, por exemplo, Clift *et al.*, 1975). Então, da equação de Stokes, que foi obtida para esferas rígidas, vem que

$$u = \frac{\rho g}{18 \mu} d^2 \quad (\text{A.2.3})$$

e substituindo esta relação na equação (A.2.2), atendendo ainda a que $S = \pi d^2$, obtém-se

$$dA = - \frac{18 \pi \mu f}{\rho g} dh \quad (\text{A.2.4})$$

O coeficiente global de transferência de massa (K_G) pode ser relacionado com os coeficientes peliculares (k_G e k_L) através da relação descrita na equação (2.12) apresentada no Capítulo 2, sendo os coeficientes peliculares para o caso de bolhas esféricas em ascensão em líquidos determinados pelo processo que se passa a descrever.

Existem na literatura várias correlações que permitem determinar k_L para bolhas esféricas. No entanto, Sherwood *et al.* (1975) sugerem que uma boa estimativa de k_L pode ser obtida através da seguinte relação entre o número de Sherwood ($Sh = k_L d / D_L$) e o número de Peclet ($Pe = u d / D_L$)

$$Sh = 1,0 Pe^{1/3} \quad , \quad (A.2.5)$$

desde que $d < 1$ mm; D_L nos números adimensionais Sh e Pe representa a difusividade do soluto no líquido. É conveniente para o desenvolvimento que se segue escrever a equação (A.2.5) sob a forma

$$k_L = \left(\frac{D_L}{d} \right)^{2/3} u^{1/3} \quad (A.2.6)$$

Tal como foi referido anteriormente, em situações de interesse prático, as microbolhas têm um comportamento semelhante a esferas rígidas, pelo que, é razoável considerar que não existe circulação do gás no interior das microbolhas. Então, a transferência do soluto através do gás é feita apenas por difusão e k_G pode ser calculado directamente da solução do problema da difusão para o interior de uma esfera, quando a concentração de soluto sobre a interface é subitamente alterada. Para o caso limite em que o tempo de "exposição" da bolha é elevado, que é a situação que interessa considerar, vem

$$Sh_d = 6,58 \quad , \quad (A.2.7)$$

como valor assintótico da solução encontrada (Clift *et al.*, 1978); neste caso, Sh_d (número de Sherwood para a fase dispersa) é definido em termos das propriedades do gás, ou seja, $Sh_d = k_G d / D_G$, em que D_G é a difusividade do soluto no gás. A equação (A.2.7) pode ainda ser escrita de uma forma mais adequada a este desenvolvimento como

$$k_G = 6,58 \frac{D_G}{d} \quad (A.2.8)$$

Combinando as equações (2.12), (A.2.3), (A.2.6) e (A.2.8) é possível obter

$$K_G = 6,58 (\rho g)^{1/3} D_G D_L^{2/3} \left[\left(\frac{6\rho g}{\pi} \right)^{1/3} \mathcal{R}T D_L^{2/3} \left(\frac{n_i \mathcal{R}T}{P_{int} - p} \right)^{1/3} + 17,25 \mu^{1/3} He D_G \right]^{-1}$$

(A.2.9)



atendendo a que $d = (6V/\pi)^{1/3}$, com $V = n_i \mathcal{R}T / (P_{int} - p)$.

Finalmente, por substituição da equação anterior e da equação (A.2.4) em (A.2.1) é possível obter a equação

$$dp = \frac{1}{P_{int}} \left\{ \rho g p - 118,44 \pi \frac{\mu (\rho g)^{-2/3}}{n_i} D_G D_L^{2/3} \left[\left(\frac{6\rho g}{\pi} \right)^{1/3} \mathcal{R}T D_L^{2/3} (n_i \mathcal{R}T)^{1/3} (P_{int} - p)^{-7/3} + 17,25 \mu^{1/3} He D_G (P_{int} - p)^{-2} \right]^{-1} (p^* - p) \right\} dh \quad (\text{A.2.10})$$

que depois de integrada, para valores fixos de p^* , permite obter a variação de p com h ; note-se que P_{int} é uma função de h através de $P_{int} = P^0 + \rho g h + 4\sigma/d$, com $d = (6 n_i \mathcal{R}T / \pi (P_{int} - p))^{1/3}$.

Durante o processo de integração da equação (A.2.10) n_i é uma constante e o seu valor pode ser estimado directamente por aplicação da lei dos gases perfeitos, a temperatura constante, pois, neste caso, o volume das bolhas formadas na base da coluna (V_{or}) é conhecido ($V_{or} = \pi / 6 \times 10^{-12} \text{ m}^3$).

Será então,

$$n_i = \frac{(P^0 + \rho g H + 4\sigma / (\pi / 6 V_{or})^{1/3}) V_{or}}{\mathcal{R}T} \quad (\text{A.2.11})$$

Todos os outros parâmetros da equação (A.2.10) são estimados do modo já referido na secção 2.4 do Capítulo 2.

Para um sistema (solvente + soluto) que é submetido a um processo de desabsorção com condições de operação definidas é possível estimar todos os parâmetros da equação (A.2.10) utilizando as relações já indicadas. A equação (A.2.10) pode então ser integrada numericamente, para valores fixos de p^* , utilizando o método de cálculo referido na secção 2.5 do Capítulo 2, o que permite obter a função $p(H - h)$.

Neste caso, o valor que a função $p(H - h)$ toma para $h = 0$ não corresponde à pressão parcial de soluto na corrente de gás à saída do líquido (p_s), onde a pressão é P^0 , mas sim ao valor da pressão parcial de soluto nas bolhas no instante que antecede o rebentamento das mesmas à superfície livre do líquido, ou seja, quando a pressão é ainda $P_{int} = P^0 + 4\sigma/d_{h=0}$ ($d_{h=0}$ representa o valor de d para $h = 0$). Quando a bolha rebenta à superfície do líquido, o gás expande subitamente devido à rápida variação da pressão de $P^0 + 4\sigma/d_{h=0}$ para P^0 , pelo que, p_s será significativamente menor do que o valor da função $p(H - h)$ para $h = 0$. Admitindo que, durante a expansão do gás, ao rebentar a bolha,

o número de moles de soluto é mantido constante (isto é, não há transferência de soluto), o valor de p_s pode então ser calculado, multiplicando o valor da função $p(H - h)$ para $h = 0$ pelo factor $P^0 / (P^0 + 4\sigma/d_{h=0})$, que é inversamente proporcional ao factor de expansão da bolha.

A eficiência do contacto gás - líquido, tal como foi definida na secção 2.4 do Capítulo 2, é calculada da razão entre o valor de p_s , obtido pelo processo descrito, e o valor de p^* correspondente.

A.2.3 Resultados

Considere-se a desabsorção do pentano (promovida pelo borbulhamento contínuo de azoto puro) dissolvido na mistura das n - parafinas utilizada no estudo feito no Capítulo 2, cuja composição e algumas propriedades físicas estão descritas no Apêndice B.1. Imagine-se que o gás é injectado no líquido de modo a que as bolhas formadas tenham todas 100 μm de diâmetro.

As restantes condições de operação são as mesmas do ensaio proposto na secção 2.6 do Capítulo 2 e estão indicadas na tabela A.2.1.

Tabela A.2.1 Condições de operação adoptadas para a desabsorção.

P^0 (mbar)	T (K)	$v_{i,s} \times 10^5$ ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	H (m)	C_0 (mol m^{-3})
3	298	3,0	0,23	10,3

A integração da equação (A.2.10), para $p^* = 1,55$ mbar (que é o valor de p^* que corresponde a C_0), conduziu à função $p(H - h)$ que está representada na figura A.2.1. Na figura está também representada a variação de p com $(H - h)$ obtida no Capítulo 2 para o processo de desabsorção com semelhantes condições de operação, à excepção da injeção do gás no líquido, que era feita através de um orifício na base da coluna; o volume das bolhas formadas no orifício foi calculado a partir da teoria de Davidson e Schüller (1960), ver equação (2.20) do Capítulo 2.

Da figura A.2.1 constata-se que, para a situação agora em análise, o valor de p cresce quase instantaneamente, desde $p = 0$ até um valor muito próximo de p^* , com o afastamento da bolha do local de injeção do gás ($H - h = 0$). O valor de p é depois mantido (praticamente) inalterado à medida que a bolha se aproxima da superfície do líquido, ao contrário do que acontece no caso estudado no Capítulo 2. No entanto, tal como foi referido na secção anterior, o gás expande subitamente quando a bolha rebenta à superfície do líquido, e portanto o valor de p_s é significativamente mais pequeno do que o valor de p para $(H - h) = 0,23$ m encontrado da curva

$p(H - h)$; o valor de p_s calculado pelo processo indicado na secção anterior é de 0,494 mbar. Como resultado, a eficiência do contacto gás - líquido, α ($= p_s / p^*$), é muito pequena, sendo mesmo substancialmente menor do que a eficiência correspondente à situação estudada no Capítulo 2, apesar do gás, durante a subida através do líquido, estar sempre praticamente em equilíbrio com o líquido.

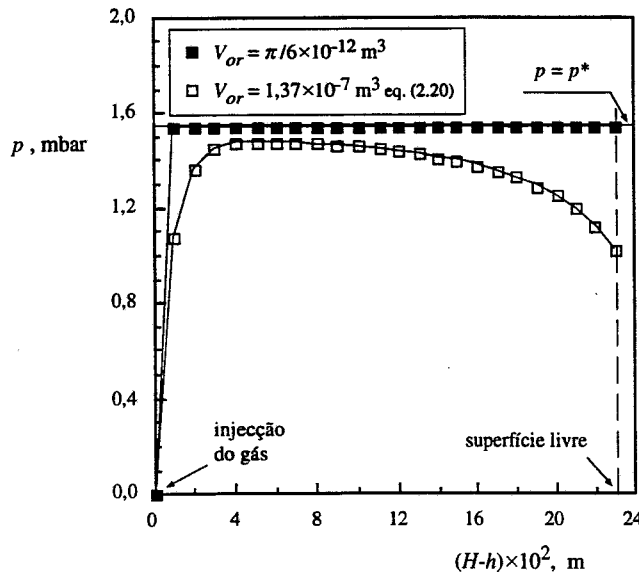


Figura A.2.1 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano, quando $P^0 = 3$ mbar.

A diferença de comportamento das curvas $p(H - h)$ da figura A.2.1 resulta do facto das bolhas não expandirem, neste caso, tão significativamente com a aproximação da superfície livre do líquido, ainda que o campo de pressões no exterior das bolhas seja igual ao observado na situação proposta no Capítulo 2; na figura A.2.2 está representada a variação de V/V_{or} com $(H - h)$, obtida para $p^* = 1,55$ mbar, para a situação agora em análise e para a situação estudada no Capítulo 2. Como a pressão no interior da bolha (P_{int}) é sempre elevada devido à contribuição da tensão superficial ($4\sigma/d$), como já foi referido anteriormente, a variação verificada na pressão exterior da bolha nunca é significativa face a P_{int} ; o valor estimado de σ para as n - parafinas é de $2,5 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$ para $T = 298 \text{ K}$ (Apêndice B.1), e, para uma bolha com $d = 100 \mu\text{m}$, $4\sigma/d = 10$ mbar, o que corresponde a cerca de 60 % da queda de pressão total no gás ($\rho g H$). Quando a bolha rebenta à superfície livre do líquido, o gás fica sujeito a uma pressão de 3 mbar, que corresponde a aproximadamente 1/3 da pressão no momento que antecede o rebentamento da bolha ($P_{int} = 9,41$ mbar). Então, o gás expande, passando a ocupar um volume que será cerca de 3 vezes o volume da bolha antes de rebentar. Como se admite que não existe transferência de soluto durante a expansão do gás na superfície livre do líquido, a pressão parcial de soluto no gás diminui para aproximadamente 1/3 do valor no interior da bolha antes de rebentar, afastando-se substancialmente de p^* .

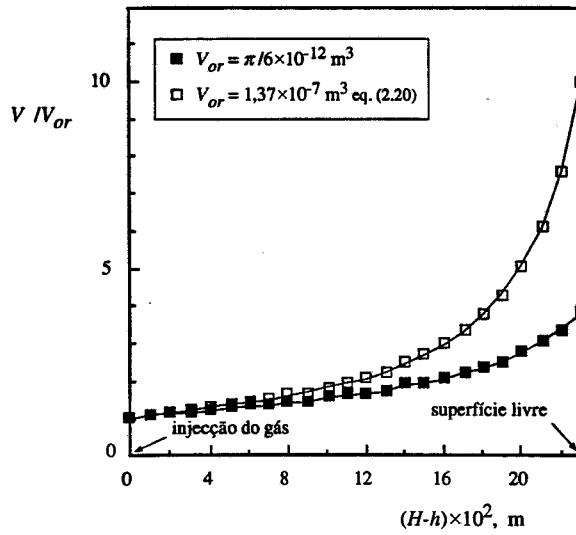


Figura A.2.2 Expansão prevista para as bolhas formadas na base do borbulhador durante a ascensão no líquido, quando sobre a superfície livre do líquido a pressão é de 3 mbar.

Como consequência directa da diferença notória de comportamentos, a intensificação no processo de transferência do soluto em níveis próximos da superfície livre do líquido, que é uma característica das operações sob vácuo realizadas em outras condições, não é tão significativa no caso em análise e a desabsorção do soluto do líquido é então menos eficaz. A figura A.2.3, onde está representada a variação do caudal molar de soluto na corrente gasosa com $(H - h)$ para a situação agora em análise e para a situação estudada no Capítulo 2, ilustra bem o que foi dito; apesar da área de transferência por unidade de volume de gás ser muito mais elevada no caso em estudo, a quantidade de soluto transferida para o gás nunca é superior à observada para o caso estudado no Capítulo 2.

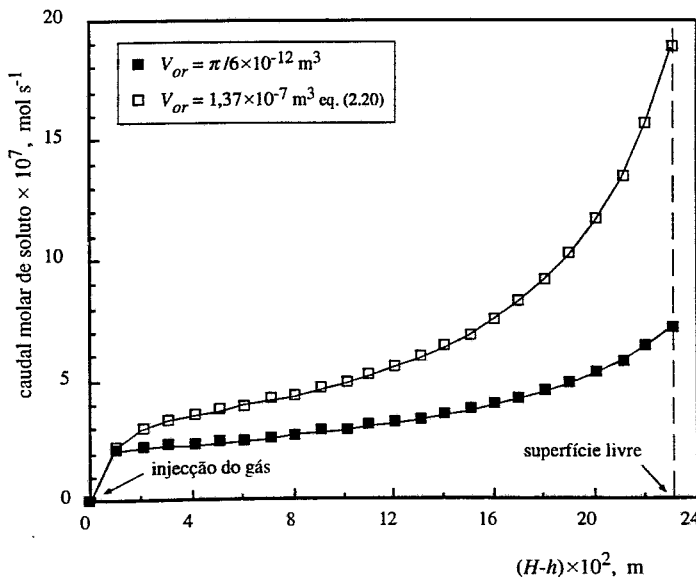


Figura A.2.3 Previsão do caudal molar de soluto na corrente gasosa, para $p^* = 1,55$ mbar, durante a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das *n* - parafinas, realizada a 3 mbar.

Como foi referido na secção A.2.1, a contribuição da tensão superficial para a pressão no interior da bolha ($= 4\sigma/d$) é inversamente proporcional ao diâmetro da bolha. Então, para valores de d suficientemente maiores que $100\ \mu\text{m}$, o valor da parcela $4\sigma/d$ torna-se tão pequeno que as bolhas passam a expandir consideravelmente durante a subida através do líquido, em resposta à diminuição em P_{ext} . Na figura A.2.4 estão representadas as variações de p com $(H-h)$, obtidas para um mesmo valor de p^* , correspondentes a dois diâmetros diferentes de bolhas formadas na base da coluna. Esta figura mostra que para $d = 500\ \mu\text{m}$ a evolução de p em níveis próximos da superfície livre do líquido é já determinada pela expansão das bolhas, sendo este efeito bastante mais acentuado para $d = 1000\ \mu\text{m}$. Convém referir que, para uma bolha com $d = 500\ \mu\text{m}$ na mistura das n - parafinas, $4\sigma/d = 2\ \text{mbar}$, enquanto que, para uma bolha com $d = 1000\ \mu\text{m}$, $4\sigma/d = 1\ \text{mbar}$, o que corresponde, respectivamente, a cerca de 12 % e 6 % da queda de pressão total no gás.

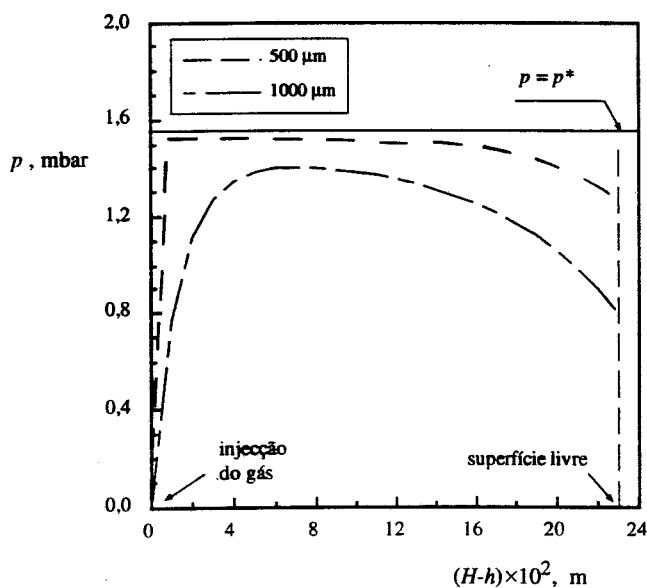


Figura A.2.4 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano correspondentes a diferentes diâmetros de bolhas formadas na base do borbulhador, para $P^0 = 3\ \text{mbar}$.

A.2.4 Conclusões

Quando numa operação de desabsorção sob vácuo, promovida pelo borbulhamento de um gás através de um líquido, se verifica a formação de bolhas de diâmetro muito pequeno (da ordem dos $100\ \mu\text{m}$) a análise do processo de transferência do soluto tal como foi feita no Capítulo 2 poderá não ser aplicável.

No caso do líquido ser uma mistura de n - parafinas, a contribuição da tensão superficial é a parcela mais importante para a pressão no interior de uma bolha em níveis próximos da superfície livre do

líquido, quando a pressão é de 3 mbar, não sendo por isso significativa a expansão das bolhas com a diminuição da pressão exterior local. Então, como a área de transferência por unidade de volume de gás é muito grande, o gás está sempre praticamente em equilíbrio com o líquido durante a subida através do líquido. No entanto, a eficiência do contacto gás - líquido será baixa, pois o gás expande significativamente quando as bolhas rebentam à superfície livre do líquido, afastando-se então consideravelmente do equilíbrio.

Como na situação em estudo a desabsorção do soluto não é intensificada tão significativamente com a aproximação da superfície livre do líquido, a remoção do soluto do líquido é menos eficaz, concluindo-se então que num processo de desabsorção sob vácuo não é vantajoso injectar o gás na forma de bolhas com dimensões tão pequenas.

Concluiu-se ainda que para um diâmetro de bolhas formadas na base da coluna de borbulhamento superiores a 500 μm , a evolução de p com a aproximação da superfície livre do líquido é já dominada pela expansão das bolhas. Para $d = 1000 \mu\text{m}$ verifica-se que a eficiência do contacto gás - líquido é determinada pela transferência de soluto e expansão das bolhas nas proximidades da superfície livre do líquido, pois a expansão do gás com o rebentamento das bolhas é agora pouco significativa.

APÊNDICE B.1 PROPRIEDADES FÍSICO - QUÍMICAS

B.1.1 - Mistura das n - parafinas

Composição média da mistura das n - parafinas (dados fornecidos pela PETROGAL):

	% , em peso	massa molecular (kg mol ⁻¹)
decano (C ₁₀ H ₂₂)	9	0,142
undecano (C ₁₁ H ₂₄)	39	0,156
dodecano (C ₁₂ H ₂₆)	35	0,170
tridecano (C ₁₃ H ₂₈)	17	0,184

Massa molecular média da mistura das n - parafinas - 0,164 kg mol⁻¹

Densidade da mistura das n - parafinas (correlação obtida de determinações experimentais a várias temperaturas):

$$\rho = 0,7602 - 7,653 \times 10^{-4} T$$

em que T tem unidades de °C e ρ de g cm⁻³.

Viscosidade da mistura das n - parafinas (valores obtidos experimentalmente):

T (°C)	μ (cP)
17,5	1,882
25,1	1,648
34,1	1,456

A tensão superficial para a mistura das n - parafinas foi considerada igual à do undecano puro por ser o componente mais abundante na mistura, tendo sido o seu valor estimado através da relação proposta por Macleod (1923), ver Reid C. R., Prausnitz J. M. e Poling B. E., *The Properties os Gases & Liquids*, McGraw-Hill International Editions, 4ª edição, Singapore, 1988, página 633.

$$\sigma = 2,5 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1} \quad \text{para } T = 298 \text{ K}^*$$

* no Capítulo 3 usou-se o valor de σ para a água ($\sigma = 7,2 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$), pois a constante b da equação (3.21) usada foi a encontrada para a água ($b = 0,77$), já que não existem disponíveis na literatura valores daquele parâmetro para a mistura das n - parafinas ou para misturas semelhantes.

B.1.2 - Óleo de girassol

Composição média em ácidos gordos do óleo de girassol (valores retirados de Denise J., *Le Raffinage des Corps Gras*, Westhoek-Editions, Les éditions des Beffrois, 1982):

ácido gordo	% , em peso	massa molecular (kg mol^{-1})
palmítico ($\text{C}_{16:0}$)	6,27	0,256
esteárico ($\text{C}_{18:0}$)	4,86	0,285
óleico ($\text{C}_{18:1}$)	19,69	0,282
linoleico ($\text{C}_{18:2}$)	67,44	0,280
linolénico ($\text{C}_{18:3}$)	0,03	0,278
araquídico ($\text{C}_{20:0}$)	0,31	0,313
gadoleico ($\text{C}_{20:1}$)	0,13	0,311
beénico ($\text{C}_{22:0}$)	0,85	0,341

Massa molecular média dos ácidos gordos = $0,280 \text{ kg mol}^{-1}$

Massa molecular média do óleo de girassol = $0,840 \text{ kg mol}^{-1}$ **

** este valor foi obtido supondo que o óleo é constituído exclusivamente por triglicérides; estes são o resultado da reacção de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos gordos, com libertação de três moléculas de água. Considerou-se que os ácidos gordos constituintes de um triglicéride eram todos iguais e que a sua massa molecular era igual ao valor médio encontrado para os ácidos gordos do óleo de girassol.

Densidade do óleo de girassol descorado / desodorizado (correlação fornecida pela ALCO S.A.):

$$\rho = 0,9316 - 6,4 \times 10^{-4} T$$

em que T tem unidades de °C e ρ de g cm⁻³.

Viscosidade do óleo de girassol (correlação fornecida pela ALCO S.A.):

$$\mu = 4,4 \times 10^{-3} e^{\frac{2777}{T}}$$

em que T tem unidades de K e μ cSt.

B.1.3 - Pentano

Massa molecular do pentano (C₅H₁₂) - 0,72 kg mol⁻¹

Constantes para a equação de Antoine (valores retirados de Shuzo Ohe, *Computer Aided Data Book of Vapour Pressures*, Data Book Publishing Company, Tokyo, Japan, 1976):

$$\log P^v = A - \frac{B}{C + T}$$

em que T tem unidades de °C e P^v de mmHg.

$$A = 6,86430$$

$$B = 1070,617$$

$$C = 232,696$$

$$- 4,4 \text{ °C} \leq T \leq 68,22 \text{ °C}$$

APÊNDICE B.2 MÉTODO DE CÁLCULO DA DIFUSIVIDADE DO SOLUTO NO LÍQUIDO E NO GÁS

Para obter uma estimativa do valor de D_L usou-se a equação de Stokes-Einstein modificada por Wilke e Chang (1955) que permite determinar coeficientes de difusão molecular em sistemas líquidos binários, para baixas concentrações de soluto (espécie a difundir). A equação proposta por estes autores é a seguinte,

$$D_L = 7,4 \times 10^{-8} \left[(M \phi)^{1/2} \frac{T}{\mu V_A^{0,6}} \right] \text{ , cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{B.2.1})$$

onde: ϕ parâmetro de associação do solvente
 M massa molecular do solvente
 T temperatura, K
 μ viscosidade do solvente, cP
 V_A volume molar do soluto no seu ponto de ebulição normal, $\text{cm}^3 \text{ gmol}^{-1}$

O volume molar V_A é obtido por adição, nas devidas proporções, dos incrementos de volume relativos às espécies atômicas que constituem o soluto e estão indicados na tabela B.2.1 para o soluto em causa.

Tabela B.2.1 Incrementos de volume usados no cálculo de V_A para o pentano, no seu ponto de ebulição normal.

	incremento * ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
carbono	14,8
hidrogénio	3,7

* retirados de Sherwood, T. K., Pigford, R. L., Wilke, R. C., *Mass Transfer*, McGraw-Hill, 1975

Para a maioria dos solventes cujas características químicas não permitem associações, Wilke e Chang (1955) sugerem o valor 1 para o parâmetro ϕ . Tendo em conta a composição das misturas usadas neste estudo (ver Apêndice B.1) não se prevêem associações entre os seus constituintes, pelo que, se optou pelo uso de $\phi = 1$.

