

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo da influência de partículas sólidas na transferência de massa gás - líquido em reactores multifásicos

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

José Francisco Neves de Faria Costa



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador: Professor Doutor Fernando Alberto Nogueira da Rocha

Julho de 2008

Agradecimentos

Aqui fica um apontamento sentido, necessariamente breve, de gratidão para com algumas pessoas que estimularam e ajudaram a iniciar, desenvolver e acabar este projecto de desenvolvimento.

Ao Senhor Professor Fernando Alberto Nogueira da Rocha pela sua disponibilidade e interesse em me aceitar como aluno, por me ter facilitado as instalações do laboratório, pelo qual é responsável, e também pelas suas inestimáveis contribuições e ensinamentos.

Aos “colegas de laboratório”, e futuros doutorados, Vasanth Kumar, pelas sugestões construtivas no tratamento de resultados e apoio assíduo e Issam Khaddour, pela sua prestabilidade e apoio nas lides da montagem laboratorial. O meu obrigado a ambos pelo seu contributo e boa vontade desinteressada.

Ao Doutor Pedro Miguel Mena pela cedência de informação e esclarecimento de dúvidas.

À solicitude de Vânia Maria Alves Gomes Chibante que disponibilizou algum do material de laboratório.

A todo o pessoal técnico e administrativo do departamento o meu grato reconhecimento.

Resumo

A presente monografia descreve o trabalho realizado pelo aluno no âmbito do projecto PDAA031 e refere-se ao período entre Março e Julho de 2008.

O referido projecto teve como principais objectivos:

- Monitorizar a transferência de massa, em sistema trifásico ar reconstituído - água da torneira - sólido, variando a ordem de grandeza dos diâmetros das partículas sólidas, mas mantendo a sua natureza.
- Estudar o impacto que é causado na transferência de massa, variando a natureza das partículas sólidas.

Foi ainda aferido o impacto na transferência de massa aquando da variação da:

- Velocidade superficial de gás;
- Concentração de sólidos.

Para este estudo recorreu-se ao método dinâmico para obtenção do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido ($k_L a$). O eléctrodo usado para a medição do oxigénio dissolvido foi do tipo polarográfico. As partículas sólidas usadas eram constituídas ou por cloreto de polivinilo (PVC) ou por vidro (oco).

Os resultados obtidos para o $k_L a$, tendo em conta a especificidade do reactor e das condições de operacionalidade foram os seguintes:

- Aumentou com a velocidade superficial de gás, isto é, com o caudal de ar reconstituído, tanto para as micro-partículas de PVC como para as micro-esferas de vidro.
- Geralmente diminuiu com o aumento da concentração de sólidos. A excepção deu-se com o uso de partículas hidrofóbicas muito pequenas em baixa concentração.
- Diminuiu com o aumento do tamanho das partículas (PVC).
- Foi maior, para partículas hidrofóbicas do que para partículas hidrofílicas, quando as mesma tinham aproximadamente as mesmas dimensões e densidades.

Palavras Chave: Coluna de borbulhamento; transferência de massa; $k_L a$; sistema trifásico; partícula hidrofóbica; partícula hidrofílica, sólidos.

Abstract

The present monograph describes the work done by the student during the development of the project PDAA031 and it is referred to the period between March and July of 2008.

The cited project had as main objectives the following:

- Monitoring the mass transfer in the air-water-solid three phase system, changing the solid particle diameter magnitude but maintaining its nature.
- Study the impact that is caused in mass transfer by changing the nature of the solid particles.

It was also checked the impact on mass transfer caused by the changing of:

- Superficial gas velocity;
- Solid concentration.

For this study, the determination of the volumetric gas-liquid mass transfer coefficient ($k_L a$) was done by the use of the dynamic method. The type of electrode used to measure the dissolved oxygen was polarographic. The solid particles used were made by polyvinyl chloride (PVC) or by hollow glass.