O valor de D_G para cada h , foi calculado através de uma equação teórica para estimar o coeficiente de difusão num sistema binário a baixas pressões, que se passa a descrever.

$$D_G = 0,001858 \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D}, \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{B.2.2})$$

em que: A	espécie a difundir
B	espécie através da qual A difunde
T	temperatura, K
M_A, M_B	massas moleculares dos constituintes A e B, respectivamente
P	pressão absoluta, atm
Ω_D	integral de colisão, $(k T / \epsilon_{AB})$
$\epsilon_{AB}, \sigma_{AB}$	constantes da força de Lennard-Jones para o binário
k	constante de Boltzmann

As constantes ϵ_{AB} e σ_{AB} são obtidas a partir dos valores correspondentes para os compostos puros ($\epsilon_A, \epsilon_B, \sigma_A$ e σ_B), usando as seguintes regras,

$$\epsilon_{AB} = \left(\frac{\epsilon_A}{k} \frac{\epsilon_B}{k} \right)^{1/2} \quad (\text{B.2.3})$$

e

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B) \quad (\text{B.2.4})$$

os valores de σ e ϵ/k para os componentes do sistema azoto / pentano estão indicados na tabela B.2.2.

Tabela B.2.2 Parâmetros do potencial de Lennard-Jones.

composto	σ^* (Å)	$\frac{\epsilon}{k}$ (K)
azoto (B)	3,798	71,4
pentano (A)	5,784	41,1

* retirados de Svehla, R. A., NASA Tech. Rep. R-132, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, 1962

O valor do integral de colisão, Ω_D , diminui (ainda que ligeiramente) com o aumento da temperatura. Por esta razão foram encontradas correlações para o sistema azoto / pentano, para diferentes gamas de temperatura; estas foram obtidas através de valores de Ω_D^* tabelados em função do potencial de Lennard-Jones, kT / ϵ_{AB} , e são apresentadas em seguida.

$$285 \text{ K} \leq T \leq 291 \text{ K} \quad \Omega_D = 9,8716 \times 10^{-3} - 1,5086 \times 10^{-3} T$$

$$295 \text{ K} \leq T \leq 301 \text{ K} \quad \Omega_D = 9,5690 \times 10^{-3} - 1,3456 \times 10^{-3} T$$

$$305 \text{ K} \leq T \leq 311 \text{ K} \quad \Omega_D = 9,1952 \times 10^{-3} - 1,1534 \times 10^{-3} T$$

* retirados de Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. e Bird, R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1964

APÊNDICE B.3 FORMA DAS BOLHAS TUBULARES

A forma adoptada para uma bolha tubular foi a proposta por van Heuven e Beek (1963) com base nos resultados de um estudo fotográfico realizado para o efeito. Estes autores sugerem que a superfície da bolha seja aproximada por uma calote de uma esfera (com raio igual a $0,35 D_t$) na parte superior e por uma hipérbole de revolução na parte restante da mesma. As expressões propostas para ambas as superfícies são as seguintes:

$$r/D_t = \sqrt{0,7 (z/D_t) - (z/D_t)^2} \quad \text{para } z/D_t < 0,1025 \quad (\text{B.3.1})$$

$$r/D_t = 0,5 - \frac{0,1275}{2 (z/D_t) + 0,3} \quad \text{para } z/D_t > 0,1025 \quad (\text{B.3.2})$$

existindo continuidade entre as duas equações e as suas derivadas, para $z/D_t = 0,1025$; r representa a coordenada radial.

Considerando a bolha tubular como um sólido de revolução com eixo de simetria, o seu volume pode ser facilmente calculado através de

$$V = \int_0^{0,1025D_t} \pi (0,7 z D_t - z^2) dz + \int_{0,1025D_t}^l \pi \left(0,5 - \frac{0,1275}{2 (z/D_t) + 0,3} \right)^2 D_t^2 dz \quad (\text{B.3.3})$$

e depois de resolvidos os integrais é possível escrever

$$V = 0,0033 \pi D_t^3 + \frac{\pi}{4} D_t^2 (l - 0,1025 D_t) - 0,0638 \pi D_t^3 \ln \left(\frac{2l + 0,3 D_t}{0,5050 D_t} \right) - 0,0041 \pi D_t^4 \left(\frac{1}{l + 0,15 D_t} - \frac{1}{0,2525 D_t} \right) \quad (\text{B.3.4})$$

A lei de variação do volume de uma bolha tubular em ascensão no líquido é dada pela equação dos gases perfeitos, tal como foi referido no Capítulo 3.

A área de transferência de uma bolha tubular pode ser calculada através de

$$S = 2 \pi \int_0^l r \sqrt{1 + \left(\frac{dr}{dz}\right)^2} dz \quad , \quad (\text{B.3.5})$$

como sendo a área de uma superfície de revolução, ao considerar que o soluto transferido pela base da bolha é desprezável. Donde,

$$S = 0,0718 \pi D_t^2 + \pi D_t \int_{0,1025D_t}^l \left\{ \left(1 - \frac{0,2551 D_t}{2z + 0,3D_t}\right)^2 \left[1 + \left(\frac{0,5050 D_t}{2z + 0,3D_t}\right)^4 \right] \right\}^{1/2} dz$$

(B.3.6)

em que o integral não tem solução analítica; o seu valor foi estimado usando a regra de Simpson.

O valor de S para cada h é calculado através da equação (B.3.6), com l obtido da equação (B.3.4) para a cota h .

Nomenclatura

A	área de transferência
A	constante ($= V_0^{-7/6}$) (Apêndice A.1); constante de Antoine (Apêndice B.1); espécie a difundir (Apêndice B.2)
A_a	área da secção recta do espaço anular
A_b	área aberta ao fluxo de líquido para inversão do sentido na base da coluna
A_t	área da secção recta do tubo ascensor
B	constante ($= 1,117 \rho g^{3/2} \pi^{-1/6} / n \mathcal{R} T$) (Apêndice A.1); constante de Antoine (Apêndice B.1); espécie através da qual A difunde (Apêndice B.2)
b	constante (equação (3.21))
C	concentração de soluto no seio do líquido
C	constante de Antoine
C_0	concentração de soluto no líquido no início da desabsorção
C_f	concentração de soluto no líquido no final da desabsorção
c_f	coeficiente de atrito
C_i	concentração de soluto sobre a interface
C_∞	concentração de soluto longe da interface
D	difusividade
d	diâmetro equivalente da bolha
d_1	diâmetro da bolha após um período de expansão Δt
$d_{h=0}$	diâmetro da bolha para $h = 0$
D_c	diâmetro interno da coluna
D_G	difusividade do soluto no gás
D_L	difusividade do soluto no líquido
D_t	diâmetro interno do tubo ascensor

e	espessura do tubo ascensor
f	frequência de formação das bolhas
f_I	factor de correcção resultante da <i>teoria</i> I (equação A.1.50)
f_{II}	factor de correcção resultante da <i>teoria</i> II (equação A.1.47)
g	aceleração da gravidade
H	altura total de líquido na coluna de borbulhamento
h	profundidade do líquido
He	constante de Henry
k	coeficiente de transferência de massa médio (Apêndice A.1); constante de Boltzmann (Apêndice B.2)
K_G	coeficiente global de transferência de massa referido ao lado do gás
k_G	coeficiente individual de transferência de massa do lado do gás
k_L	coeficiente individual de transferência de massa do lado do líquido
L	altura do tubo ascensor
l	comprimento da bolha tubular
M	massa molecular média do solvente
M_i	massa molecular do componente i
N	número de bolhas numa altura dh da coluna (Capítulo 2); fluxo instantâneo de soluto através da interface (Apêndice A.1)
\bar{N}	fluxo de soluto médio através da interface
n	número de equações diferenciais de primeira ordem (Capítulo 2); número de moles de gás na bolha (Apêndice A.1)
N_i	caudal molar de gás inerte
n_i	número de moles de gás inerte na bolha
n_s	número de moles de soluto na bolha
P	pressão absoluta do gás
p	pressão parcial de soluto no gás

p^*	pressão parcial de soluto no gás em equilíbrio com a concentração C no líquido
P^0	pressão de operação
P_1-P_4	pressões na secção 1 - 4 da coluna
P_e	pressão na base da coluna de borbulhamento
P_{ext}	pressão no exterior da bolha
P_{int}	pressão no interior da bolha
p_e	pressão parcial de soluto no gás ao ser injectado no líquido
p_s	pressão parcial de soluto no gás à saída do líquido
P^v	pressão de vapor do soluto
Q_L	caudal volumétrico da corrente de líquido
\mathcal{R}	constante dos gases perfeitos
R	raio da bolha
r	coordenada radial
S	área de transferência da bolha
T	temperatura
t'	variável ($= A / B - t$)
t	tempo
t_c	tempo de contacto entre elementos de gás e líquido na periferia de uma bolha
t_f	tempo total de uma partida de desabsorção
u	velocidade de subida da bolha no líquido
u_a	velocidade do líquido no espaço anular
U_G	velocidade superficial do gás no tubo ascensor
u_g	velocidade de subida da bolha no líquido em movimento
U_L	velocidade superficial do líquido no tubo ascensor
u_R	velocidade da interface na direcção radial
u_r	velocidade radial
u_y	$= u_r - u_R$

V	volume da bolha
v	caudal volumétrico de gás
V_0	volume inicial da bolha
V_A	volume molar do soluto no seu ponto de ebulição normal
V_f	volume de fluido
V_g	volume de gás
$v_{i,or}$	caudal volumétrico de gás inerte injectado na base da coluna de borbulhamento
$v_{i,s}$	caudal volumétrico de gás inerte medido nas condições de saída (P^0 e T)
V_l	volume de líquido na coluna de borbulhamento
V_{or}	volume das bolhas formadas na base da coluna de borbulhamento
v_s	caudal volumétrico de gás à saída do líquido
x	coordenada na direcção da difusão (distância à interface)
y	fracção molar de soluto na bolha (Capítulo 2); coordenada radial (distância à interface) (Apêndice A.1)
y_e	fracção molar de soluto na bolha ao ser injectada no líquido
y_s	fracção molar de soluto na bolha à saída do líquido
z	coordenada vertical (Capítulo 3 e Apêndice B.3); variável ($= t^{-4/7} D^{-4/7} y A^{-2/49}$) (Apêndice A.1)

Símbolos Gregos

α	eficiência do contacto gás - líquido
$\bar{\alpha}$	eficiência média do processo de desabsorção
δ	espessura da película de fluido junto à interface
δ_1	espessura da película de fluido junto à interface após deformação
ε	retenção local de gás
$\bar{\varepsilon}$	retenção média de gás numa secção do tubo ascensor

ε_{AB}	constante da força de Lennard-Jones para o binário (A e B)
ε_b	retenção de gás na base do tubo ascensor ($h = H$)
ε_c	retenção de gás no cimo do tubo ascensor ($h = H - L$)
ε_i	constante da força de Lennard-Jones para a espécie i
$\bar{\varepsilon}_t$	retenção média de gás no tubo ascensor
ϕ	parâmetro de associação do solvente
γ'	constante empírica (adimensional)
γ	coeficiente de actividade do soluto na mistura
μ	viscosidade do líquido
ρ	densidade do líquido
σ	tensão superficial do líquido
σ_{AB}	constante da força de Lennard-Jones para o binário (A e B)
σ_i	constante da força de Lennard-Jones para a espécie i
τ	variável ($= 7 t'^{-1/7} D^{-1/7} A^{-4/49}$)
τ_0	constante ($= 7 (A / B)^{-1/7} D^{-1/7} A^{-4/49}$)
ω	variável
Ω_D	integral de colisão
ΔP	queda de pressão total no gás
ΔP_a	queda de pressão por atrito no espaço anular
ΔP_b	queda de pressão resultante da mudança de sentido da corrente de líquido na base da coluna
ΔP_c	queda de pressão resultante da mudança de sentido da corrente de líquido no cimo da coluna
ΔP_h	diferença entre a variação da pressão hidrostática no interior e exterior do tubo ascensor, durante o borbulhamento
ΔP_t	queda de pressão por atrito no tubo ascensor
Δt	intervalo de tempo

Grupos Adimensionais

$$\text{Re}_t = \frac{\rho D_t [U_L / (1 - \bar{\epsilon}_t)]}{\mu}$$

$$\text{Re}_a = \frac{\rho u_a (D_c - (D_t + 2e))}{\mu}$$

$$\text{Sh} = \frac{k_L d}{D_L}$$

$$\text{Sh}_d = \frac{k_G d}{D_G}$$

$$\text{Pe} = \frac{u d}{D_L}$$

Funções

$A(p, h)$ primeiro termo do lado direito da equação (2.18)

$B(p, h)$ segundo termo do lado direito da equação (2.18)

$\text{erf}(\omega)$ função erro de ω

Referências

1. Barnea, D., *Int. J. Multiphase Flow*, **16**, 79 (1990)
2. Beek, W.J. e Kramers, H., *Chem. Engng. Sci.*, **16**, 909 (1962)
3. Bird, R.B., Stewart, W.E. e Lightfoot, E.N., "Transport Phenomena", John Wiley & Sons (1960)
4. Calderbank, P.H. e Patra, R.P., *Chem. Engng. Sci.*, **21**, 719 (1966)
5. Calderbank, P.H., Johnson, D.S.L. e Loudon, J., *Chem. Engng. Sci.*, **25**, 235 (1970)
6. Clift, R., Grace, J.R. e Weber, M.E., "Bubbles, Drops and Particles", Academic Press (1978)
7. Coulson, J.M. e Richardson, J.F., "Tecnologia Química" Vol. I, Fundação Calouste Gulbenkian (3ª ed.), 71 (1977)
8. Cowan J.C., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **53**, 344 (1976)
9. Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, 20 (1975)
10. Crank, J., "Free and Moving Boundary Problems", Oxford University Press (1984)
11. Davidson, J.F. e Schüler, B.O.G., *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **38**, 335 (1960)
12. Davies, R.M. e Taylor, G.I., *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 375 (1950)
13. Denise, J., "Le Raffinage des Corps Gras", Westhoek-Editions, 36 (1982)
14. Dupuy, H.P., Fore, S.P. e Goldblatt, L.A., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **50**, 340 (1973)

15. Evans, C.D., List, G.R., Hoffmann, R.L. e Moser, H.A., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 501 (1969)
16. Fernandes, R.C., Semiat, R. e Dukler, A.E., *A.I.Ch.E. J.*, **29**, 981 (1983)
17. Feyo de Azevedo, S., Relatório Interno, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (1987)
18. Filla, M., Davidson, J.F., Bates, J.F. e Eccles, M.A., *Chem. Engng. Sci.*, **31**, 359 (1976)
19. Fredenslund, A., Gmehling, J., Michelsen, M.L., Rasmussen, P. e Prausnitz, J.M., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16**, 450 (1977)
20. Gmehling, J., Rasmussen, P. e Fredenslund, A., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **21**, 118 (1982)
21. Guedes de Carvalho, J.R.F., Rocha, F.A.N., Vasconcelos, M.I., Silva, M.C.M. e Oliveira, F.A.R., *Chem. Engng. Sci.*, **41**, 1987 (1986)
22. Guide de la Chimie International, Produits Chimiques - Rhône Poulenc (1979)
23. Hayduk, W. e Buckley, W.D., *Chem. Engng. Sci.*, **27**, 1997 (1972)
24. Heijnen, J.J., Van't Riet, K. e Wolthuis, A.J., *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 1945 (1980)
25. Higbie, R., *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.*, **31**, 365 (1935)
26. Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. e Bird, R.B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons Inc. (1964)
27. Kay, J.M. e Nedderman, R.M., "Fluid Mechanics and Transfer Processes", Cambridge University Press (1985)
28. Koide, K., Iwamoto, S., Takasaka, Y., Matsuura, S., Takahashi, E. e Kimura, M., *J. Chem. Engng. Japan*, **17**, 611 (1984)
29. Koide, K., Kimura, M., Nitta, H. e Kawabata, H., *J. Chem. Engng. Japan*, **21**, 393 (1988)

30. Levich, V.G., "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962)
31. Loft, S.C., World Conference Proceedings, "Edible Fats and Oils Processing: basic principles and modern practices", American Oil Chemists' Society, Illinois, 117 (1990)
32. Mattil, K.F., Norris, F.A. Stirton, A.J. e Swern, D., "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", John Wiley & Sons (3^a ed.), 902 (1964)
33. Min, D.B. e Smouse, T.H., "Flavor Chemistry of Fats and Oils", American Oil Chemists' Society (1985)
34. Nickens, H.V. e Yannitell, D.W., *Int. J. Multiphase Flow*, **13**, 57 (1987)
35. Nicklin, D.J., *Chem. Engng. Sci.*, **17**, 693 (1962)
36. Nicklin, D.J., Wilkes, J.O. e Davidson, M.A., *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **40**, 61 (1962)
37. Niranjana, K., Hashim, M.A., Pandit, A.B. e Davidson, J.F., *Chem. Engng. Sci.*, **43**, 1247 (1988)
38. Ohe, S., "Computer Aided Data Book of Vapour Pressures", Data Book Publishing Company (1976)
39. Philip, J., Proctor, J.M., Niranjana, K. e Davidson, J.F., *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 651 (1990)
40. Reid, C.R., Prausnitz, J.M. e Poling, B.E., "The Properties of Gases & Liquids", McGraw-Hill (4^a ed.), 633 (1988)
41. Reinemann, D.J., Parlange, J.Y. e Timmons, M.B., *Int. J. Multiphase Flow*, **16**, 113 (1990)
42. Schirrmann, J., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **33**, 253 (1990)
43. Sena Esteves, M.T. e Guedes de Carvalho, J.R.F., *Chem. Engng. Sci.*, **48**, 3497 (1993)

44. Sherwood, T.K., Pigford, R.L. e Wilke, C.R., "Mass Transfer", McGraw-Hill (1975)
45. Smith, A.S. e Wechter, F.J., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 381 (1950)
46. Street, J.R. e Rasin Tek, M., *A.I.Ch.E. J.*, **11**, 644 (1965)
47. Svehla, R.A., NASA Tech. Rep. R-132, Lewis Research Center (1962)
48. Trevena, D.H., "Cavitation and Tension in Liquids", Adam Hilger, 12 (1987)
49. Uno, S. e Kintner, R.C., *A.I.Ch.E. J.*, **2**, 420 (1956)
50. van Heuven, J.W. e Beek, W.J., *Chem. Engng. Sci.*, **18**, 377 (1963)
51. Wallis, G.B., "One - Dimensional Two Phase Flow", McGraw-Hill Inc. (1969)
52. Warner, K. e Frankel, E.N., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **62**, 100 (1985)
53. Weiland, P. e Onken, U., *Ger. Chem. Engng.*, **4**, 174 (1981)
54. Whalley, P.B., "Boiling, Condensation and Gas - Liquid Flow", Oxford University Press (1987)
55. White, E.T. e Beardmore, R.H., *Chem. Engng. Sci.*, **17**, 351 (1962)
56. Wilke, C.R. e Chang, P., *A.I.Ch.E. J.*, **1**, 264 (1955)

FIGURAS

Para facilitar a consulta deste estudo incluíram-se em anexo todas as figuras. As que se consideraram mais importantes para uma melhor compreensão do texto foram apresentadas ao longo do trabalho.

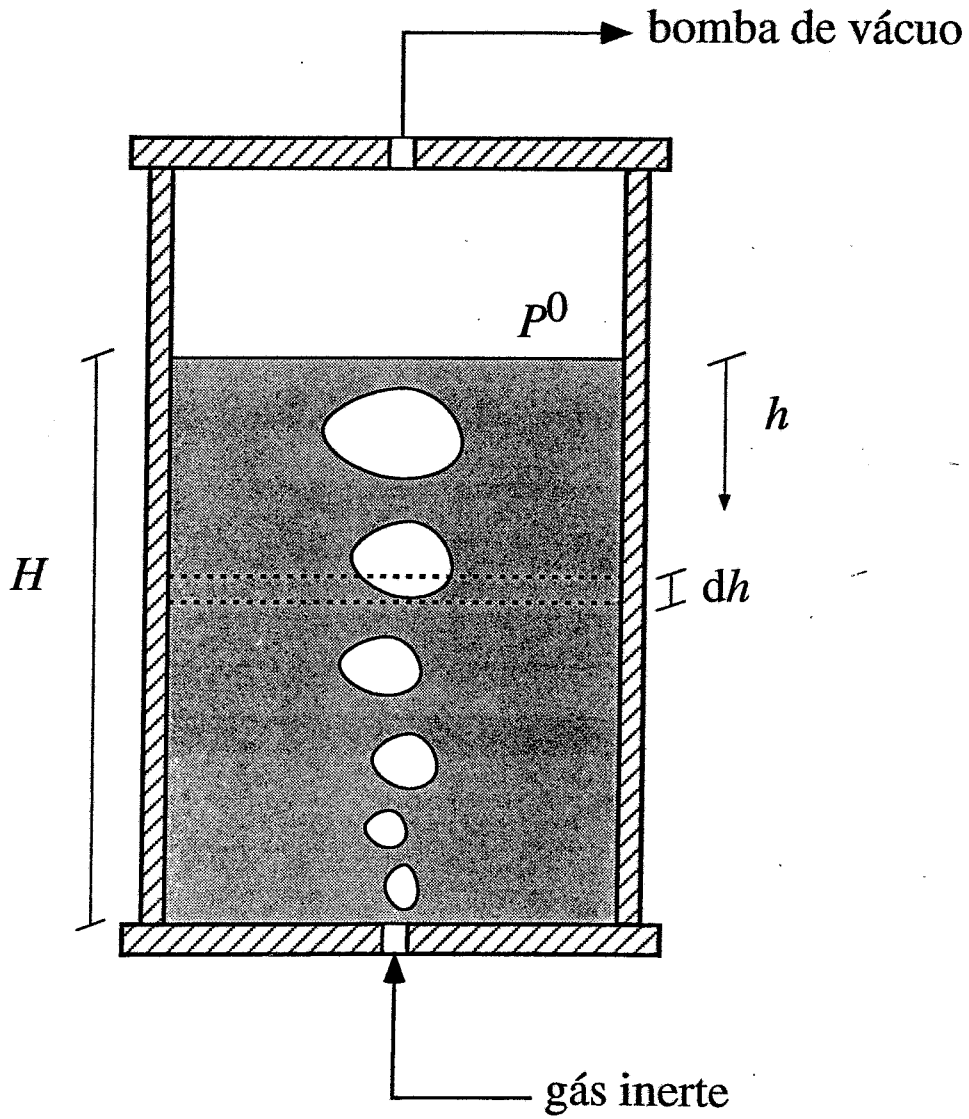


Figura 2.1 Esquema de um desabsorvedor laboratorial a operar sob vácuo.

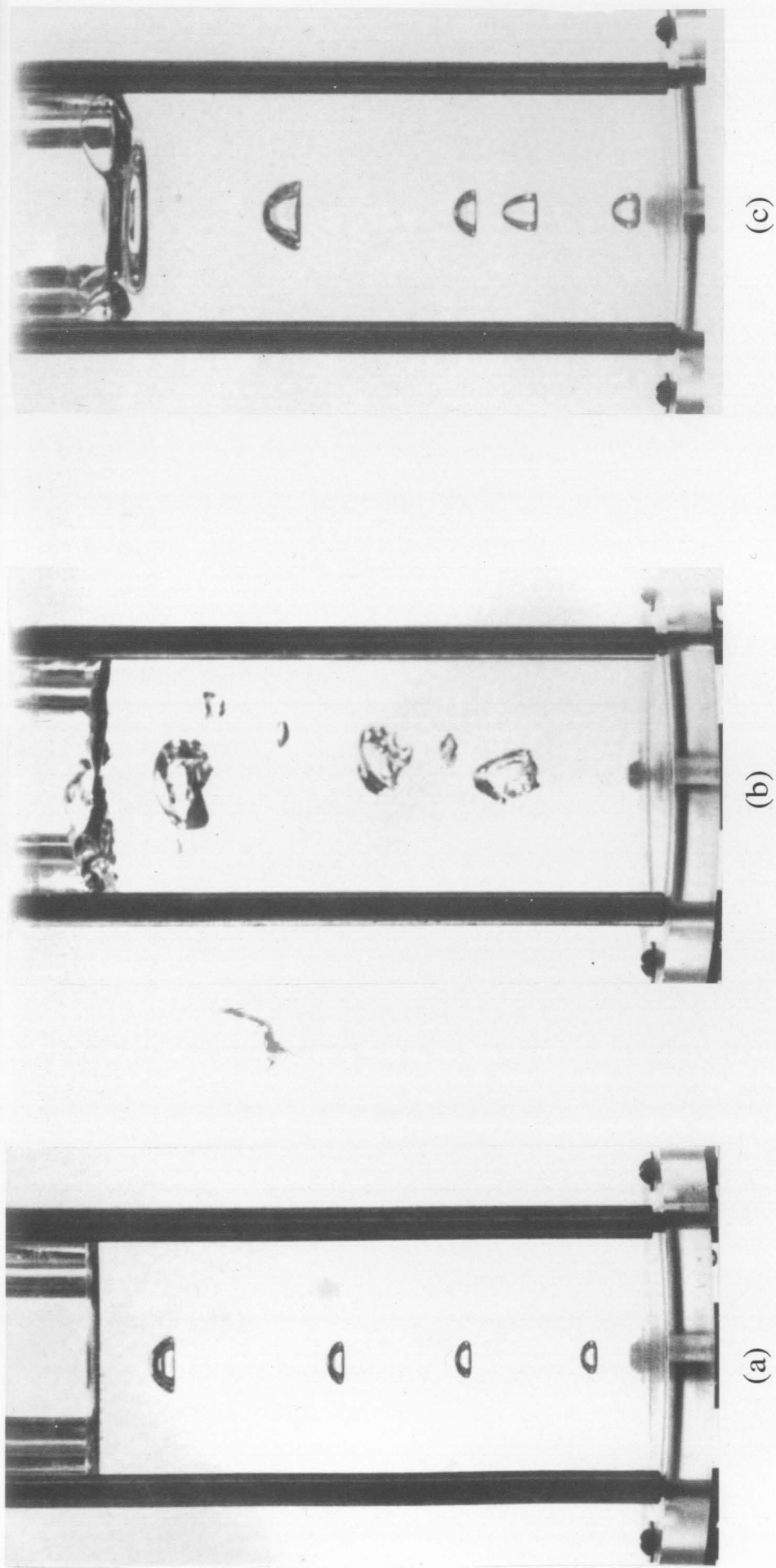


Figura 2.2 Borbulhamento contínuo de um gás, sob vácuo:

- (a) em óleo de girassol ($P^0 = 3$ mbar; $v_{i,s} = 7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).
- (b) na mistura das n - parafinas ($P^0 = 3$ mbar; $v_{i,s} = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).
- (c) em óleo de girassol ($P^0 = 3$ mbar; $v_{i,s} = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

A distância entre as superfícies internas das barras verticais escuras é de 60 mm.

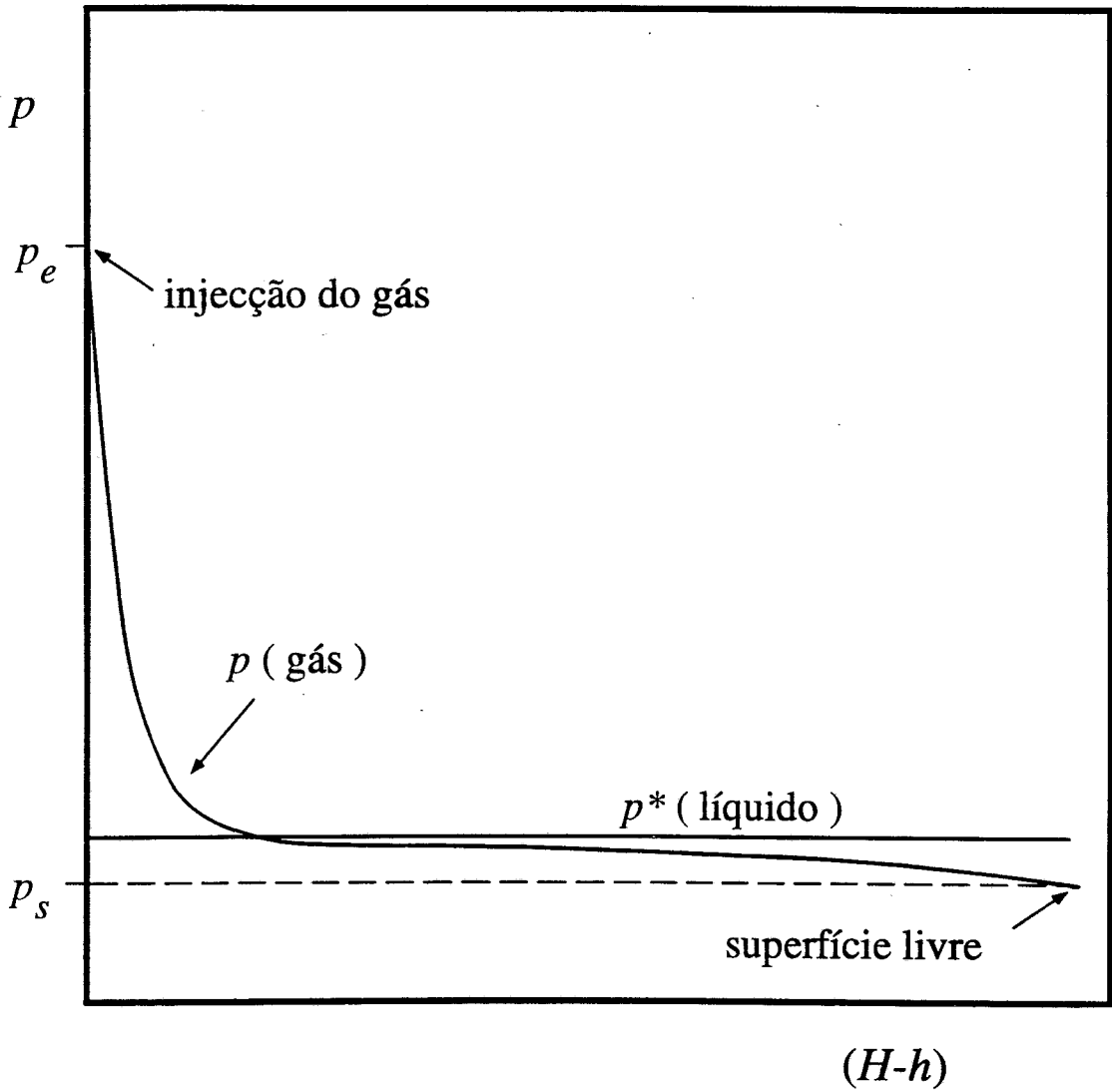


Figura 2.3 Evolução de p durante a subida do gás através do líquido numa coluna sob vácuo, para $p_e > p^*$.

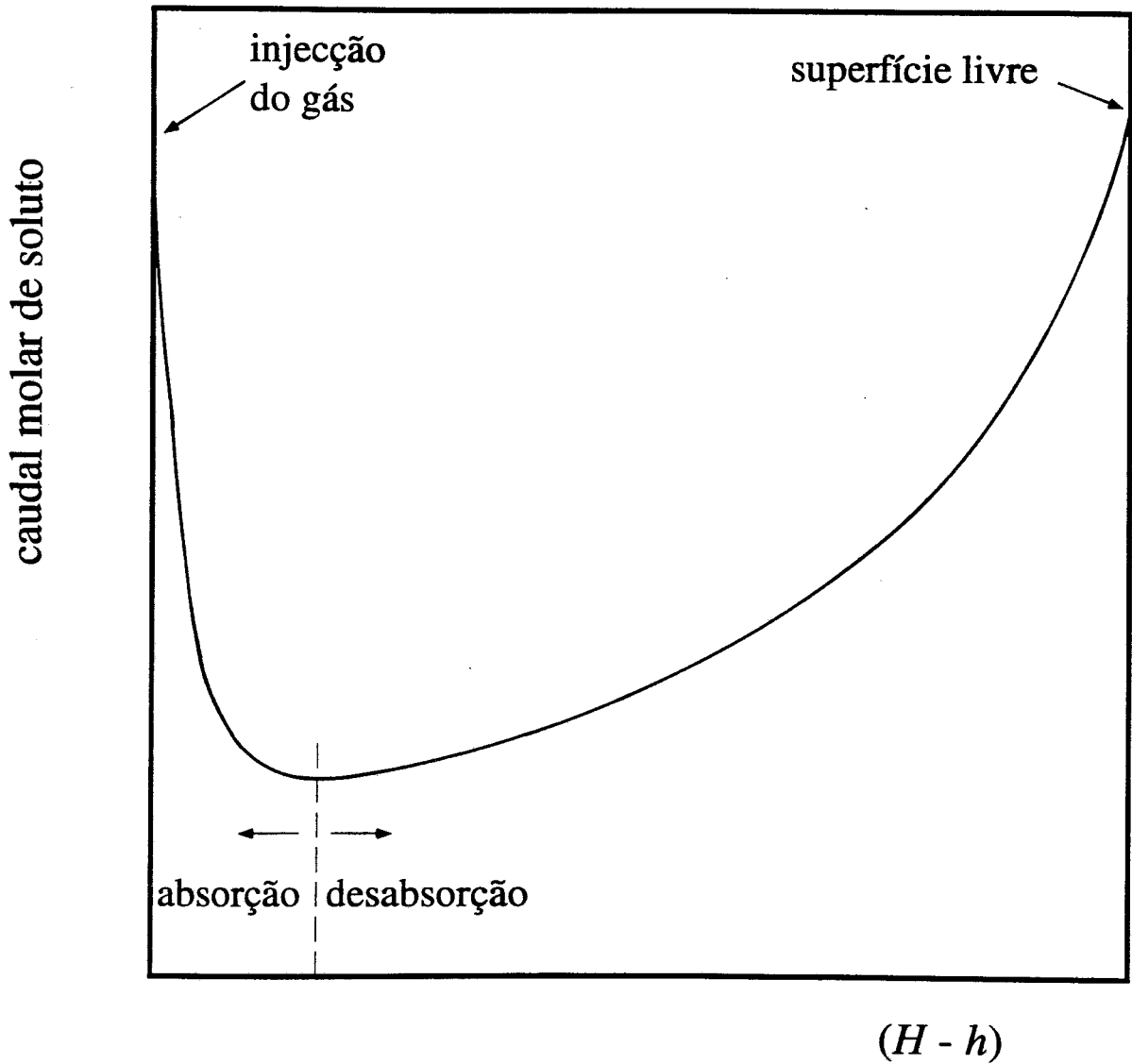


Figura 2.4 Evolução do caudal molar de soluto na corrente gasosa durante o processo de subida do gás através do líquido numa coluna sob vácuo, para as condições de estado estacionário.

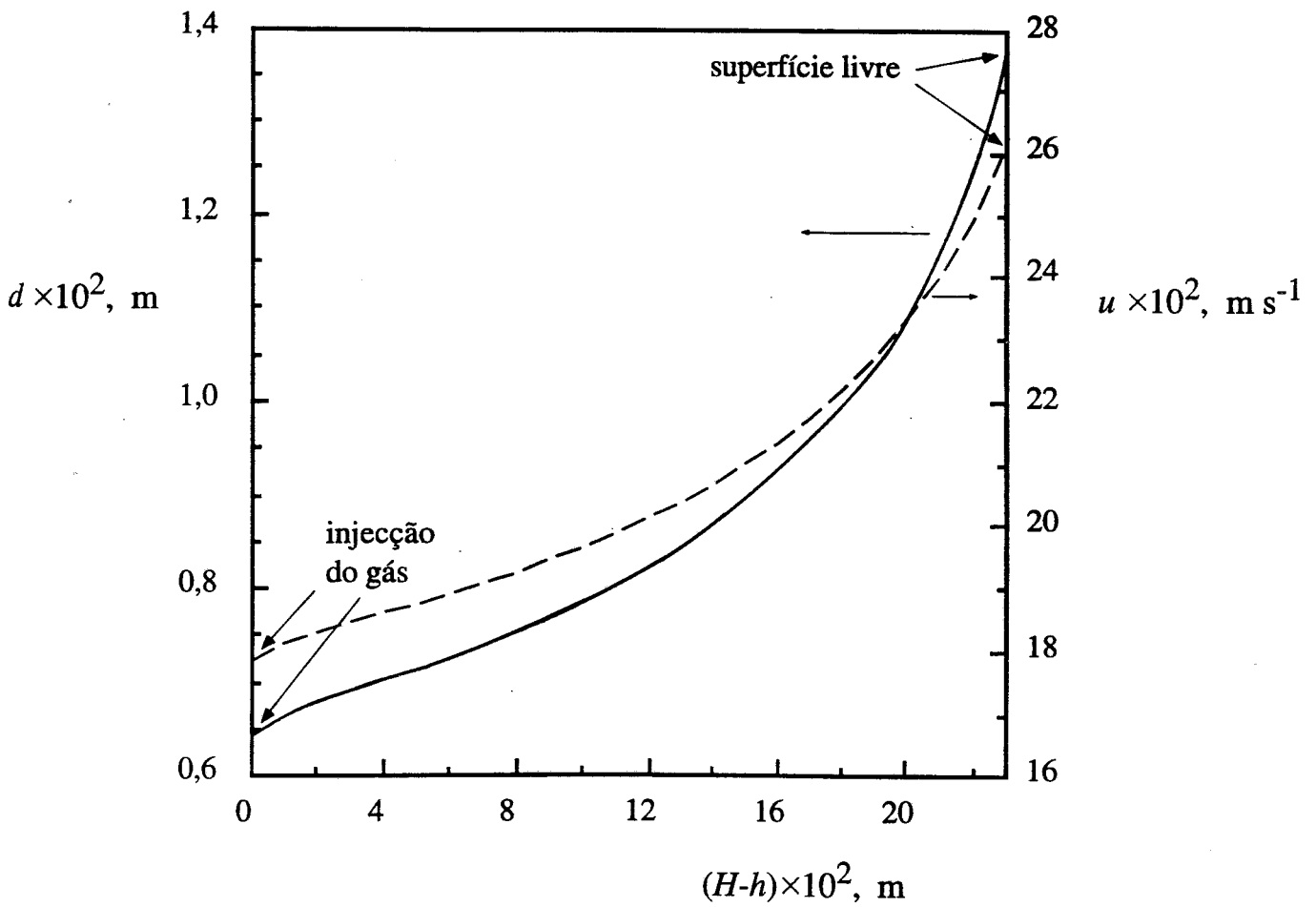


Figura 2.5 Previsão da evolução de d e u com $(H - h)$, para $p^* = 1,55$ mbar.
($P^0 = 3$ mbar)

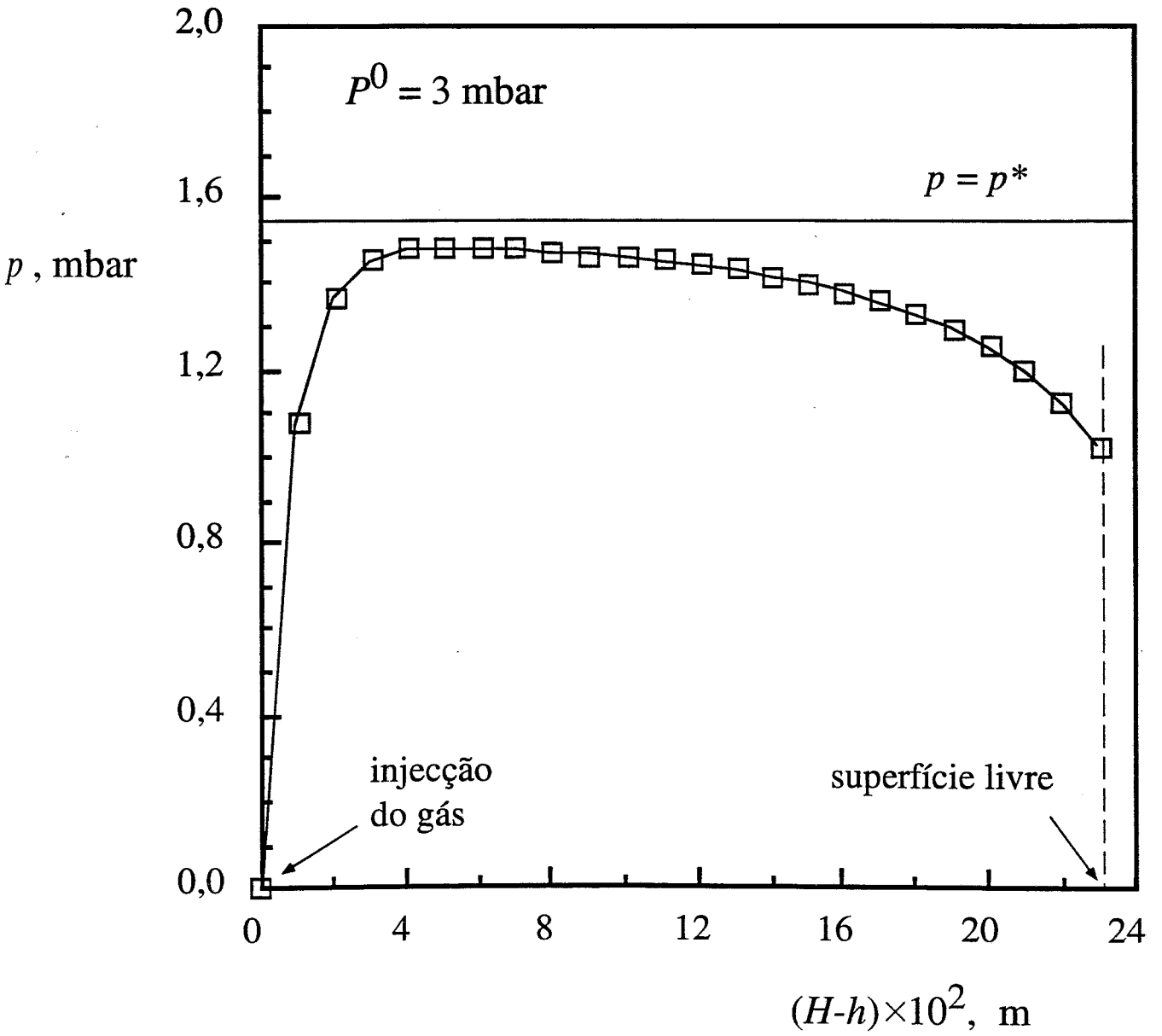


Figura 2.6 Previsão do perfil da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano.

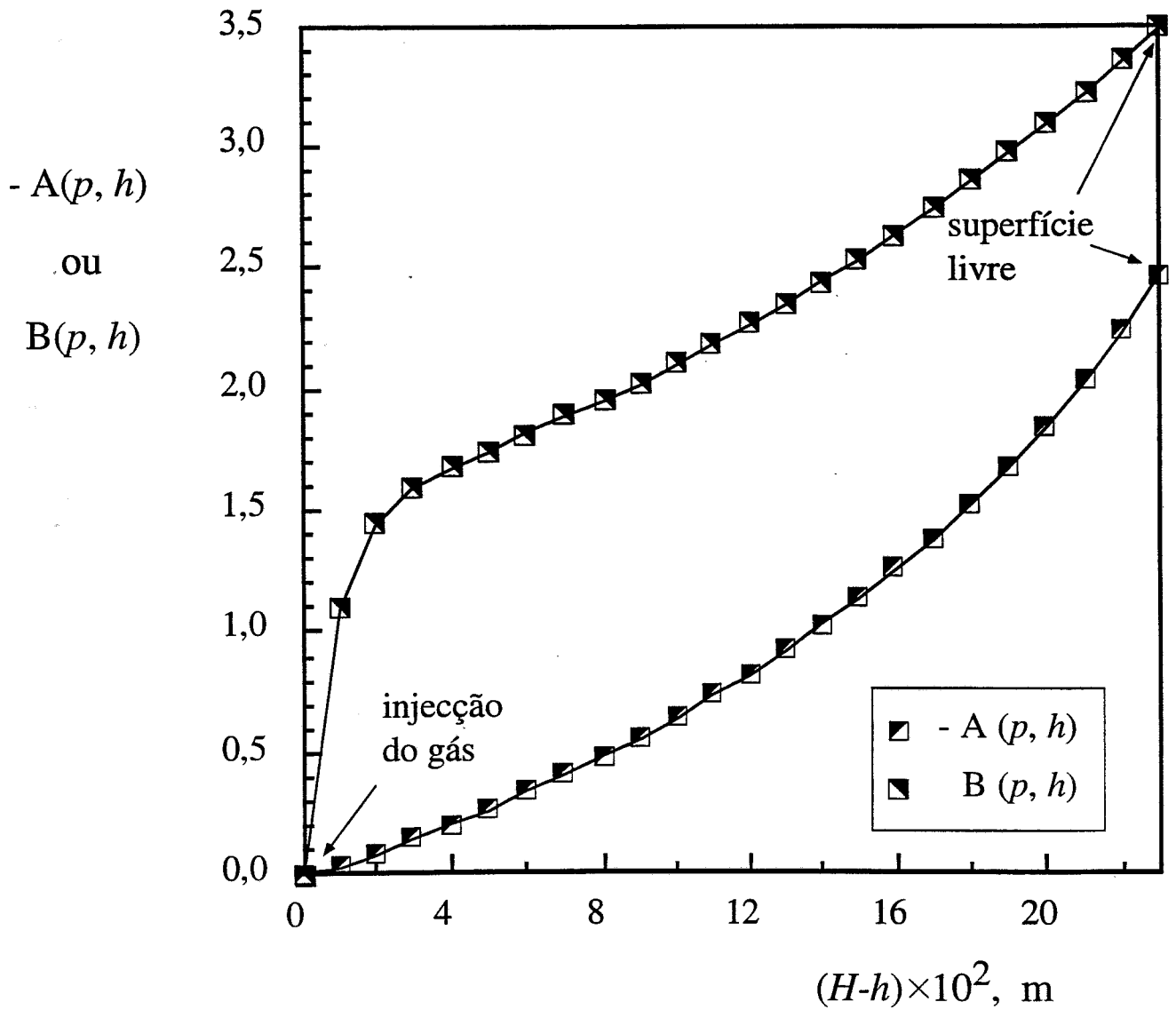


Figura 2.7 Previsão da evolução das funções $A(p, h)$ e $B(p, h)$ que constituem a equação (2.18), com $(H - h)$, obtida para $p^* = 1,55$ mbar. ($P^0 = 3$ mbar)

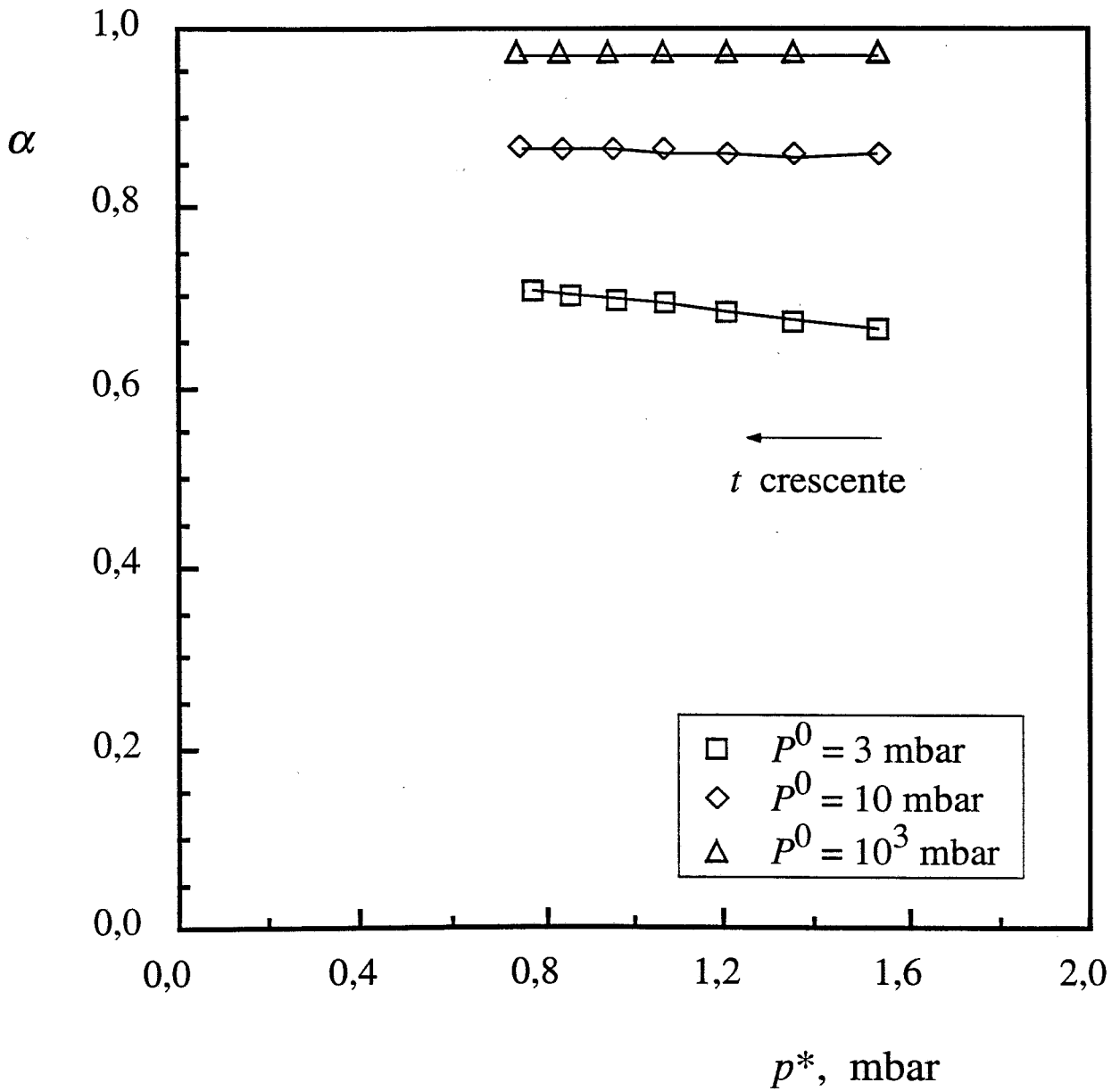


Figura 2.8 Variação prevista da eficiência do contacto gás - líquido durante uma partida de desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas.