The obtained results for the $k_L a$, having in mind the reactor particularity (type, proportions, sparger, etc.) and the operational conditions, were:

- Increased with superficial gas velocity, that is, with the increase of the gas flow rate, as much for the PVC micro-particles as for the hollow glass micro-spheres.
- Generally decreased with the increase of solid concentration. The exception occurred when very small hydrophobic particles were used in very low concentrations.
- Decreased with the increase of the size of the particles (PVC).
- It was bigger for the hydrophobic particles in detriment of the hydrophilic particles, when all of them had about the same size and densities.

Keywords: Bubble column; mass transfer; $k_L a$; three-phase system; hydrophobic particle; hydrophilic particle; solids.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	As colunas de borbulhamento	1
1.1.1	A medição da concentração de oxigénio no leito g-l-s	4
1.2	As partículas sólidas	5
1.2.1	A questão da hidrofília e da hidrofobia	5
1.3	A transferência de massa.....	6
1.3.1	A transferência de massa gás-líquido.....	7
1.3.1.1	O coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido	12
2	Descrição experimental geral	17
2.1	Partículas	17
2.1.1	Caracterização.....	17
2.2	Sistema experimental	17
2.3	Procedimentos operacionais.....	19
2.3.1	Procedimento de caracterização.....	19
2.3.2	Procedimento de calibração do medidor de oxigénio dissolvido	22
2.3.3	Procedimento experimental	23
2.4	Procedimentos de cálculo	26
3	Resultados e discussão.....	29
3.1	O sistema bifásico ar reconstituído - água	29
3.2	Os sistemas trifásicos ar reconstituído - água da torneira - sólido	31
3.2.1	A influência da velocidade superficial do gás.....	31
3.2.2	A influência da concentração das partículas.....	33
3.2.3	A influência do tamanho das partículas.....	36
3.2.4	A influência da hidrofília	38
3.2.5	Algumas correlações.....	41
4	Conclusões	49
5	Avaliação do trabalho realizado.....	51

5.1	Objectivos Realizados	51
5.2	Outros Trabalhos Realizados.....	51
5.3	Limitações e Trabalho Futuro	51
5.4	Apreciação final	52
	Referências	53
	Anexos	55
	Anexo 1 Esquema legendado e fotografia da montagem laboratorial	57
	Anexo 2 Esquema, características e fotografia da coluna de borbulhamento	60
	Anexo 3 Exemplo da forma como a temperatura evolui ao longo de um ensaio para o mesmo caudal	62
	Anexo 4 Exemplo do tipo de informação que é fornecida ao operador após uma calibração rápida do medidor com a câmara Oxical-SL	63
	Anexo 5 Referências listadas por palavras-chave	64

Notação e Glossário

A	área interfacial total gás-líquido	m^2
a	área interfacial específica (baseada no volume de líquido sem sólidos)	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
a_i	parâmetro empírico da correlação de Mena	-
C_G	concentração do componente difusivo no seio do gás, longe da interface	mol m^{-3}
C_G^i	concentração do componente difusivo na interface, do lado do gás	mol m^{-3}
C_L	concentração do componente difusivo no seio do líquido, longe da interface	mol m^{-3}
C_L^i	concentração do componente difusivo na interface, do lado do líquido	mol m^{-3}
C_L^*	concentração de saturação do componente difusivo no líquido que está em equilíbrio com a fase gasosa	mol m^{-3}
C_L^0	concentração do componente difusivo no seio do líquido, longe da interface, no início da contagem do tempo ($t = 0$)	mol m^{-3}
D_{G-L}	difusividade molecular do gás no líquido	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_m	coeficiente de difusão molecular ou difusividade molecular	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_m^{\text{oxigénio / água}}$	difusividade molecular do oxigénio na água	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_m^{\text{oxigénio / ar}}$	difusividade molecular do oxigénio no ar	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_p	diâmetro da partícula	m
f	concentração volumétrica de partículas (V/V)	-
$f()$	função de algo	-
g	constante gravitacional, aceleração da gravidade	$9,8 \text{ m s}^{-2}$
H	constante de Henry	-
J	fluxo molar	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