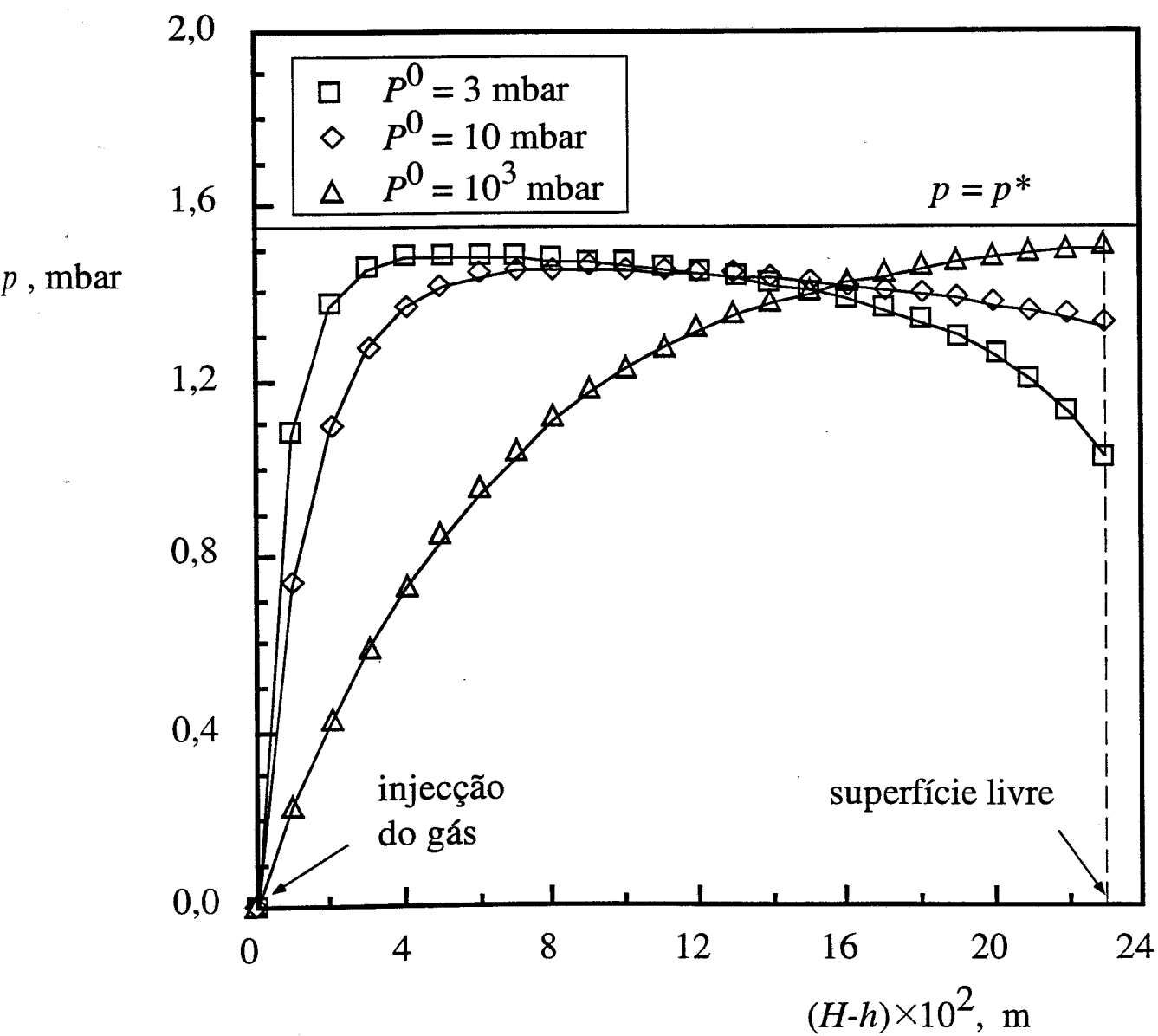


Figura 2.9 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano.

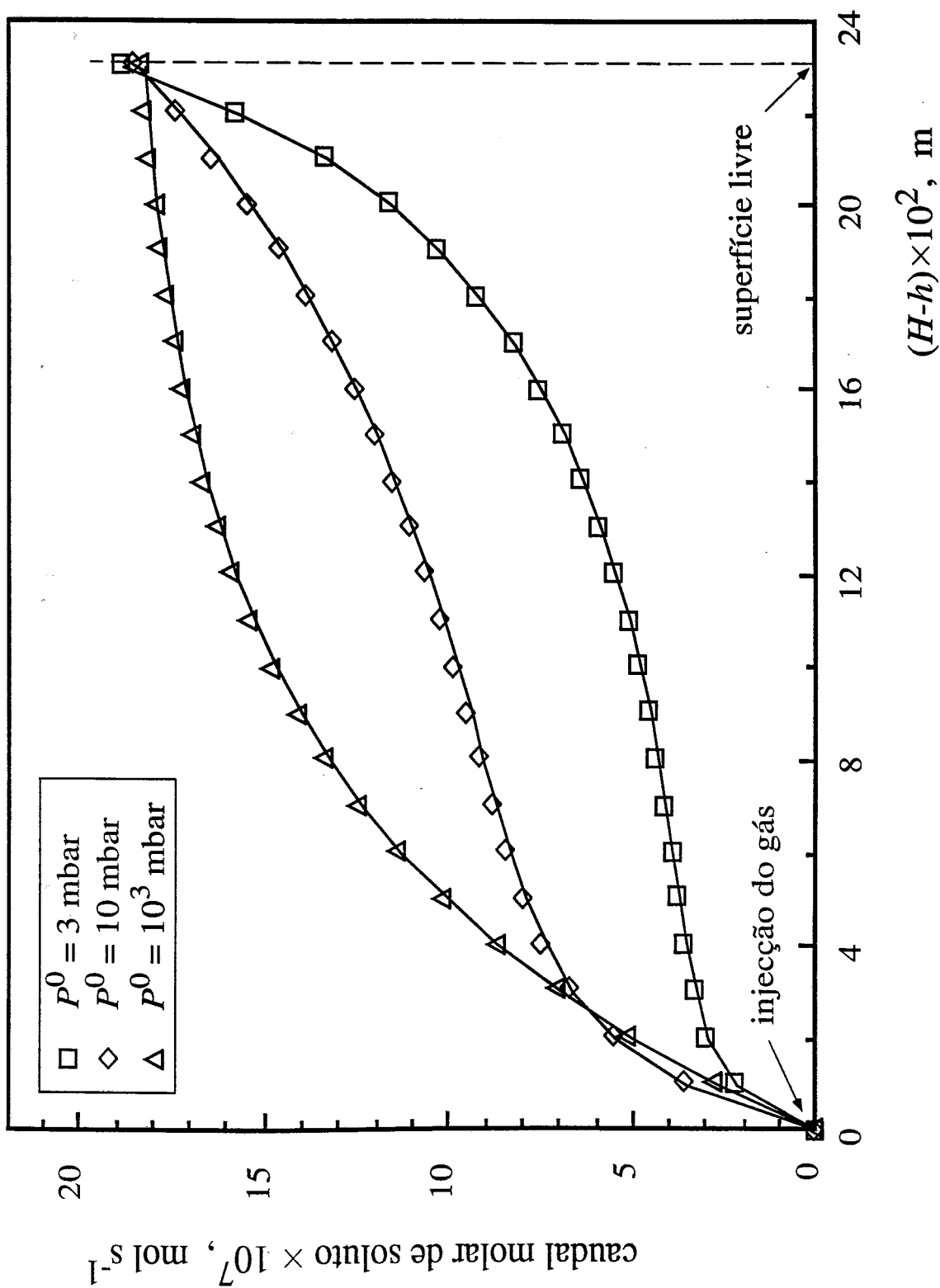


Figura 2.10 Previsão do caudal molar de soluto na corrente gasosa, para $p^* = 1,55$ mbar, durante a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas.

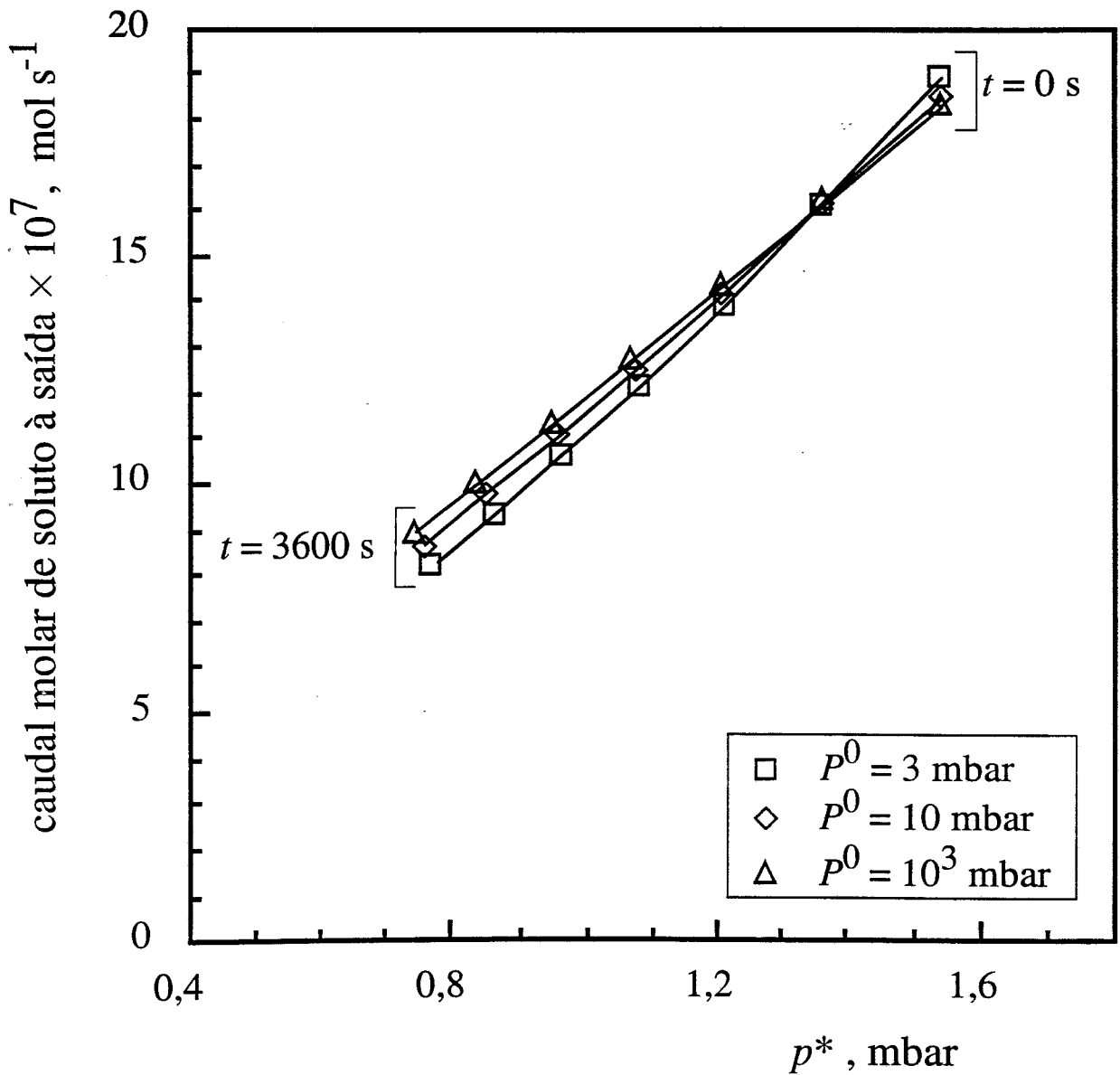


Figura 2.11 Variação prevista para o caudal molar de soluto na corrente gasosa à saída do líquido durante uma partida de desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas.

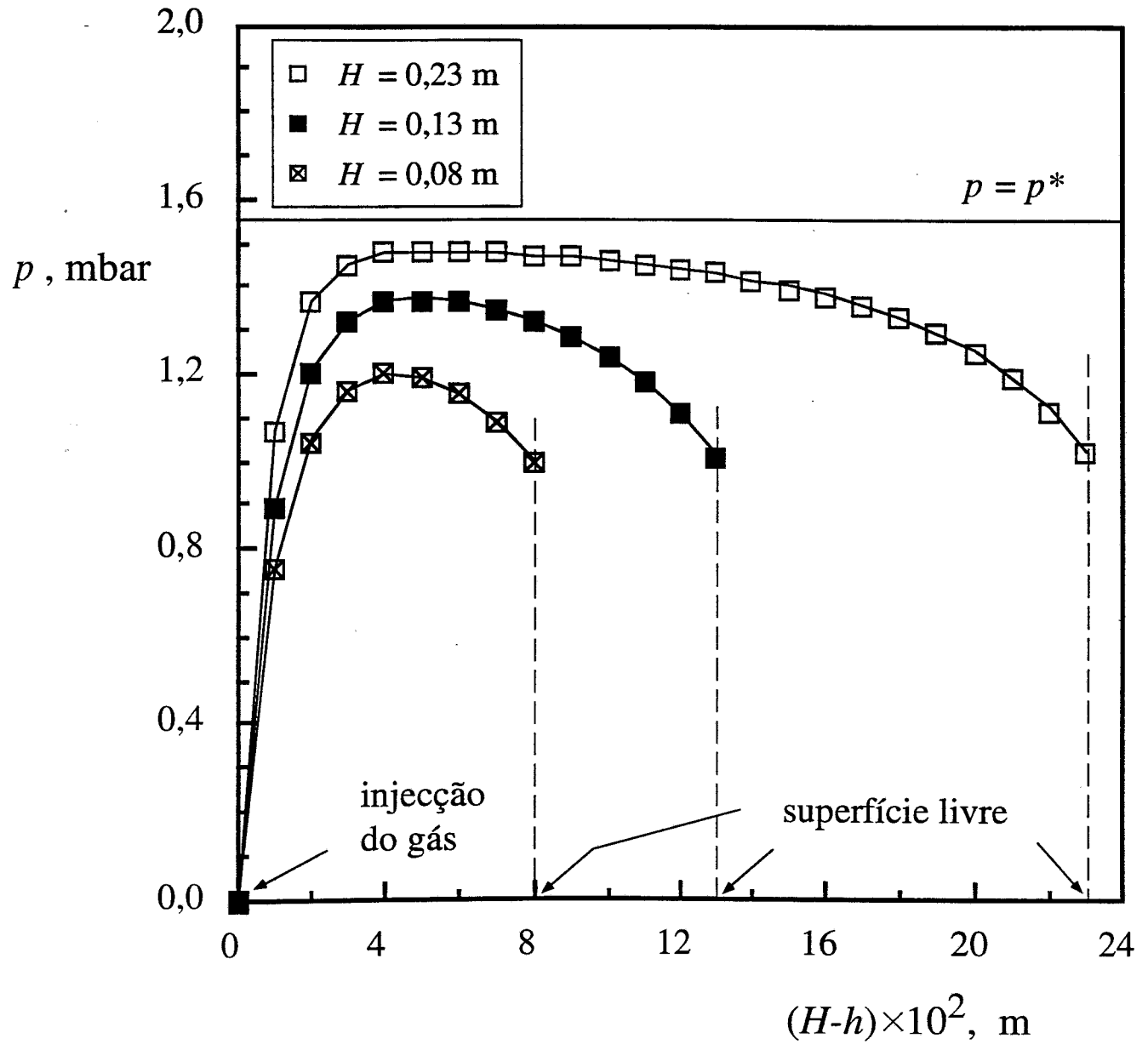


Figura 2.12 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano. ($P^0 = 3$ mbar)

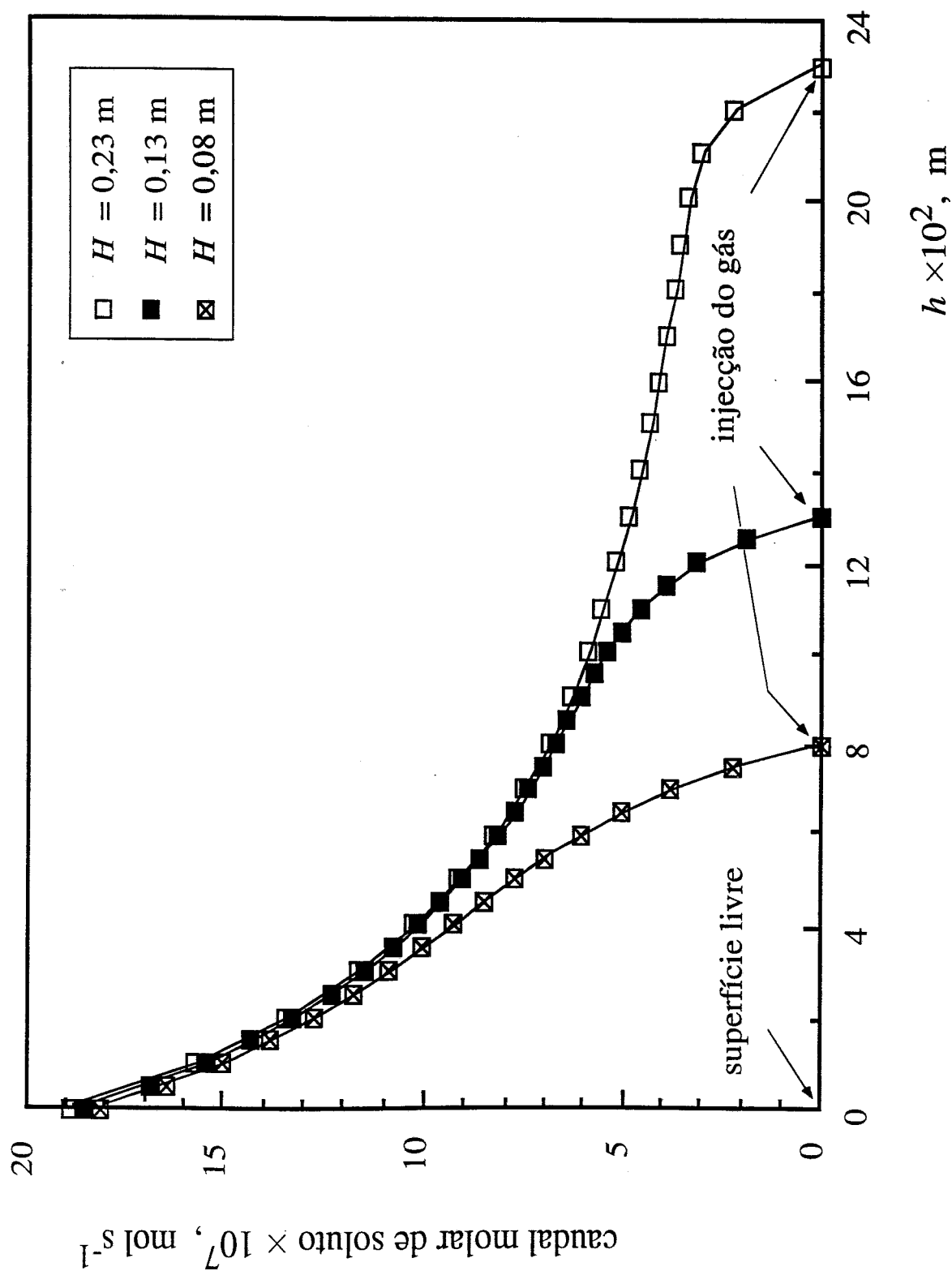


Figura 2.13 Previsão do caudal molar de soluto na corrente gasosa, para $p^* = 1,55$ mbar, durante a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n -parafinas, realizada a 3 mbar.

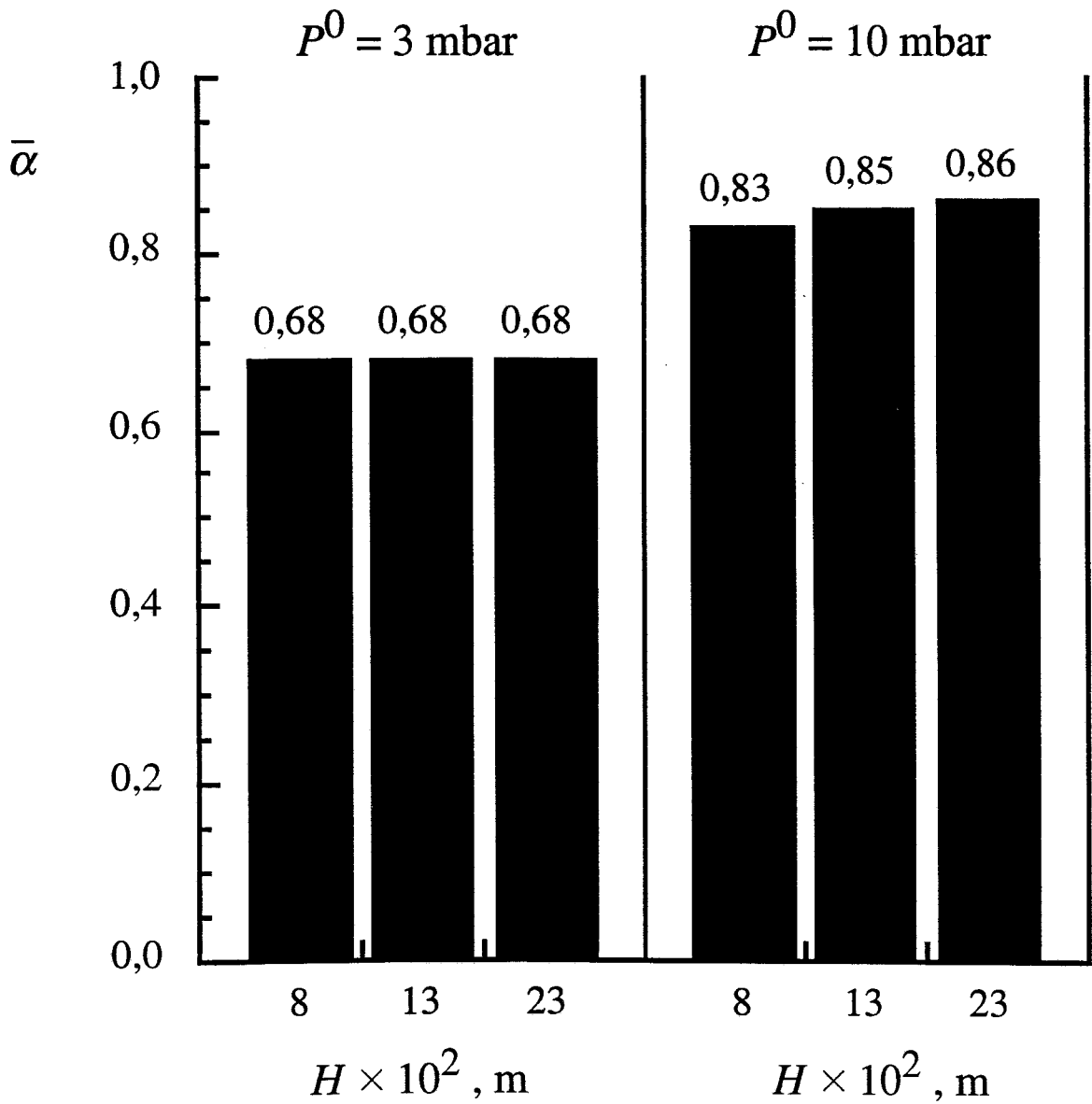


Figura 2.14 Evolução da eficiência média da desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas com a altura de líquido, para diferentes pressões de operação.