K_L	coeficiente global de transferência de massa baseado no filme do lado do líquido	m s^{-1}
k	coeficiente de transferência de massa	m s^{-1}
k_G	coeficiente pelicular de transferência de massa do gás	m s^{-1}
k_L	coeficiente pelicular de transferência de massa do líquido	m s^{-1}
$k_L a$	coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido	s^{-1}
m	parâmetro empírico da correlação de Deckwer e colaboradores	-
$m_{partículas}$	massa das partículas	kg
n	parâmetro empírico da correlação de Deckwer e colaboradores	-
Q	caudal molar (do componente difusivo)	mol s^{-1}
R	coeficiente de correlação	-
t	tempo	s
u_G	velocidade superficial de gás	m s^{-1}
V_L	volume de líquido	m^3
$V_{partículas}$	volume das partículas	m^3
V_{total}	volume total (água com partículas)	m^3

Letras gregas

ΔC	variação da concentração	mol m^{-3}
δ	espessura do filme	m
δ_G	espessura do filme do lado do gás	m
δ_L	espessura do filme do lado do líquido	m
μ_L	viscosidade dinâmica do líquido	Pa s
μ_{ef}	“viscosidade” dinâmica efectiva da mistura partícula-fluido	Pa s
$\rho_{partículas}$	massa volúmica (densidade absoluta) das partículas	kg m^{-3}

Índices

<i>G</i>	gás
<i>i</i>	interface
<i>L</i>	líquido
<i>m</i>	molecular
*	saturação

Lista de Siglas

Diam	diâmetro
g-l-s	gás-líquido-sólido
KQE	Kawase-Quicker-Einstein (correlação)
PVC	cloreto de polivinilo

Lista de figuras

Figura 1-1: Distribuidores gasosos estáticos: A) “dip tube”; B) Prato perfurado; C) Anel perfurado; D) Prato poroso (Zehner ; Kraume, 2005).....	2
Figura 1-2: Mapa dos regimes para colunas de borbulhamento, adaptado de (Kantarci, et al., 2005)	3
Figura 1-3: a) Adsorção gás-líquido numa partícula hidrofílica. b) Adsorção gás-líquido numa partícula hidrofóbica. Figura retirada e adaptada de Kluytmans e colaboradores (2001).	6
Figura 1-4: Perfil ilustrativo da concentração do oxigénio dissolvido nas vizinhanças da interface gás-líquido, segundo a Teoria da Película Estagnada, adaptado de (Chisti, 2007). O perfil real, ainda que próximo a este, distingue-se pela sua curvilinearidade próximo da fronteira de fases.	8
Figura 1-5: Comportamento da concentração de oxigénio dissolvido durante a determinação dinâmica do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido.....	13
Figura 2-1: Esquema dimensional do prato perfurado, distribuidor de gás estático.....	18
Figura 3-1: Evolução do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido com a velocidade superficial de gás no sistema bifásico ar reconstituído - água.	29
Figura 3-2: Evolução do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido experimental com: a) concentração de partículas de PVC - 12,3 μm ; b) concentração de partículas de vidro - 10,7 μm , quando se varia a velocidade superficial	32
Figura 3-3: Evolução do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido experimental com a velocidade superficial de gás para: a) PVC - 12,3 μm ; b) PVC - 162,5 μm ; c) PVC - 548,7 μm ; d) vidro - 10,7 μm ; quando se varia a concentração de sólidos.	34
Figura 3-4: Evolução do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido experimental com a velocidade superficial de gás para: a) PVC - 1% (V/V); b) PVC - 3% (V/V); c) PVC - 5% (V/V); d) PVC - 10% (V/V); quando se varia o tamanho das partículas.	37
Figura 3-5: Comparação dos dados experimentais entre o PVC e o vidro, tendo por referência a água.	39
Figura 3-6: Comparação das várias correlações para a água da torneira, PVC e Vidro.	40
Figura 3-7: Comparação dos dados experimentais com os valores previstos pela correlação KQE para o sistema trifásico ar reconstituído - água da torneira - PVC.	43

Figura 3-8: Comparação dos dados experimentais com os valores previstos pela correlação KQE para o sistema trifásico ar reconstituído - água da torneira - vidro.....	44
Figura 3-9: Comparação dos dados experimentais com os valores previstos pela correlação Mena para o sistema trifásico ar reconstituído - água da torneira - PVC.....	45
Figura 3-10: Comparação dos dados experimentais com os valores previstos pela correlação Mena para o sistema trifásico ar reconstituído - água da torneira - vidro.	46
Figura A1- 1: Diagrama da montagem laboratorial.....	57
Figura A1- 2: Fotografia digital da montagem laboratorial aquando do arranque de uma experiência, na fase da desoxigenação da mistura água da torneira - PVC 5% (V/V); tamanho das partículas de PVC 162,5 μm	59
Figura A2- 1: Figura da coluna de borbulhamento.	60
Figura A2- 2: Fotografia digital da coluna de borbulhamento aquando do arranque de uma experiência, na fase da desoxigenação da mistura água da torneira - PVC 5% (V/V); tamanho das partículas de PVC 162,5 μm	61
Figura A3- 1: Evolução da temperatura com o tempo ao longo de um ensaio com partículas de 548,7 μm , a 5% (V/V), caudal a 10 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ e velocidade superficial de gás a $1,8 \times 10^{-3} \text{m s}^{-1}$	62
Figura A3- 2: Evolução da temperatura com o tempo ao longo de um ensaio com partículas de 12,3 μm , a 5% (V/V), caudal a 20 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ e velocidade superficial de gás a $3,6 \times 10^{-3} \text{m s}^{-1}$.62	

Lista de Tabelas

<i>Tabela A2- 1:</i> Tabela informativa das características da coluna de borbulhamento.	60
--	----

1 Introdução

Devido à elevada aplicabilidade nos vários campos da química industrial (tais como petroquímica, bioquímica e ambiente) o estudo dos sistemas trifásicos gás-líquido-sólido tem vindo a ganhar crescente importância. Em sistemas multifásicos, mais concretamente naqueles que se encontram em colunas de borbulhamento, a transferência de massa gás-líquido é o passo determinante no processo global de transferência de massa entre fases. Daí que a quantificação e entendimento deste passo seja fulcral para o projecto de reactores multifásicos. A existência da fase sólida pode condicionar significativamente, para bem ou para mal, a mistura gás-líquido e desta forma afectar a transferência de massa no sistema. Posto isto, é evidente que as diferentes características das partículas sólidas, tal como o tamanho, concentração e características superficiais, irão implicar diferentes taxas de transferência de massa. Da investigação publicada reina alguma incoerência, mostrando de certa maneira a falta de completo entendimento dos fenómenos e das suas inter-relações.

Da necessidade e vontade de se compreender estes fenómenos e seus respectivos efeitos surge esta investigação.

1.1 As colunas de borbulhamento

São equipamentos em que um gás, ou uma mistura de gases, distribuído sob a forma de bolhas, entra em contacto com uma solução líquida. Têm o propósito de promover o contacto entre fases, quer seja para meramente agitar, quer seja para provocar a transferência de massa entre fases e agitando, como é o caso da absorção e da sua oposta dessorção/extracção. Estas estruturas podem ser projectadas com diversas modificações, dependendo dos fins a que se destinam (Zehner ; Kraume, 2005).

A distribuição gasosa é feita de modo a que pequenas bolhas sejam uniformemente distribuídas de modo a maximizar a transferência de massa. É o distribuidor de gás que através dos seus buracos/poros “gera” as bolhas gasosas. O distribuidor pode ser de dois tipos: estático (Figura 1-1) ou, em alternativa, dinâmico, podendo dentro destes tipos existirem diversas formas configuracionais. Nos distribuidores gasosos do tipo estático a formação de bolhas ocorre sem o fornecimento adicional de energia do exterior. No caso dos distribuidores do tipo dinâmico é usada a energia do jacto líquido para dispersar o gás. A forma configuracional mais comum entre os distribuidores de gás, para colunas de borbulhamento, é o “prato perfurado”, cujos diâmetros dos orifícios variam geralmente entre

0,5 a 3 mm. Estes orifícios são distribuídos por vértices de triângulos equiláteros, distanciados entre 15 a 20 mm (Jamialahmadi, et al., 2001).