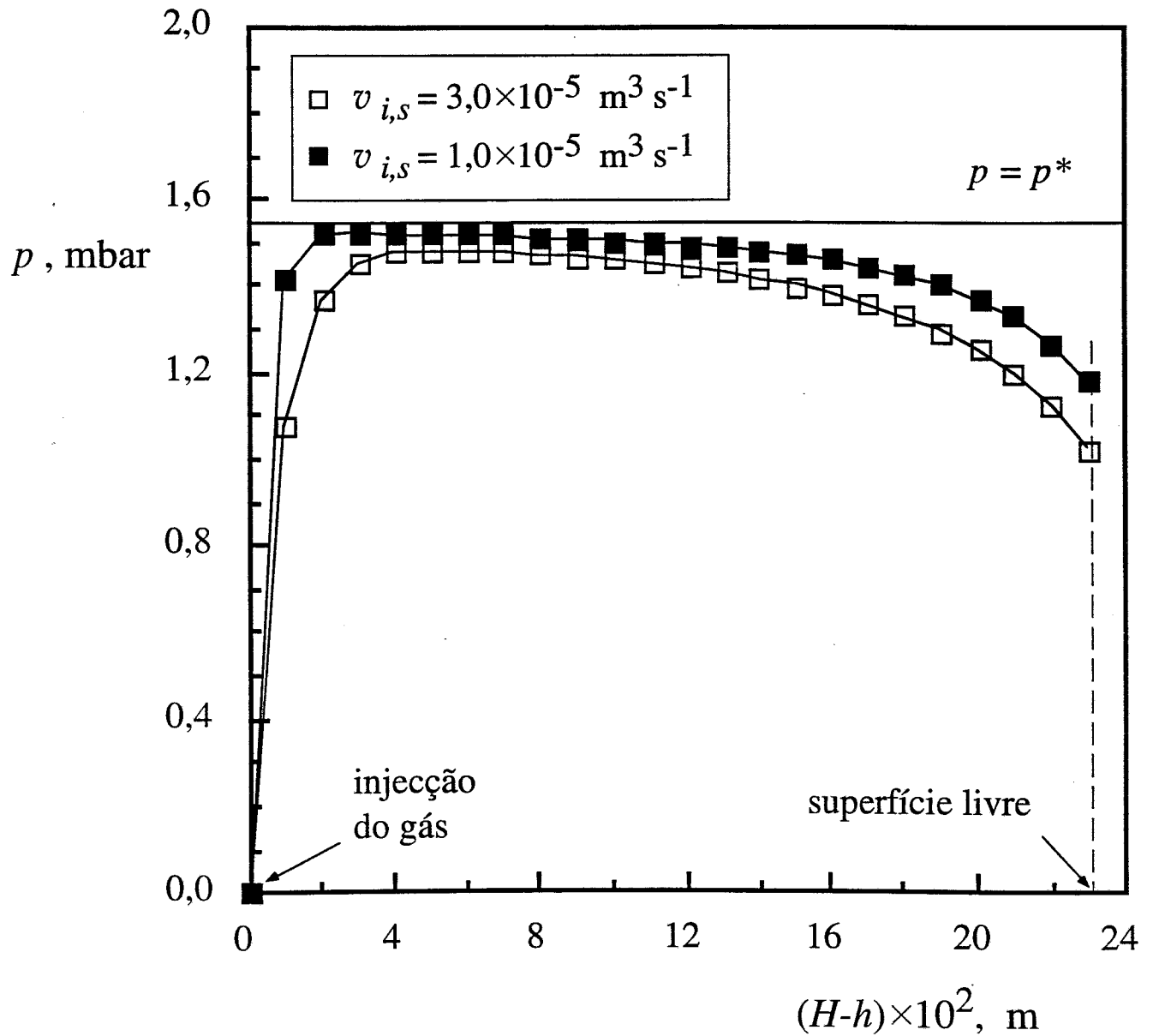


Figura 2.15 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano. ($P^0 = 3 \text{ mbar}$)

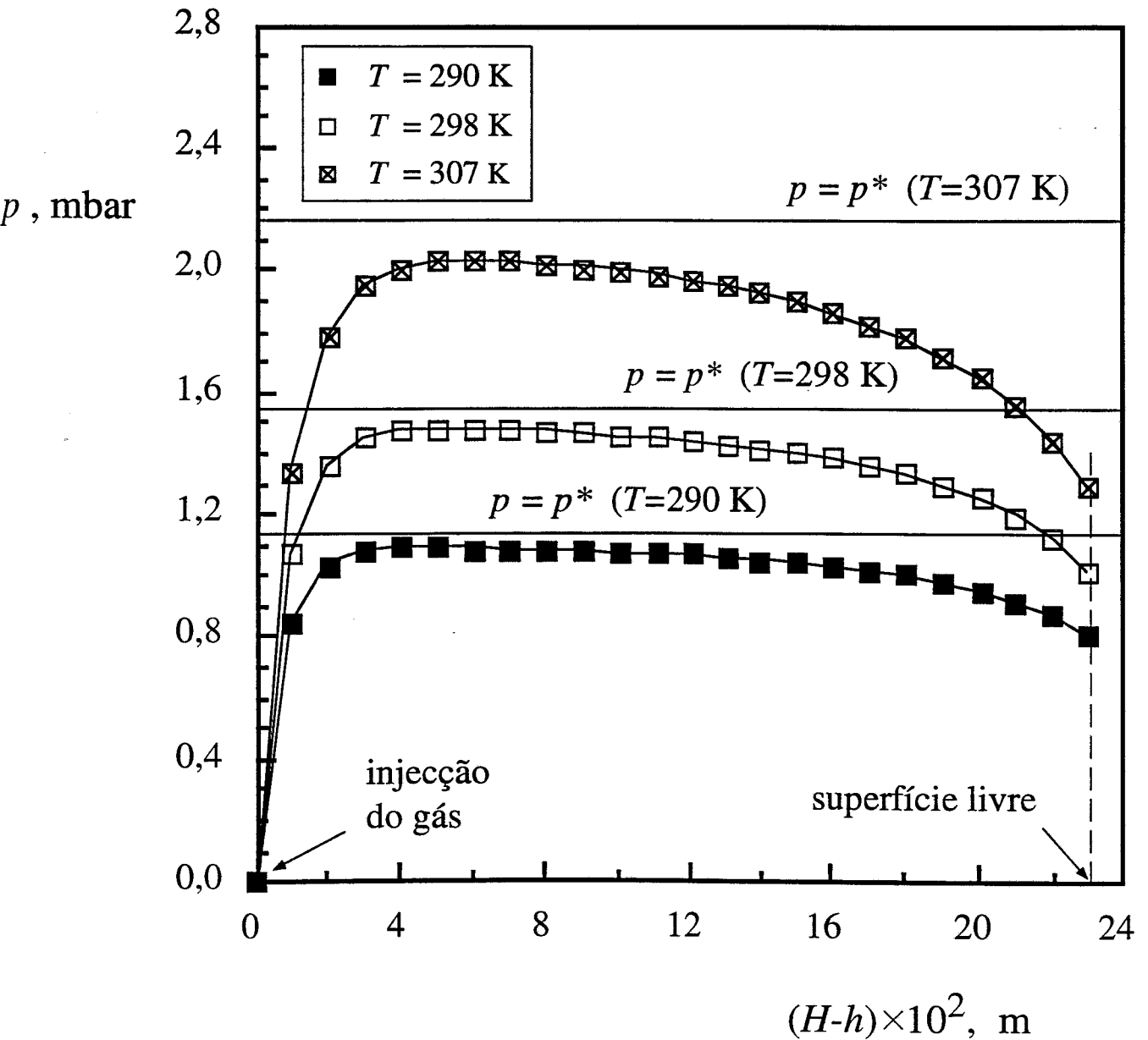


Figura 2.16 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano. ($P^0 = 3$ mbar)

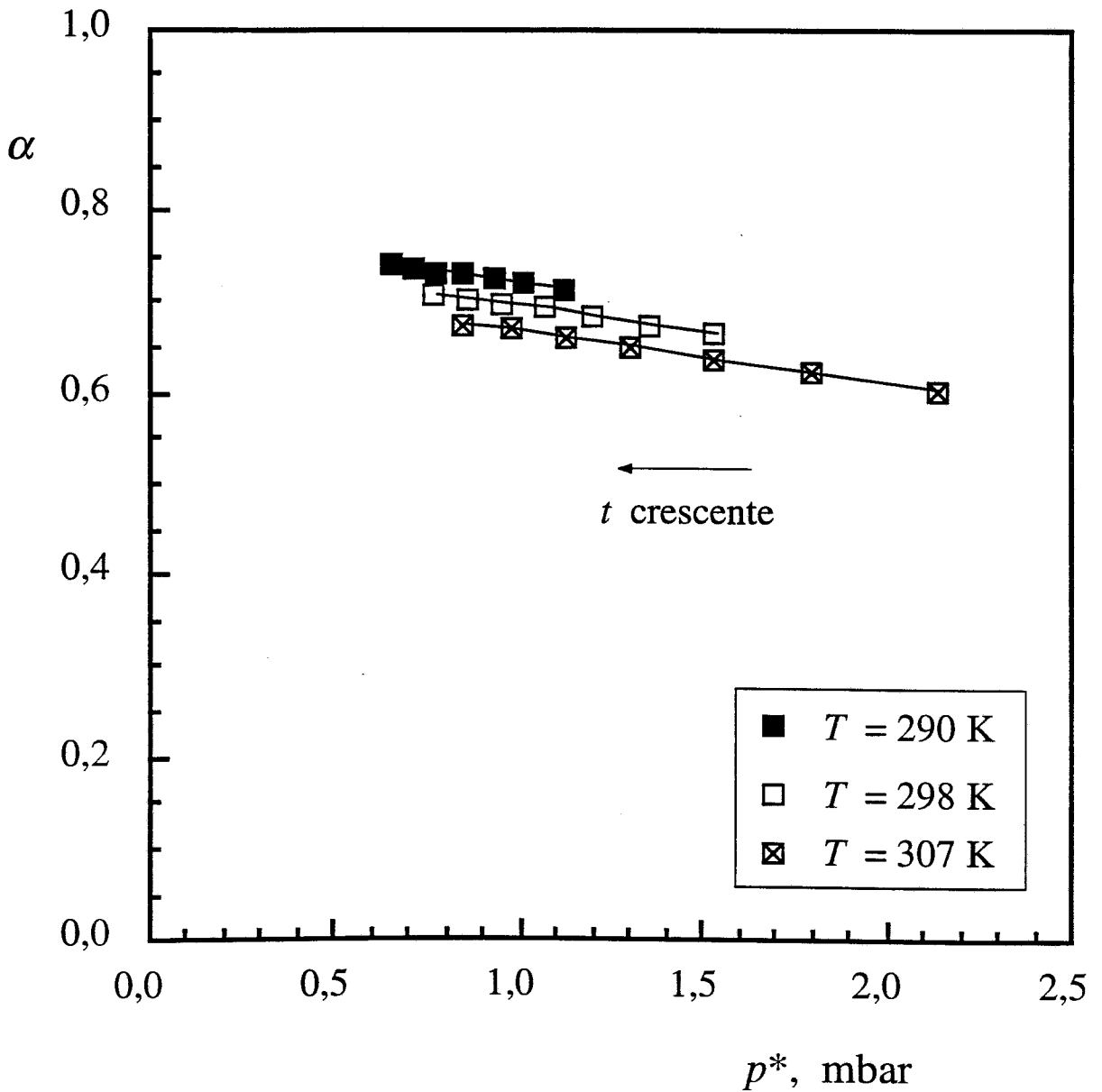


Figura 2.17 Variação prevista da eficiência do contacto gás - líquido durante uma partida de desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas, realizada a 3 mbar.

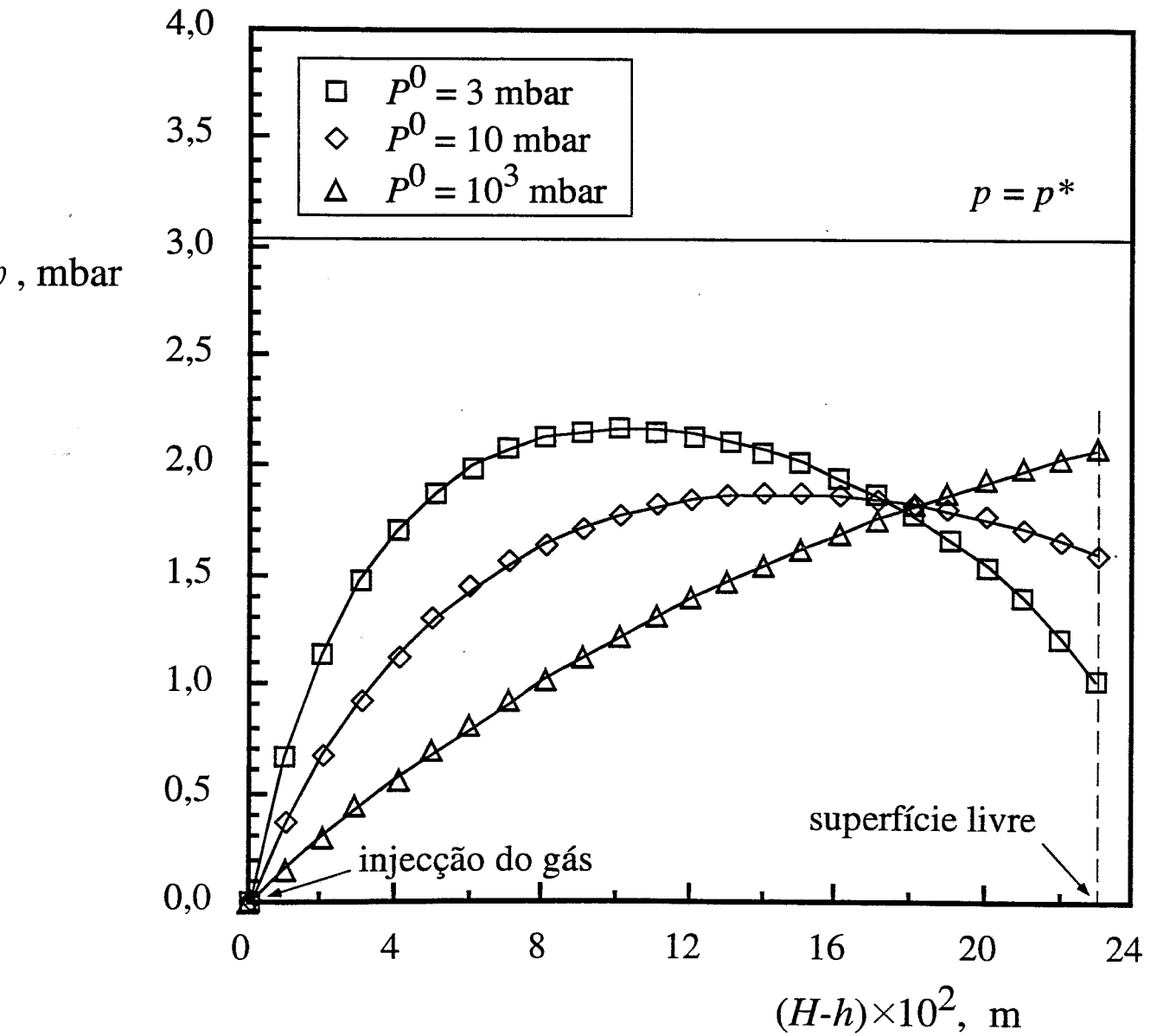


Figura 2.18 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema óleo de girassol / pentano.

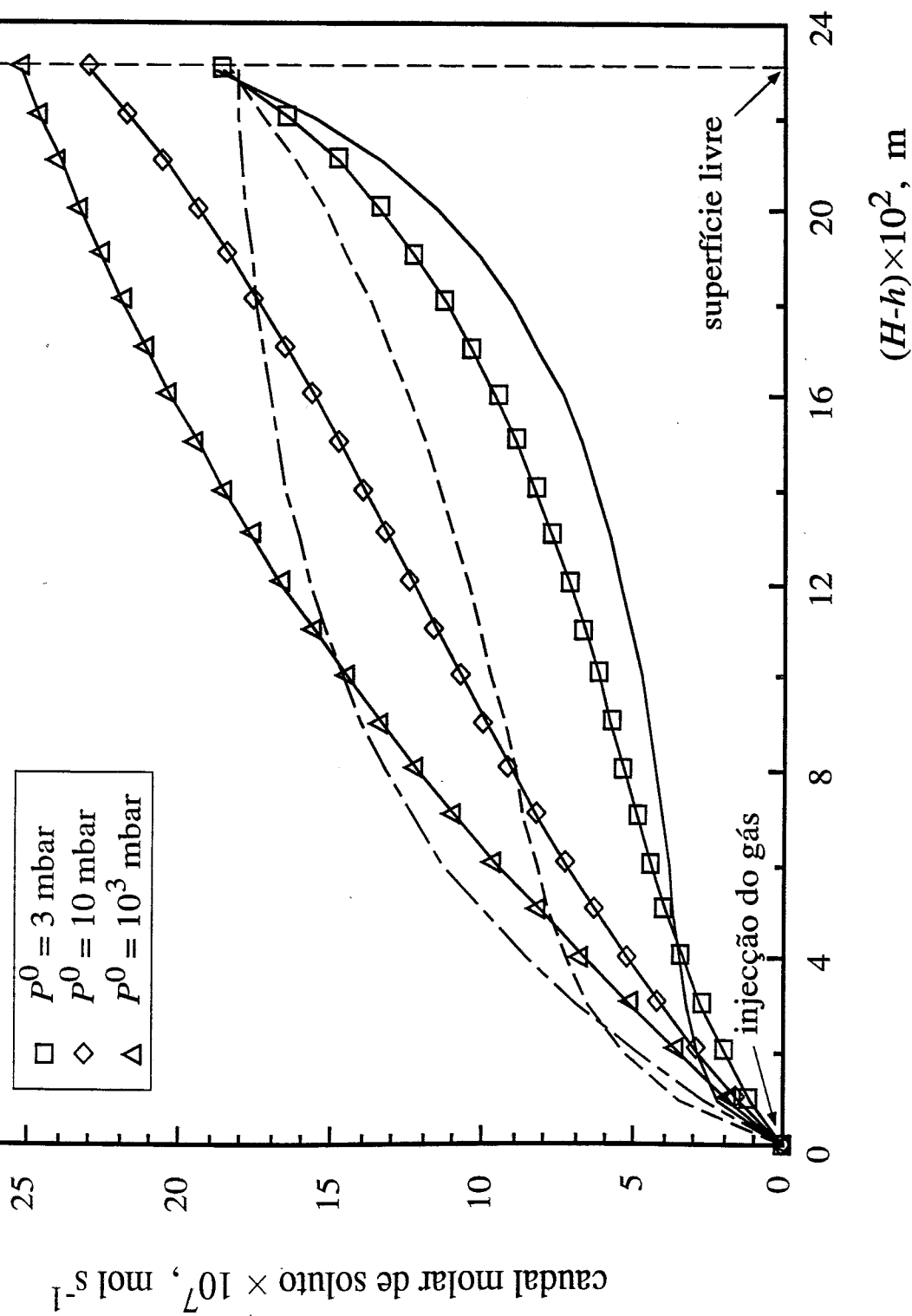


Figura 2.19 Previsão do caudal molar de soluto na corrente gasosa durante a desabsorção do pentano dissolvido no óleo de girassol e na mistura das *n*-parafinas, para o valor de p^* correspondente a C_0 . ($p^* = 3,03 \text{ mbar}$ para o sistema óleo de girassol / pentano e $p^* = 1,55 \text{ mbar}$ para o sistema *n*-parafinas / pentano)
n-parafinas / pentano : $P^0 = 3 \text{ mbar}$ (---); $P^0 = 10 \text{ mbar}$ (—); $P^0 = 10^3 \text{ mbar}$ (- - -)

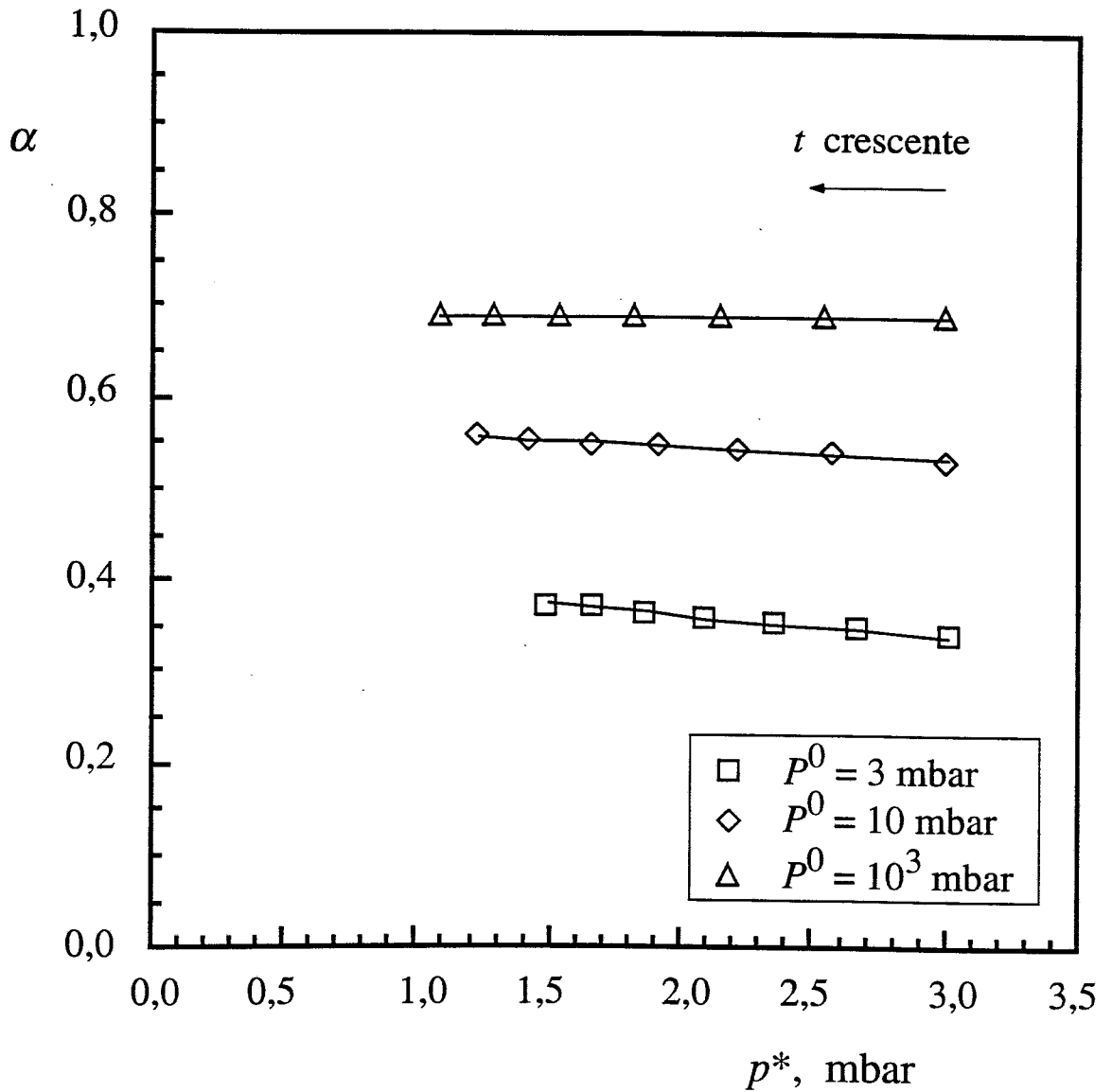


Figura 2.20 Variação prevista da eficiência do contacto gás - líquido durante uma partida de desabsorção do pentano dissolvido no óleo de girassol.

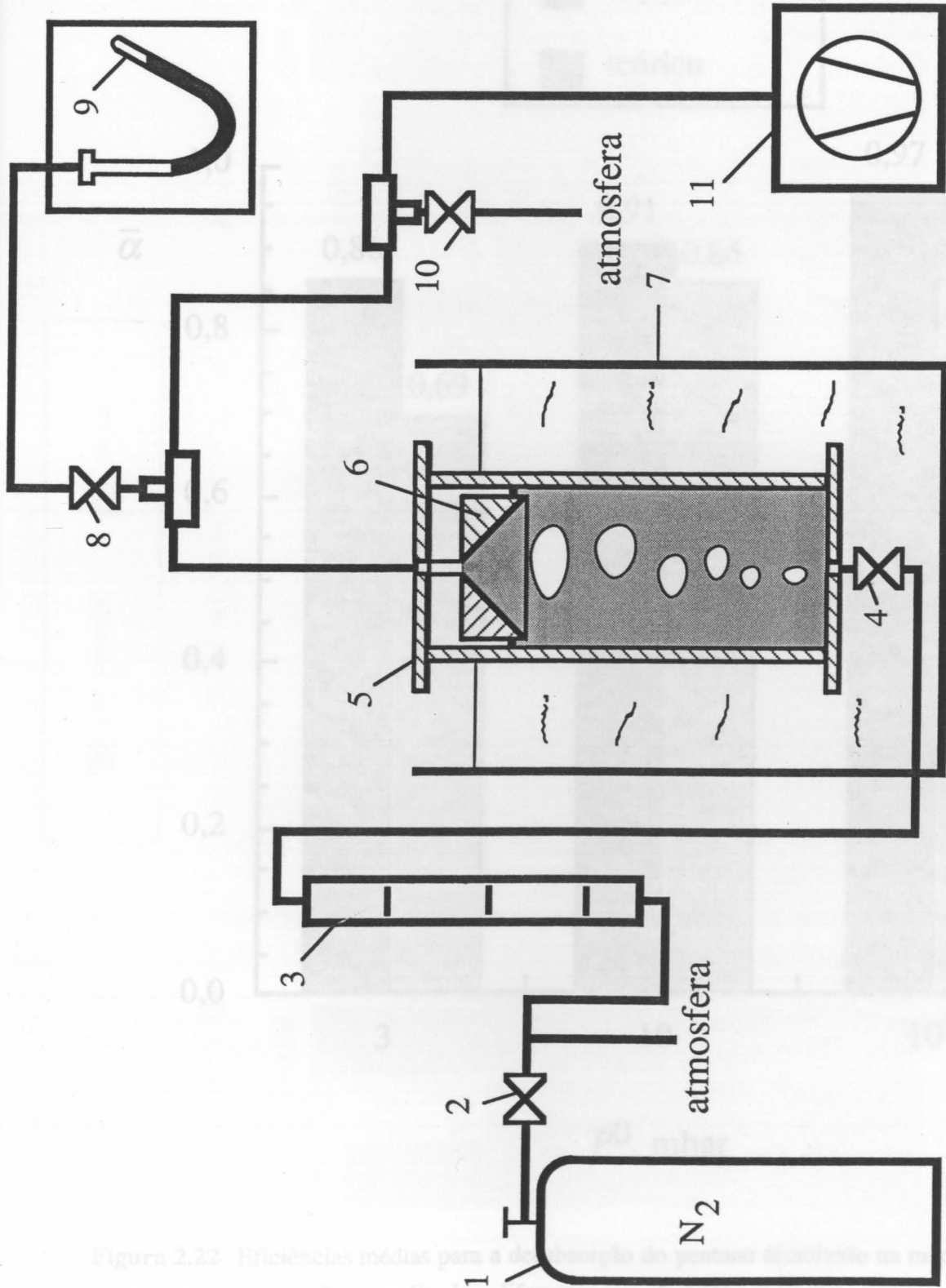


Figura 2.21 Esquema da instalação experimental.

- 1 - garrafa de azoto;
- 2, 8 e 10 - válvulas;
- 3 - medidor de caudal;
- 4 - válvula micrométrica;
- 5 - desabsorvedor;
- 6 - peça cilíndrica com furo tronco-cônico;
- 7 - banho termostático;
- 9 - manômetro de n - butilalato;
- 11 - bomba de vácuo.