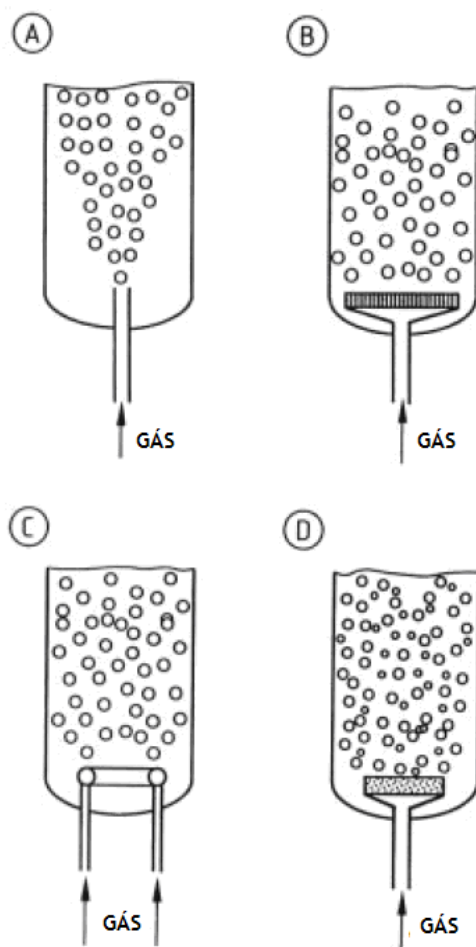


Figura 1-1: Distribuidores gasosos estáticos: A) “dip tube”; B) Prato perfurado; C) Anel perfurado; D) Prato poroso (Zehner ; Kraume, 2005).

Os regimes de escoamento normalmente encontrados são de três tipos: homogêneo, heterogêneo e “slug” (Figura 1-2) Para além destes existe um outro, mais raro, denominado “foaming regime” (Kantarci, et al., 2005).

No regime homogêneo em que a distribuição do tamanho de bolhas é estreita, as bolhas são uniformemente distribuídas na base da coluna, isto é, a um baixo caudal, formam-se e separam-se numa sucessão rápida na ponta das perfurações, emergindo num percurso, mais ou menos, helicoidal sem significativas colisões ou coalescência (Jamialahmadi, et al., 2001).

No regime heterogêneo as bolhas já não são uniformemente distribuídas; a velocidade é maior e vão-se formando bolhas de maiores dimensões, quer na ponta dos orifícios, quer ao

longo da coluna (por coalescência), resultado da aglomeração de bolhas, que sobem a “altas” velocidades. O mecanismo de formação de bolhas já não é igual àquele que se verificava a velocidades inferiores. Neste caso, as bolhas formadas na ponta dos orifícios “esbarram” com as suas predecessoras, podendo ou não posteriormente separarem-se (Jamialahmadi, et al., 2001). É frequente encontrar colunas industriais de grande diâmetro a operar neste regime, ainda que o “coeficiente de transferência de massa gás-líquido” seja menor, neste caso, se comparado com o do regime homogéneo (Kantarci, et al., 2005). Este regime é por alguns denominado regime de coalescência (Kantarci, et al., 2005).

O regime “slug” pode ocorrer no caso de colunas de pequeno diâmetro a operar com altos caudais gasosos, em que as bolhas, ou conjunto de bolhas, sobem a “grande” velocidade. O resultado causado também pela tensão de corte da parede, resulta neste perfil característico (Zehner ; Kraume, 2005).

Apesar de de todas estas informações generalistas uma ressalva enfática deve ser tida em conta: a distribuição do tamanho das bolhas ao longo da coluna não depende somente da velocidade superficial do gás, ainda que este seja o factor preponderante (Anderson ; Quinn, 1970, Wang, et al., 2007) e do diâmetro da coluna. Depende também da presença de agentes tensioactivos, das propriedades do líquido (ex. a viscosidade) e do tipo e forma do distribuidor de gás (Anderson ; Quinn, 1970). Atendendo a estas circunstâncias é evidente que os limites da zona de transição visíveis na Figura 1-2 não são rigorosos.