Figura 2.22 Eficiências médias para a determinação do número de Reynolds em perfis de velocidade em diferentes pontos, $q_1 = 0,05$ m/s

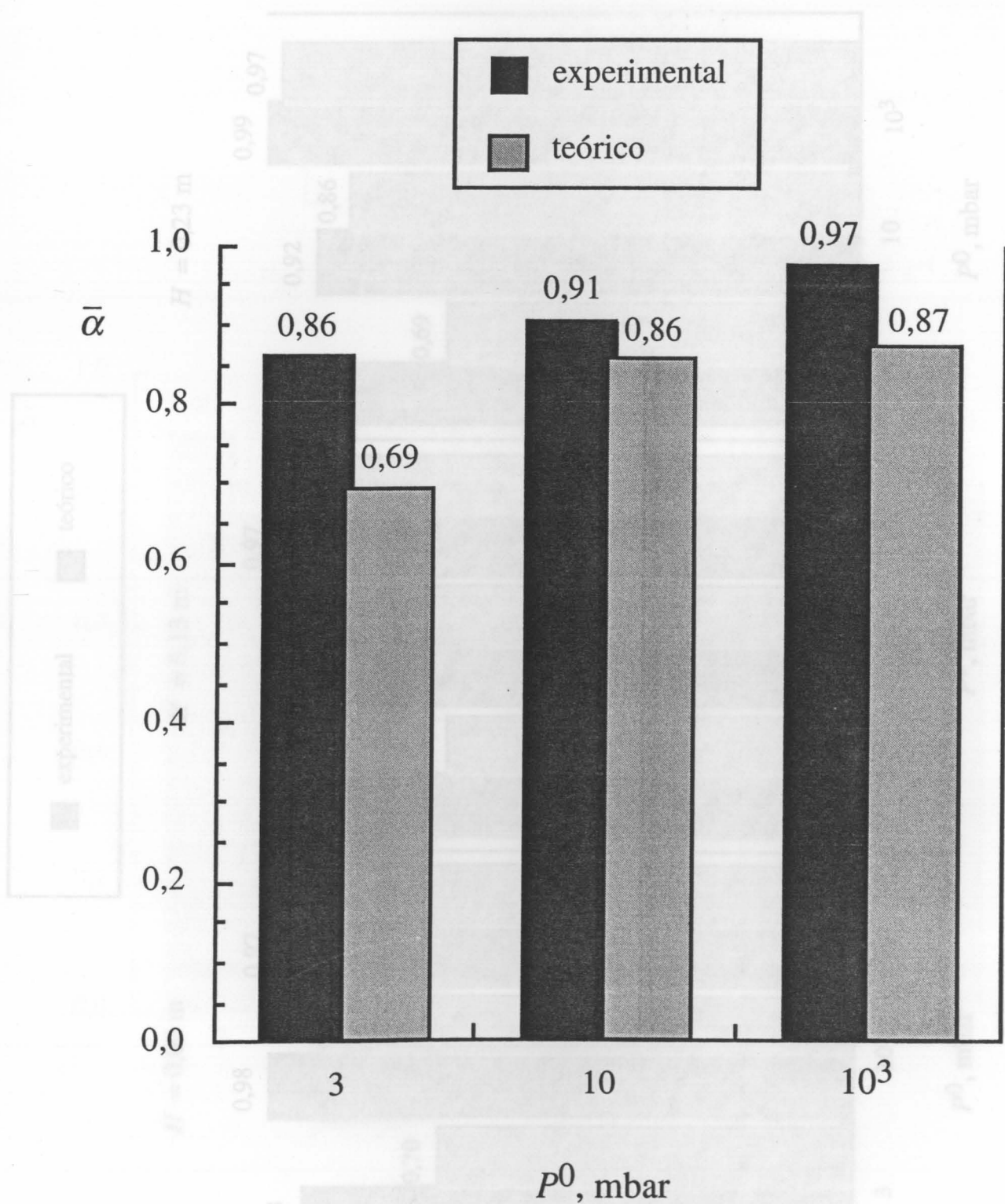


Figura 2.22 Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas, realizada a diferentes pressões. ($H = 0,13$ m)

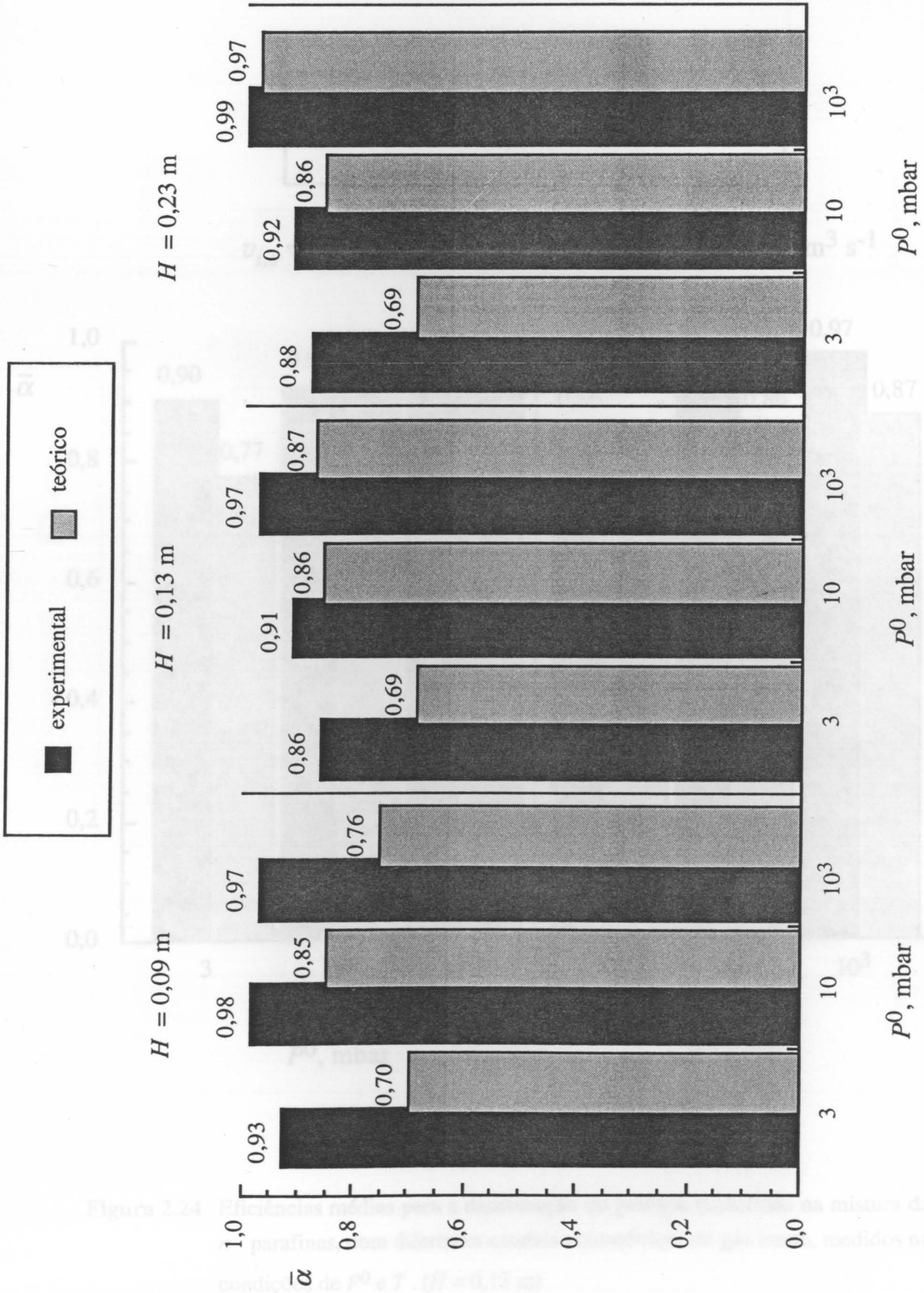


Figura 2.23 Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das *n* - parafinas, com diferentes alturas de líquido.

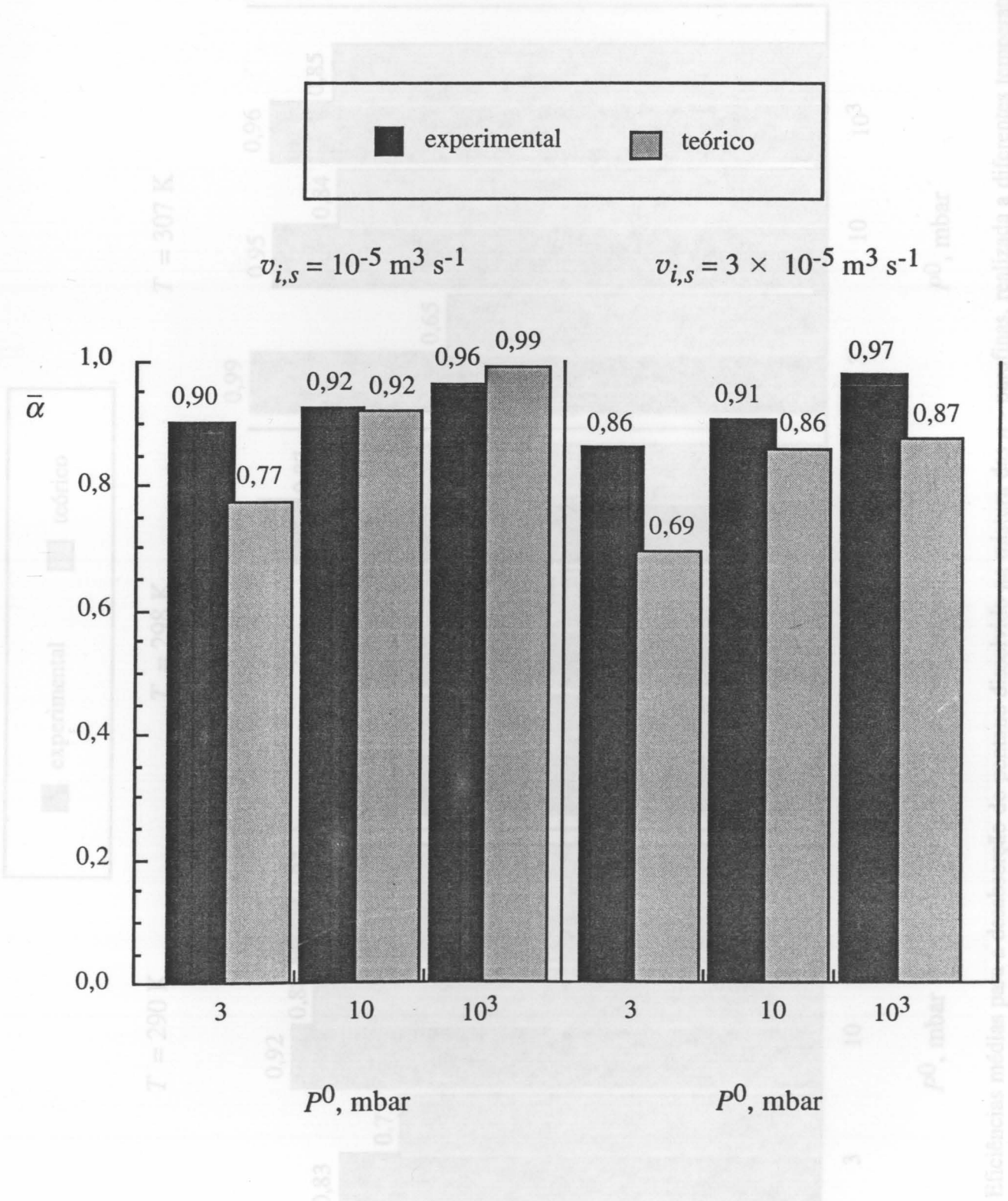


Figura 2.24 Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das *n* - parafinas, com diferentes caudais volumétricos de gás inerte, medidos nas condições de P^0 e T . ($H = 0,13 \text{ m}$)

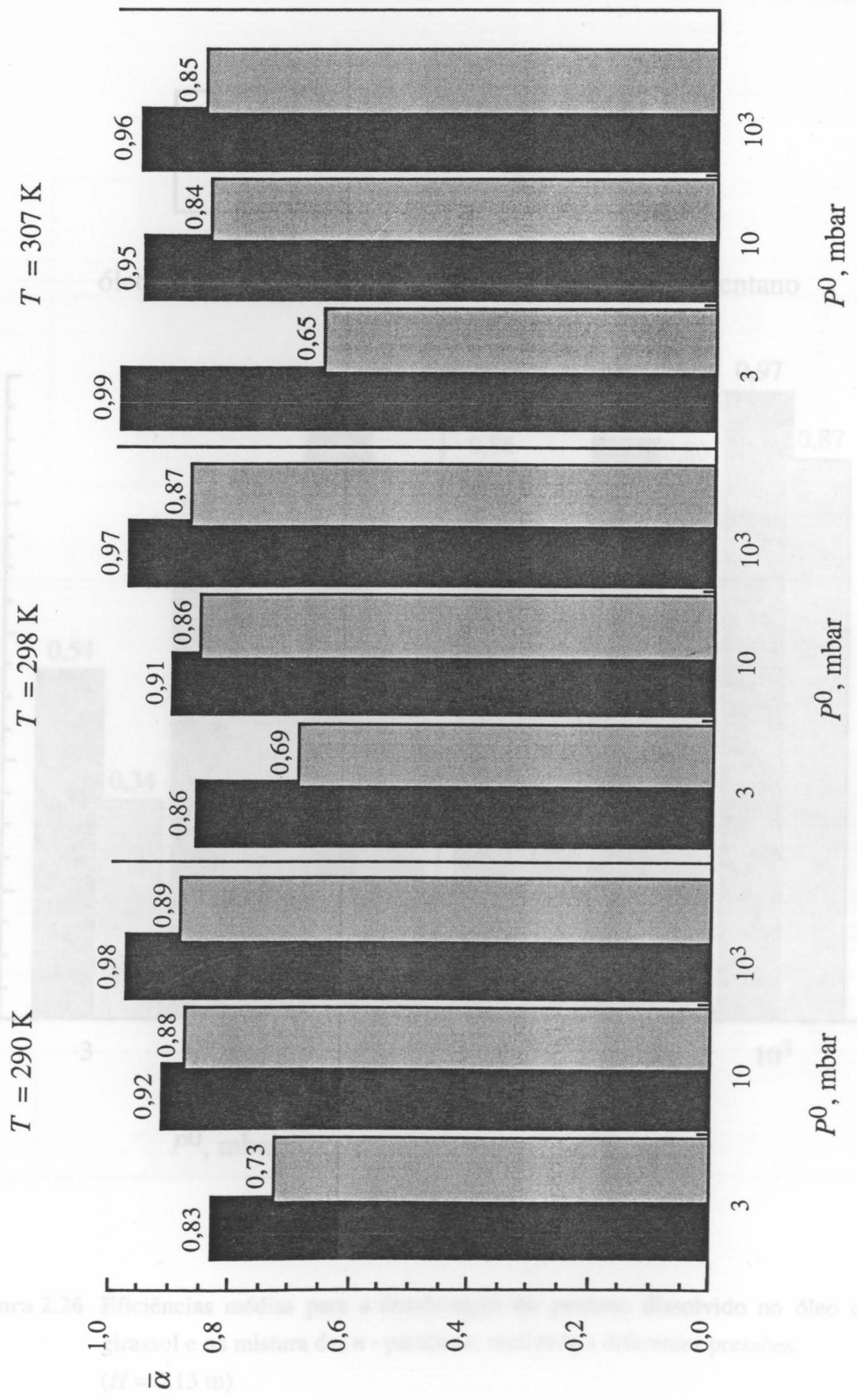
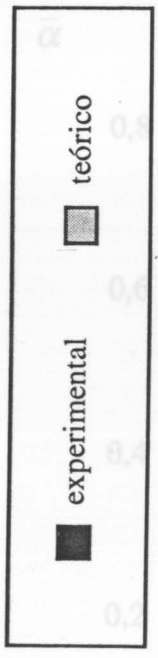


Figura 2.25 Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das *n* - parafinas, realizada a diferentes temperaturas de operação. ($H = 0,13$ m)

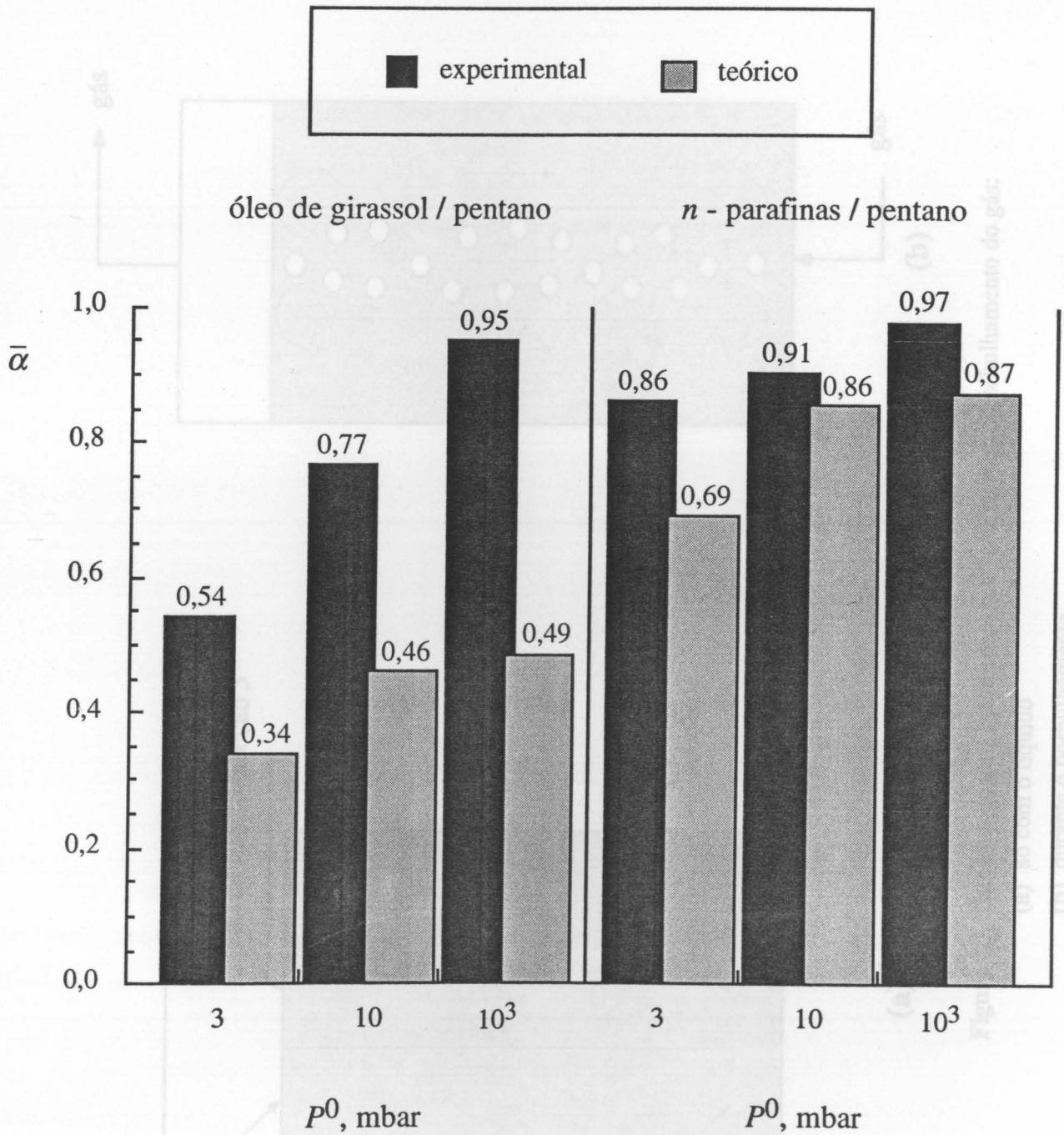


Figura 2.26 Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido no óleo de girassol e na mistura das *n* - parafinas, realizada a diferentes pressões. ($H = 0,13$ m)

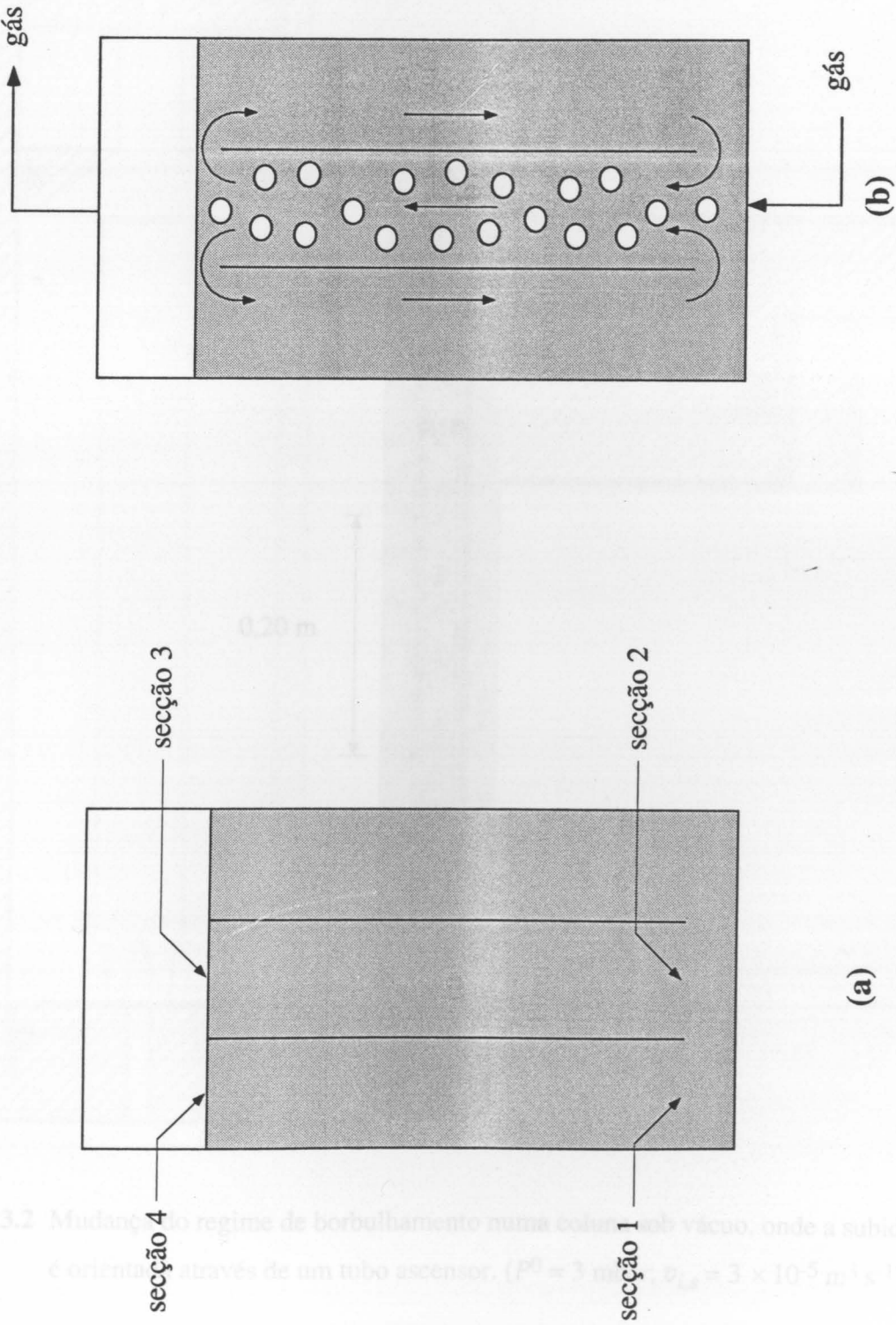


Figura 3.1 Esquema de uma coluna com tubo central para o borbulhamento do gás:

(a) só com o líquido

(b) durante o borbulhamento.

Figura 3.2 Mudança do regime de borbulhamento numa coluna sob vácuo, onde a subida do gás é orientada através de um tubo ascensor. ($P^0 = 3 \text{ mmHg}$, $\rho_{\text{L}} = 3 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$)

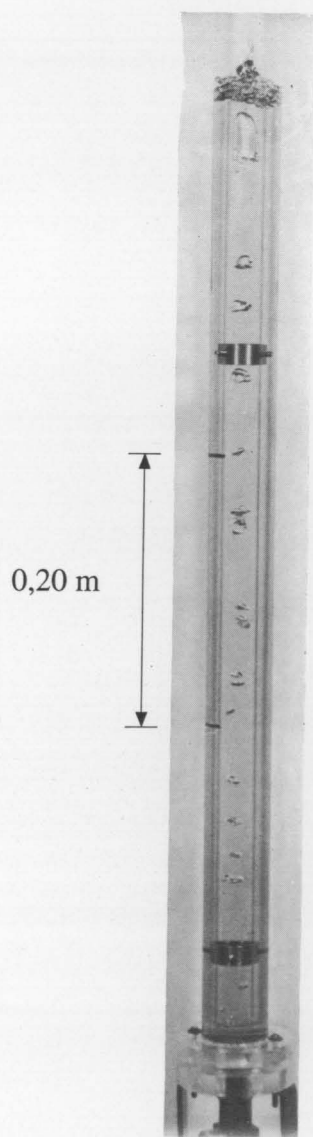


Figura 3.2 Mudança do regime de borbulhamento numa coluna sob vácuo, onde a subida do gás é orientada através de um tubo ascensor. ($P^0 = 3 \text{ mbar}$; $v_{i,s} = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

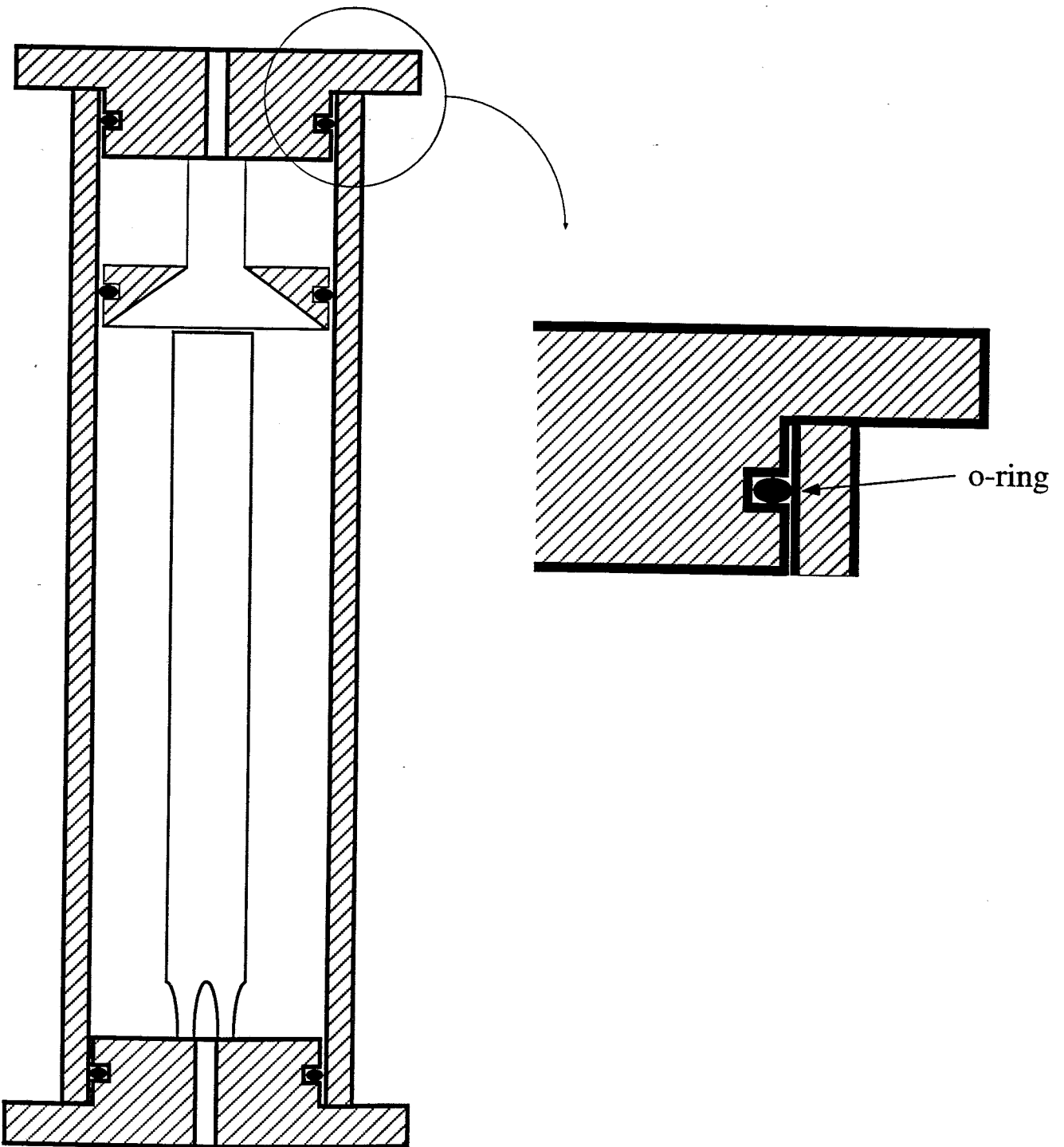
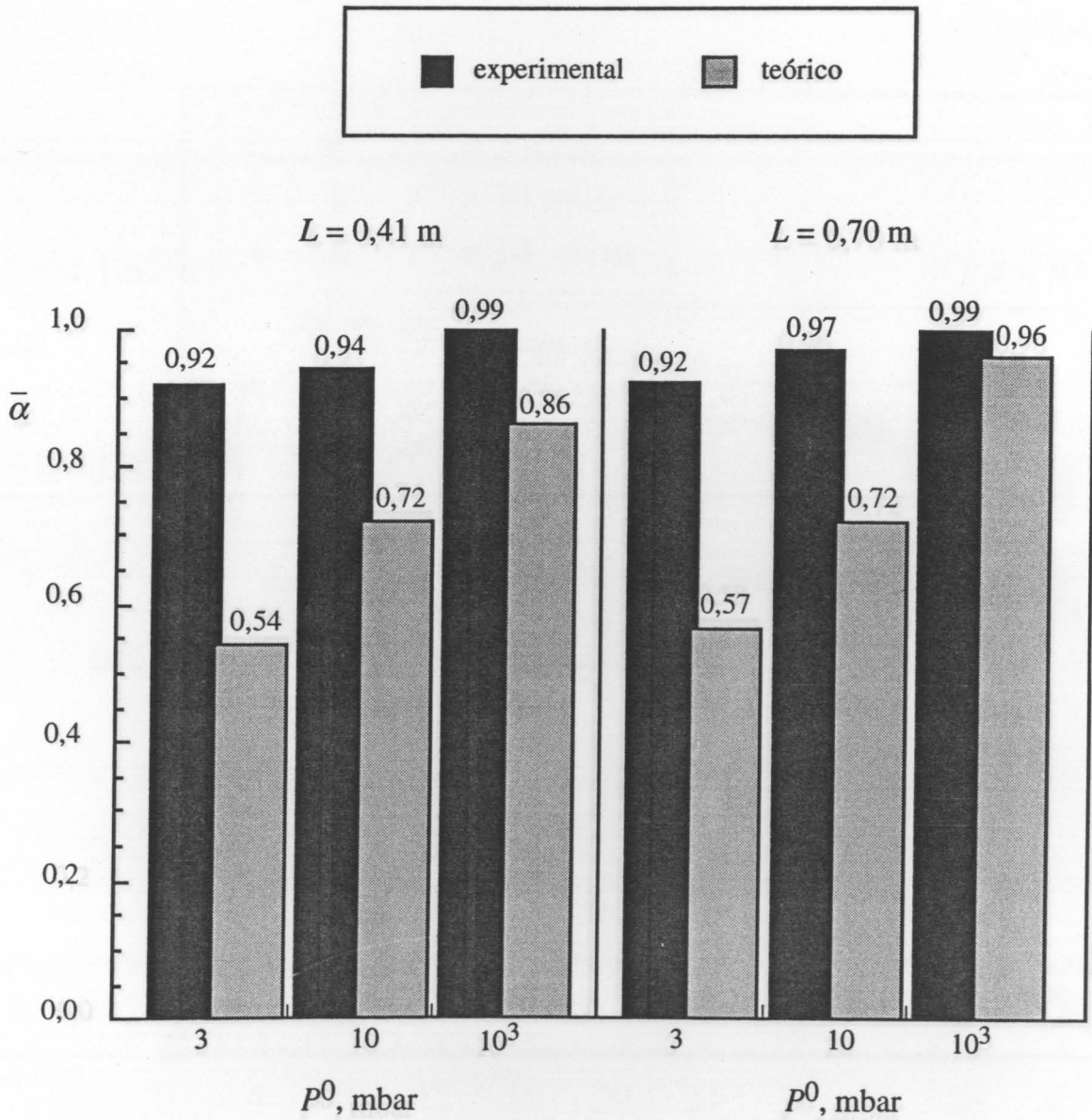
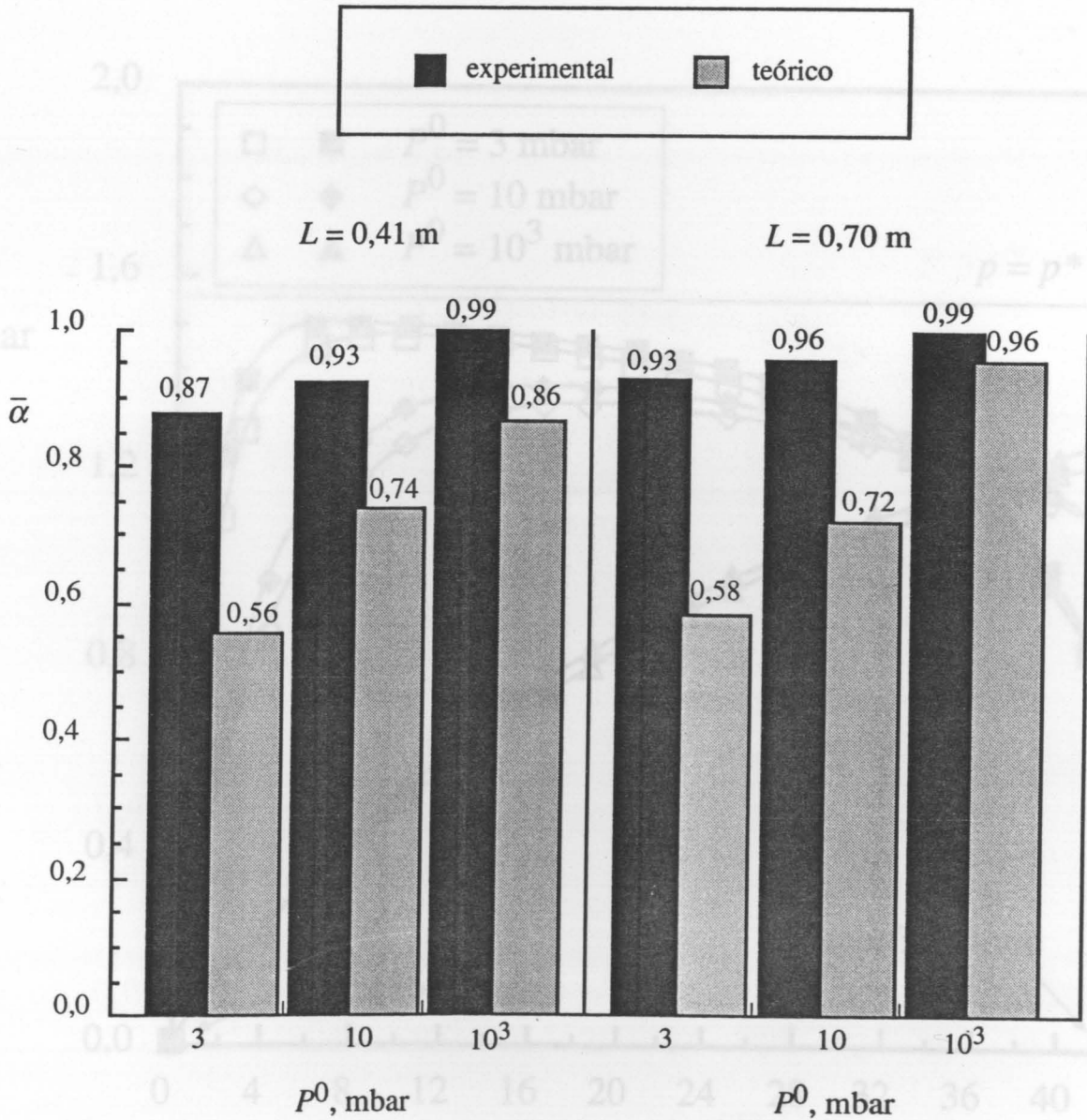


Figura 3.3 Esquema da coluna de desabsorção usada nas experiências, onde se evidencia o tipo de vedação adoptado.



(a) $D_t / D_c = 0,38$

Figura 3.4 (a) Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n - parafinas, realizada em colunas com diferentes configurações e a diferentes pressões.



(b) $D_t / D_c = 0,45$

Figura 3.5 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n -parafinas / pentano

Figura 3.4 (b) Eficiências médias para a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n -parafinas, realizada em colunas com diferentes configurações e a diferentes pressões.

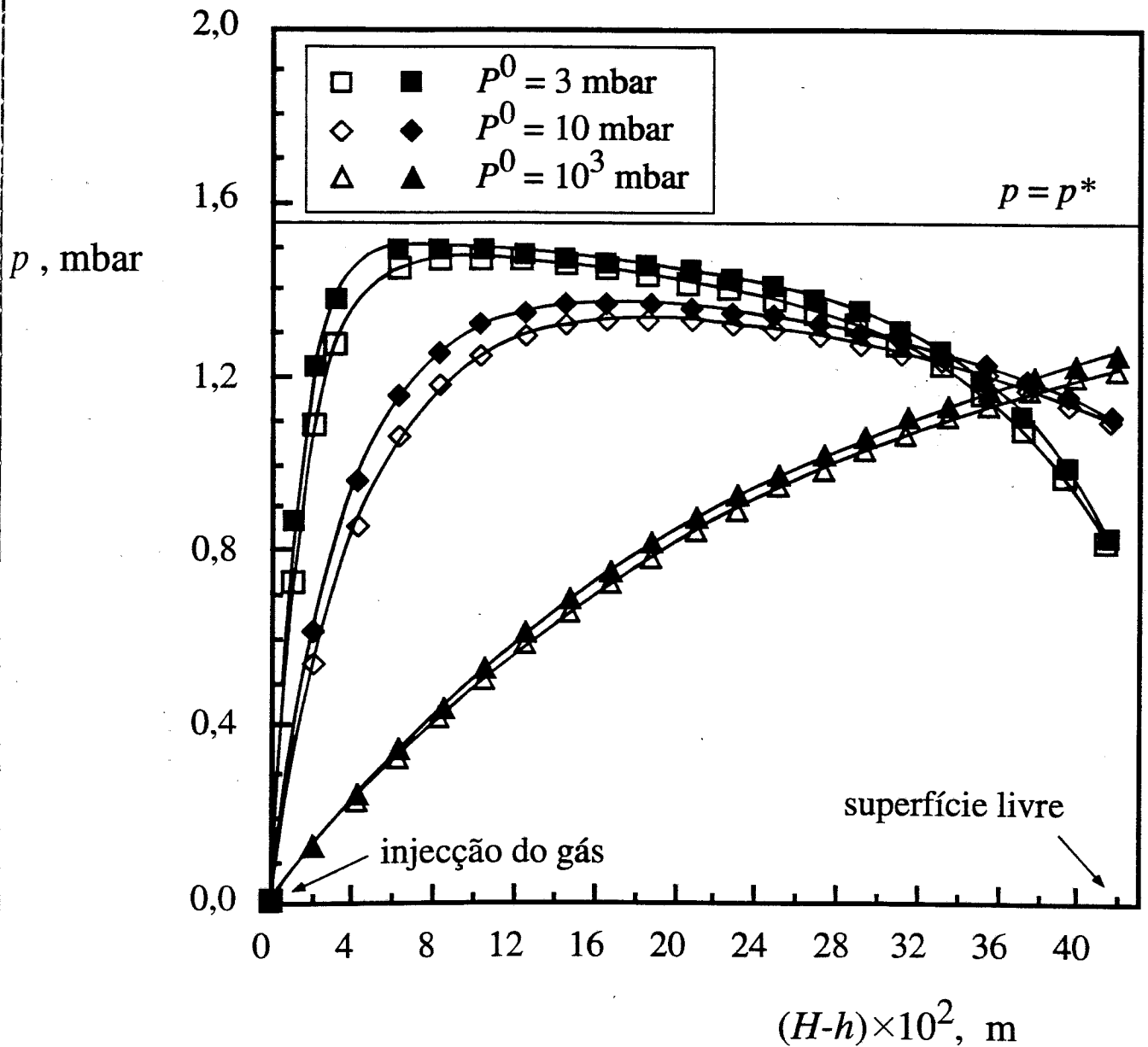


Figura 3.5 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano em colunas com diferentes configurações.

símbolos "vazios" - $D_t / D_c = 0,38$; símbolos "a cheio" - $D_t / D_c = 0,45$

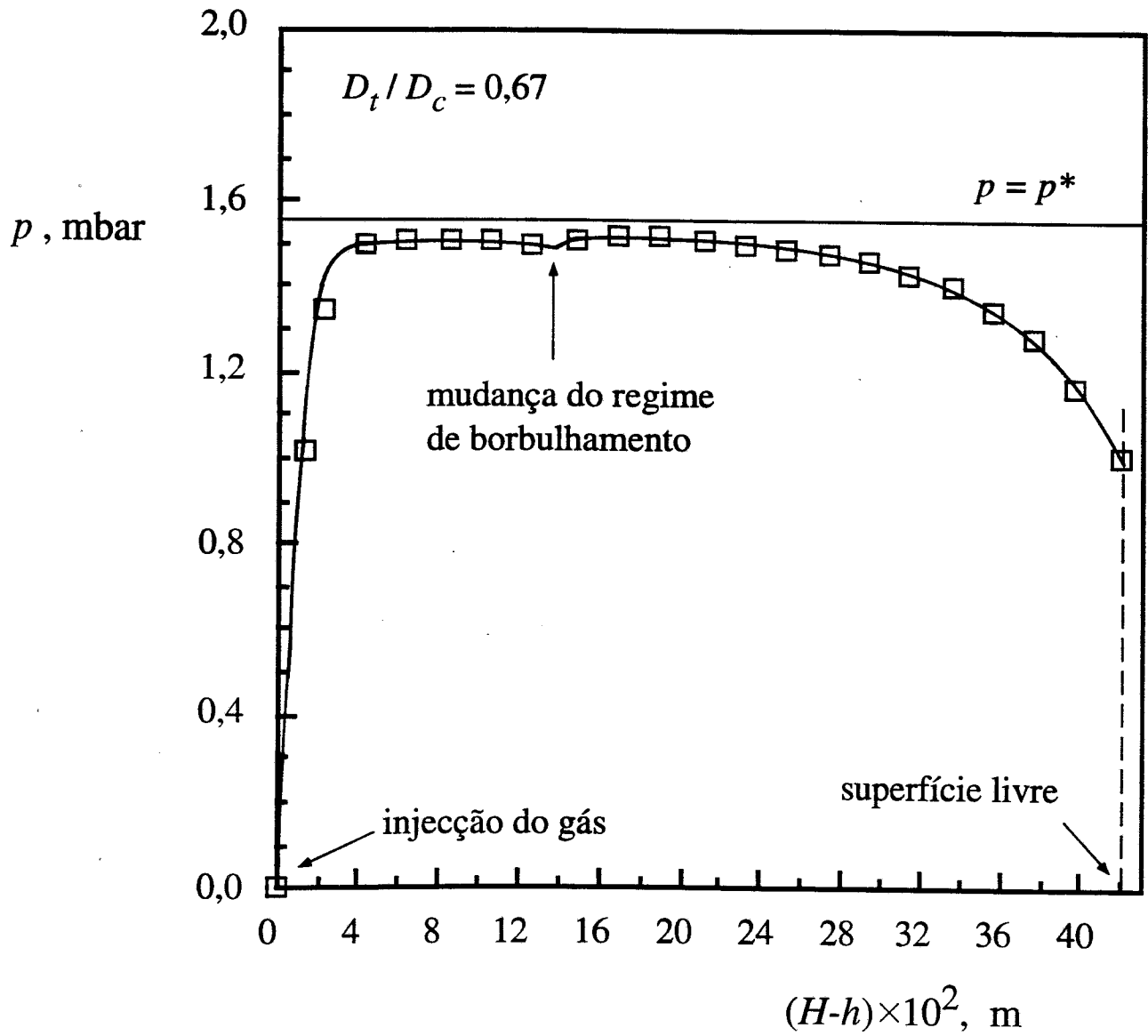


Figura 3.6 Previsão do perfil da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano quando existe mudança de regime de borbulhamento. ($P^0 = 3$ mbar)

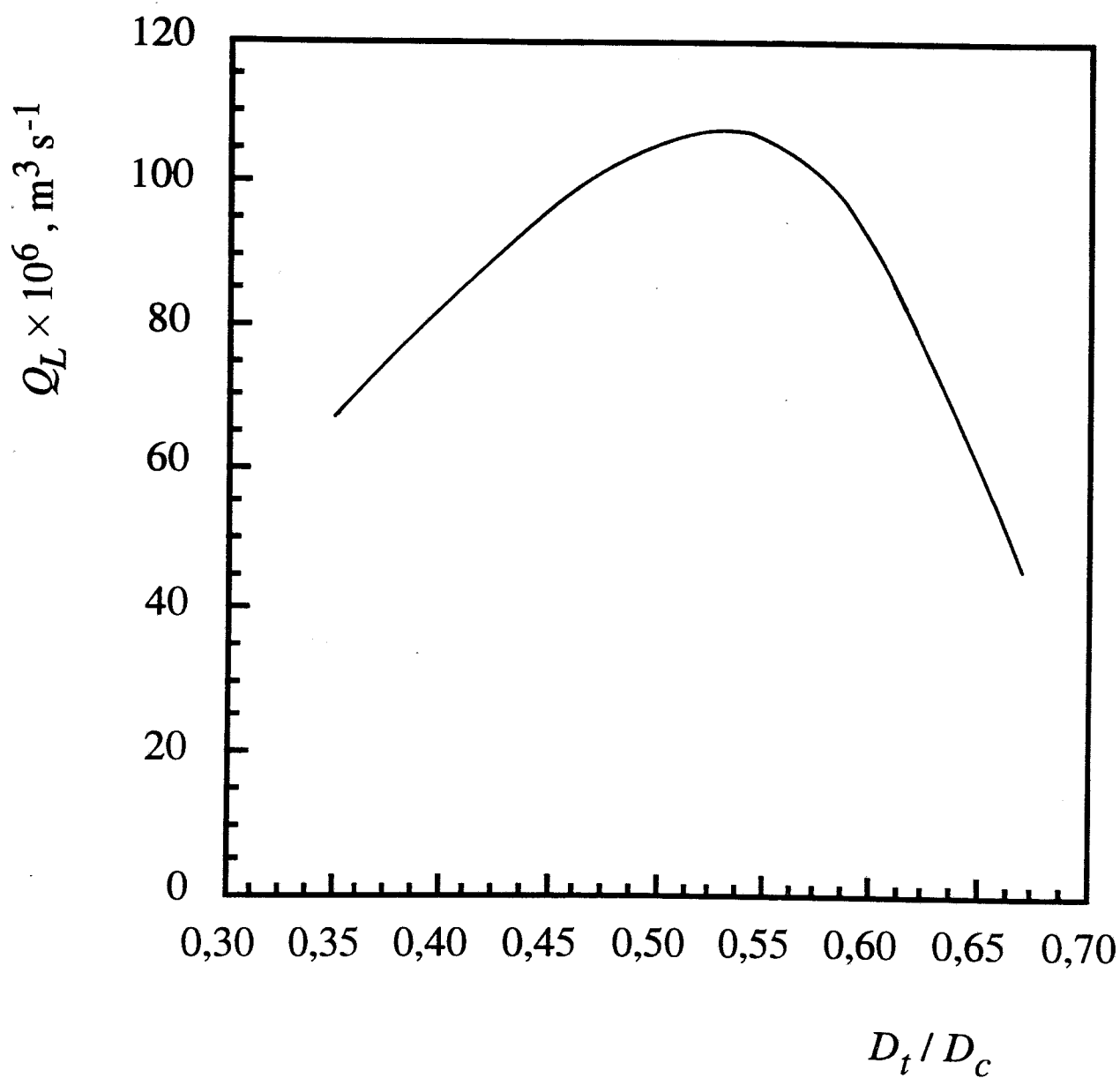


Figura 3.7 Variação de Q_L com a razão D_t / D_c .
($P^0 = 3 \text{ mbar}$; $v_{i,s} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; $L = 0,41 \text{ m}$)

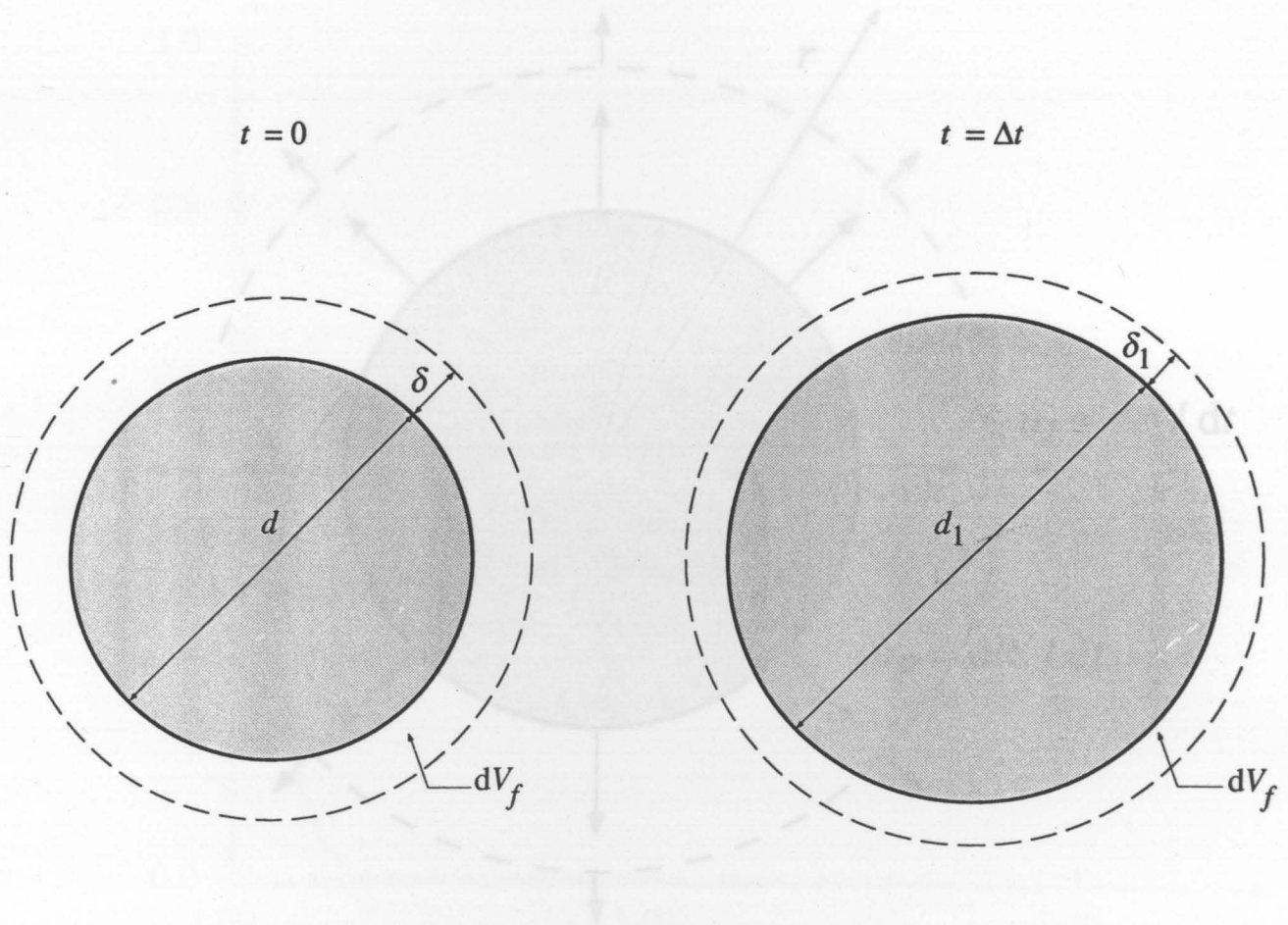


Figura A.1.1 Esquema da deformação da película de líquido adjacente à superfície da bolha esférica em expansão, cuja espessura inicial era $\delta \ll d$.