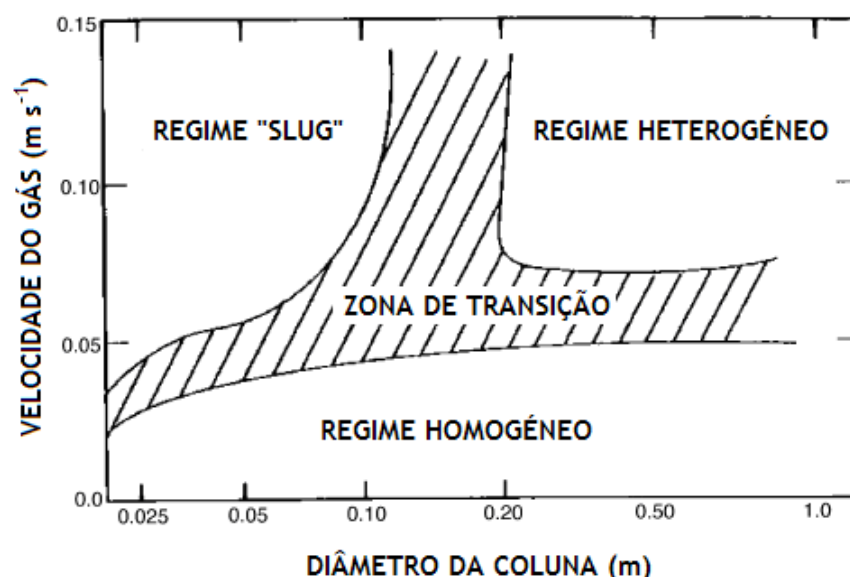


Figura 1-2: Mapa dos regimes para colunas de borbulhamento, adaptado de (Kantarci, et al., 2005).

As principais vantagens no uso destas estruturas, e tendo por base o caso em estudo, são:

- Construção simples com custos relativamente baixos;
- Manutenção relativamente reduzida, devido à ausência de partes móveis, mas também depende do tipo de dispersor e do tamanho das partículas sólidas envolvidas;
- Áreas interfaciais elevadas, possibilitando coeficientes de transferência de massa globais elevados;
- Operacionalidade com sólidos sem os problemas de corrosão;
- Bom controlo da temperatura;
- Possibilidade de reacções lentas devido a altos tempos de residência do líquido;
- Problemas de vedagem de fácil solução (se os houver);
- Boas taxas de transferência de calor por unidade de volume de reactor.

Podem ser ainda elencadas as seguintes desvantagens:

- Possibilidade de quedas de pressão gasosas;
- Hipótese de oclusão total ou parcial das perfurações devido ao tamanho das partículas, com a evidente perda de transferência de massa;
- Eventualidade da ocorrência de fenómenos de *backmixing* (escoamento não ideal), muito notório junto à parede do reactor, para ambas as fases;
- Ocorrência de fenómenos de coalescência com a consequente diminuição de área interfacial gás-líquido.

A aplicabilidade destas estruturas não se restringe somente à indústria química, podendo também ser empregue na indústria bioquímica, na indústria ambiental e na indústria alimentar (piscicultura).

A coluna de borbulhamento é um tipo, de entre vários, de reactor multifásico.

1.1.1 A medição da concentração de oxigénio no leito g-l-s

Existem várias tipos de eléctrodos/sondas para se fazer a aquisição da concentração de oxigénio no leito g-l-s (Mena, 2005). De todos, os mais comuns são os eléctrodos polarográficos. Neles ocorre uma reacção redox em que a corrente é usada como medida da fugacidade do oxigénio, que vai sendo reduzido. Os valores vão sendo enviados para o

medidor. Por forma a que a dinâmica do eléctrodo não afecte a aquisição de dados deve existir suficiente agitação à volta da membrana (Mena, 2005).