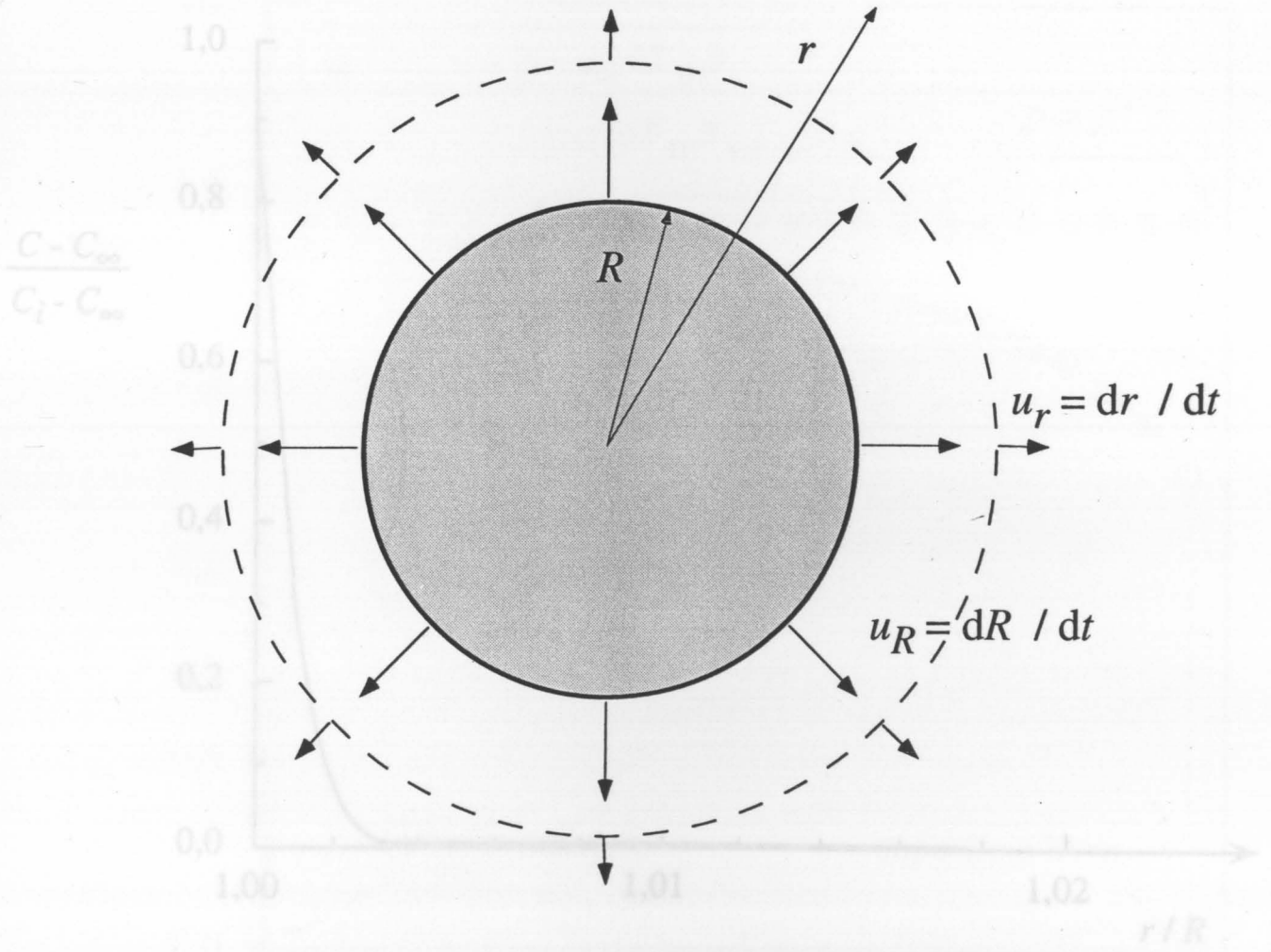


Figura A.1.3 Perfil de concentrações em torno de um bolha esférica com $d = 1,4 \times 10^{-2}$ m, após um período de expansão $t = 0,020$ s.
 $(D_1 = 9,76 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹ para $T = 298$ K)

Figura A.1.2 Expansão da bolha esférica.

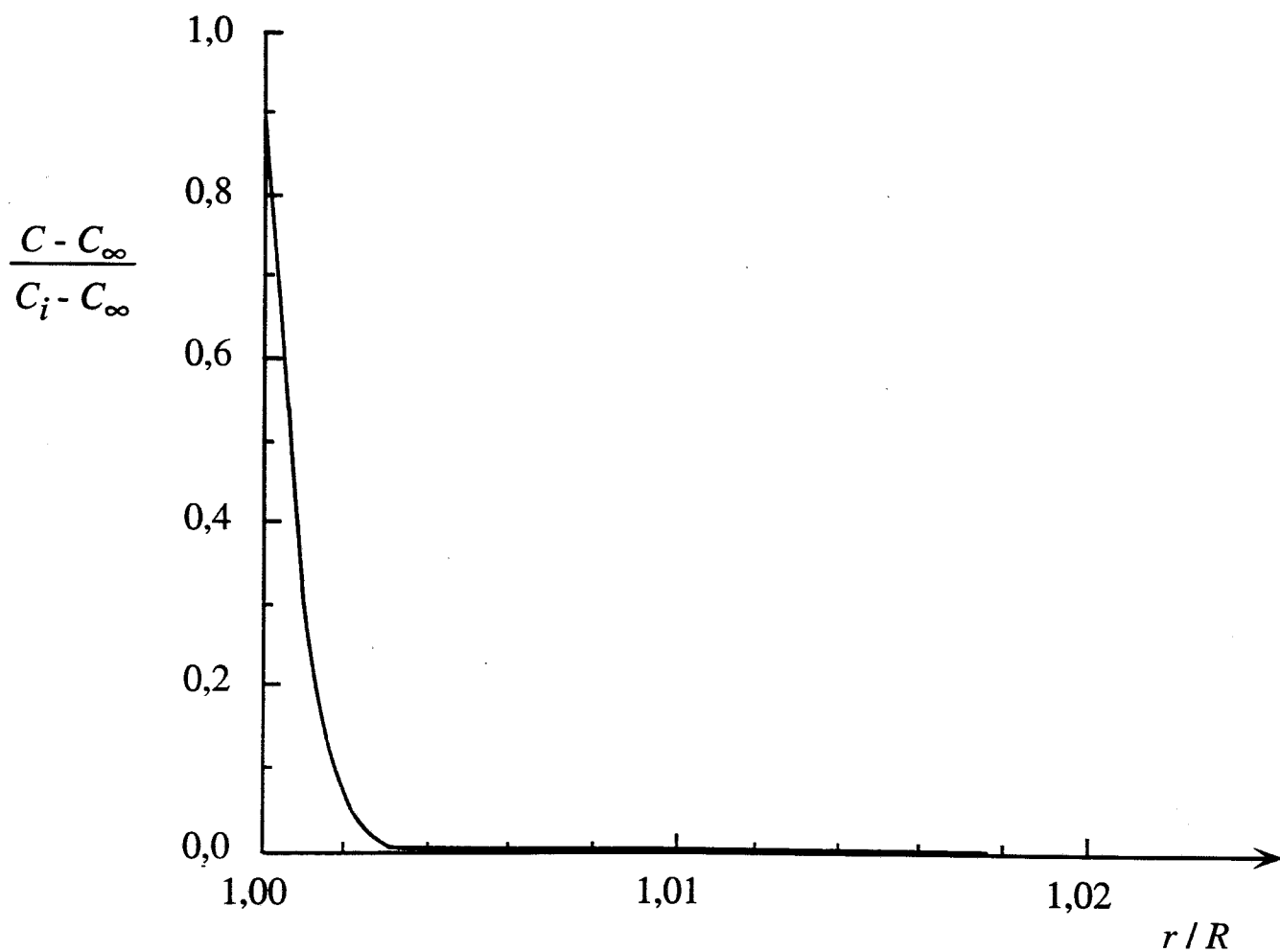


Figura A.1.3 Perfil de concentrações em torno de um bolha esférica com $d = 1,4 \times 10^{-2}$ m, após um período de "imersão" $t_c / 2 = 0,026$ s.

($D_L = 9,76 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹ para $T = 298$ K)

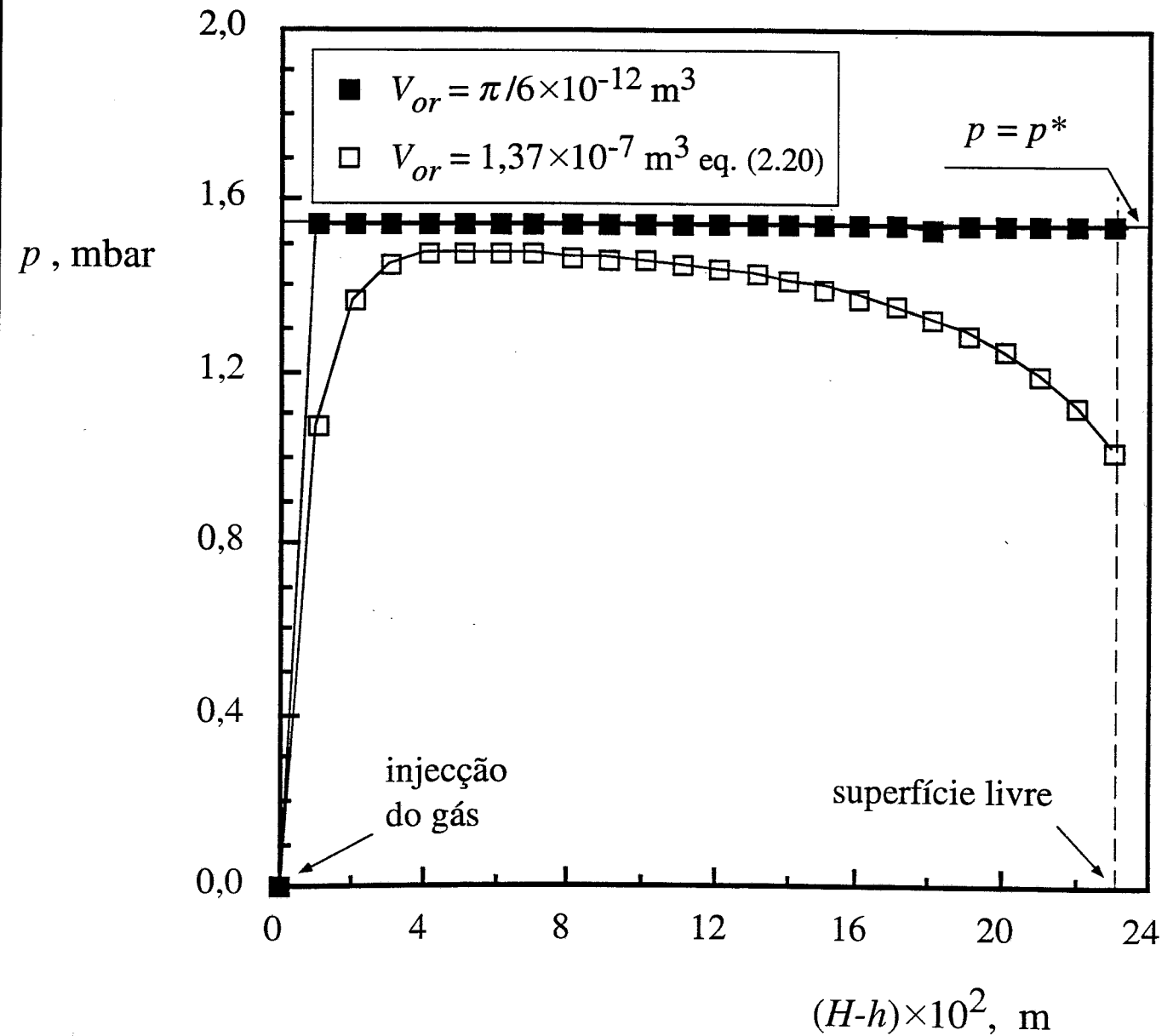


Figura A.2.1 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano, quando $P^0 = 3$ mbar.

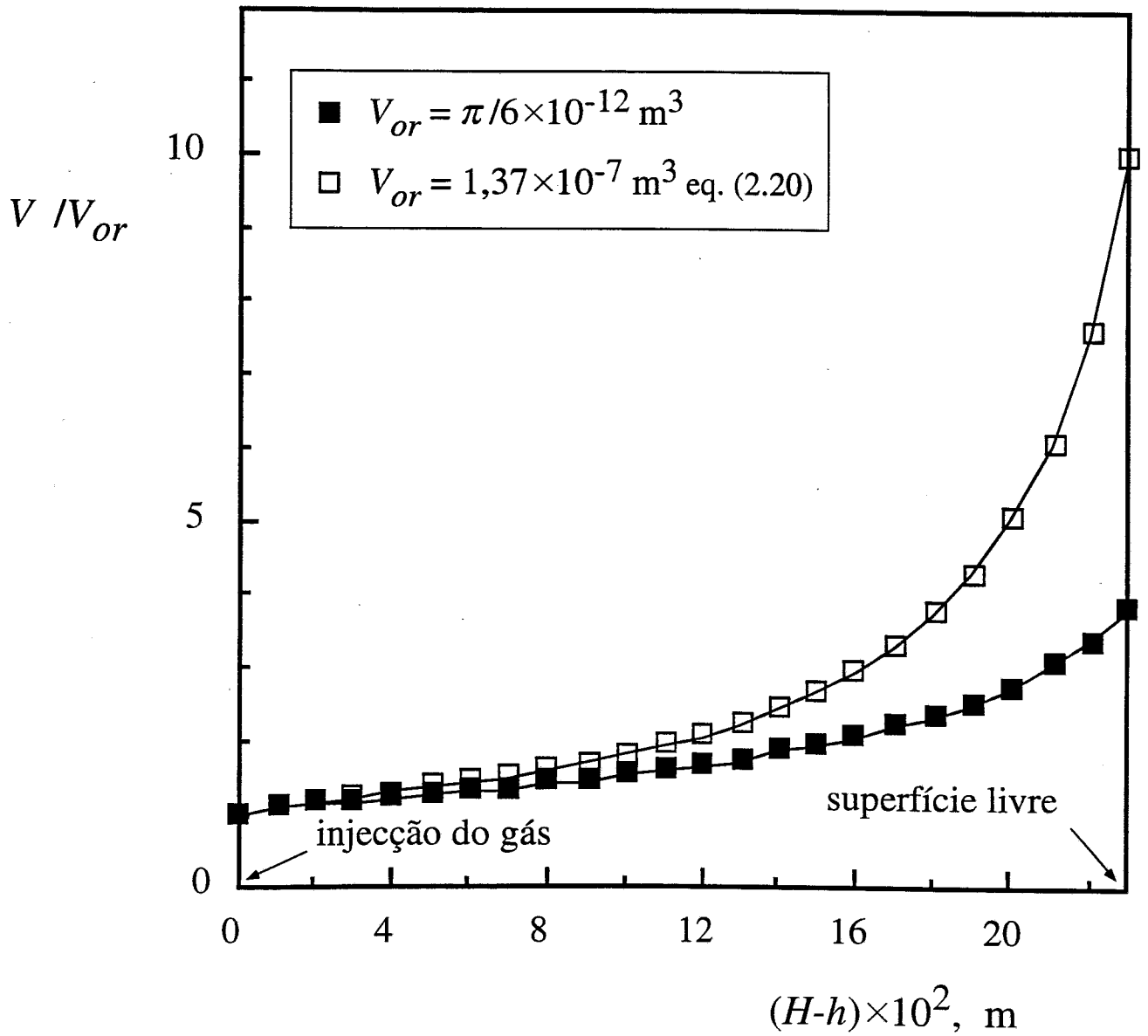


Figura A.2.2 Expansão prevista para as bolhas formadas na base do borbulhador durante a ascensão no líquido, quando sobre a superfície livre do líquido a pressão é de 3 mbar.

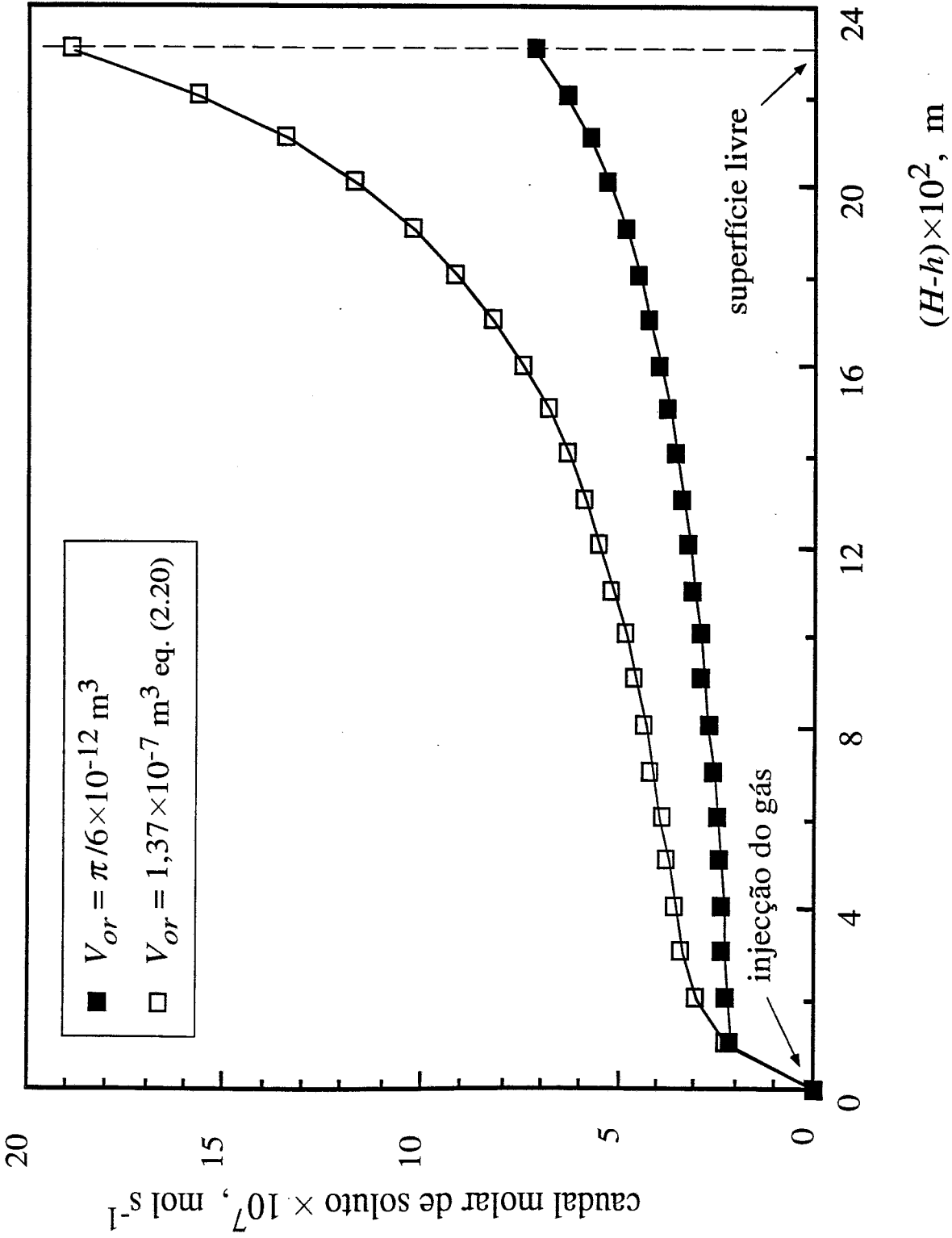


Figura A.2.3 Previsão do caudal molar de soluto na corrente gasosa, para $p^* = 1,55$ mbar, durante a desabsorção do pentano dissolvido na mistura das n -parafinas, realizada a 3 mbar.

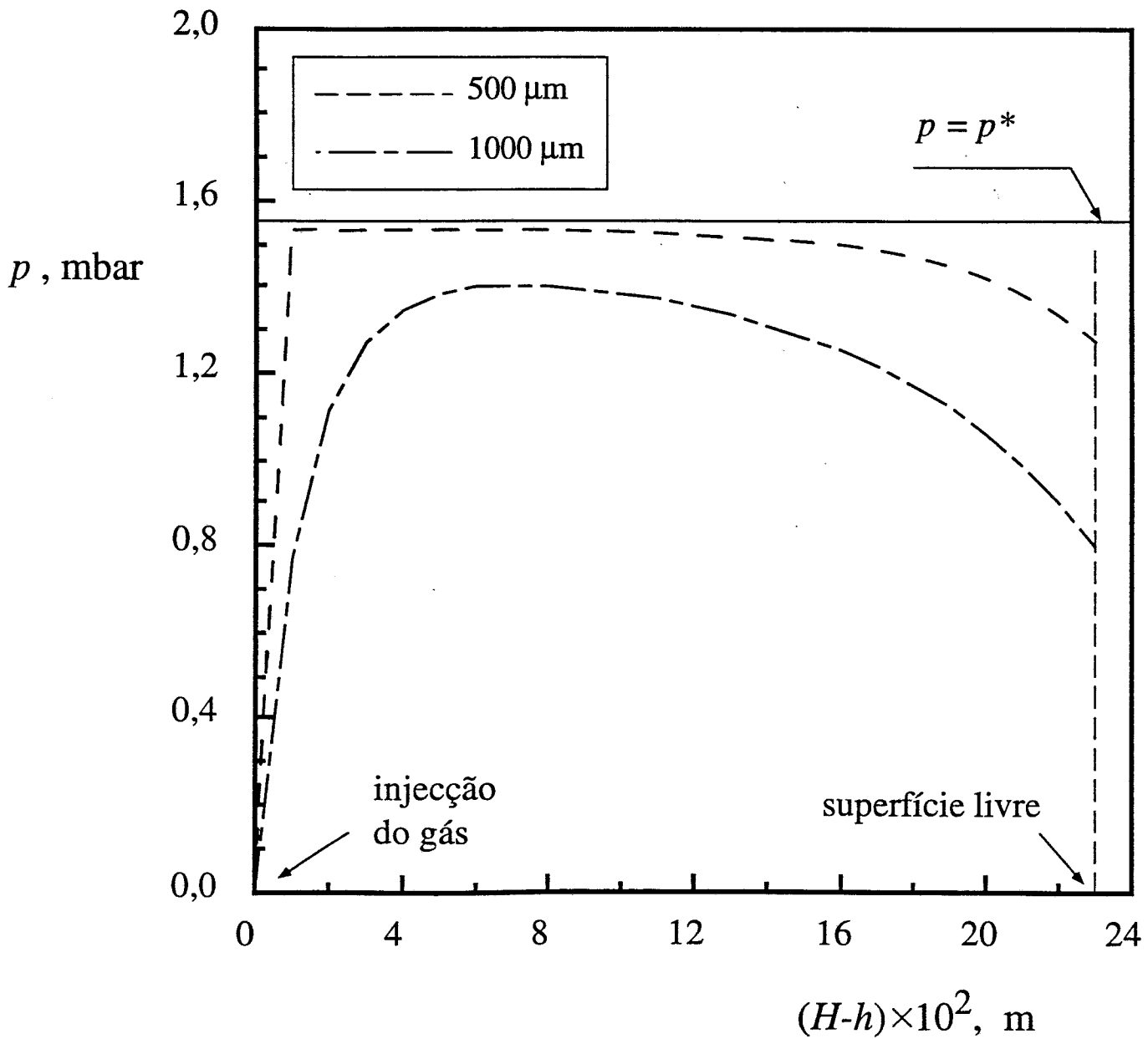


Figura A.2.4 Previsão dos perfis da pressão parcial de soluto para o sistema n - parafinas / pentano correspondentes a diferentes diâmetros de bolhas formadas na base do borbulhador, para $P^0 = 3$ mbar.





FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



000007782