1.2 As partículas sólidas

Vários estudos têm sido feitos com o intuito de estudar o efeito de partículas sólidas, sejam elas inertes (entenda-se não absorventes) ou não, na transferência de massa de oxigénio em sistemas gás-líquido-sólido (g-l-s), mas um mecanismo simples que descreva todos os casos, não existe (Littlejohns ; Daugulis, 2007). Contudo, face às investigações, recursos e conhecimentos científicos até à actualidade o que ficou claro é que esse efeito, ou efeitos, vão depender não só das propriedades das partículas, mas também do reactor, da agitação e das condições operatórias (Littlejohns ; Daugulis, 2007). As propriedades das partículas que são estudadas são (Littlejohns ; Daugulis, 2007):

- a difusividade do oxigénio nessas partículas;
- a densidade das partículas;
- o tamanho das partículas;
- a concentração das partículas;
- a hidrofobia.

1.2.1 A questão da hidrofília e da hidrofobia

Por partículas hidrofílicas entende-se, qualitativamente, aquelas que têm afinidade com a água. Quantitativamente, podem ser definidas como aquelas em que o ângulo de contacto (θ)¹ entre o líquido (água) e sólido é zero, com molhagem total, ou tão próximo de zero, com molhagem parcial, em que o líquido espalha-se facilmente pelo sólido (Adamson ; Gast, 1997, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, 2002). Em prol do rigor, alguns autores (Welty, et al., 2008) vão mais longe e indicam que, para sólidos hidrofílicos, o ângulo de contacto que lhes é associado é inferior a 90°.

¹ O ângulo de contacto é aquele (medido no líquido) que é formado entre as interfaces líquido/vapor e líquido/sólido e cujo ponto de contacto é trifásico (sólido-líquido-vapor) (*Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, 2002). A gota deve ser perfeitamente simétrica de modo a que o ângulo de contacto medido à esquerda, seja igual ao da direita. Se não, deve fazer-se a média dos dois.

Estas partículas (Figura 1-3a) tendem a repelir a interface gasosa, agindo como um “buffer” entre duas bolhas gasosas adjacentes, resultando numa diminuição da taxa de coalescência (Kluytmans, et al., 2001).

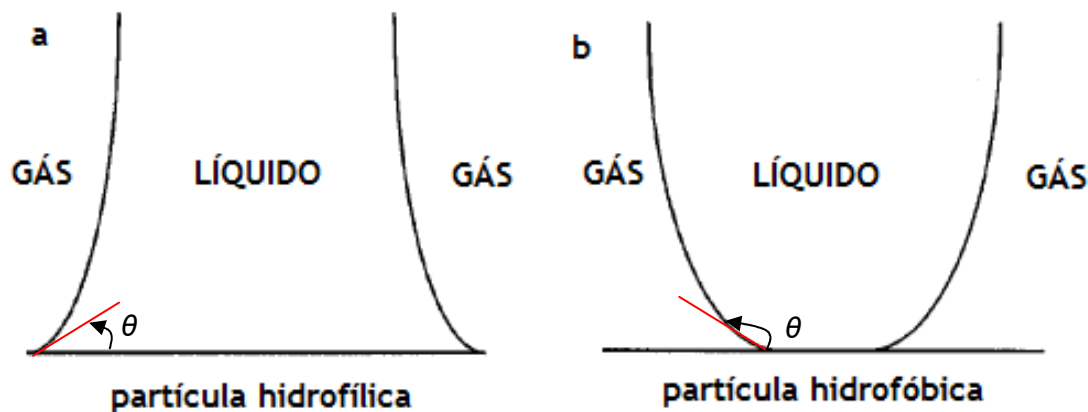


Figura 1-3: a) Adsorção gás-líquido numa partícula hidrofílica. b) Adsorção gás-líquido numa partícula hidrofóbica. Figura retirada e adaptada de Kluytmans e colaboradores (2001).

Por partículas hidrofóbicas entende-se aquelas que não têm afinidade com a água, isto sob o aspecto qualitativo. Quantitativamente, podem ser definidas como aquelas em que o ângulo de contacto é maior que 90° , de forma a que o líquido tenda a rolar pela superfície facilmente (Adamson ; Gast, 1997, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, 2002, Welty, et al., 2008).

O efeito destas partículas é oposto ao das hidrofílicas (Figura 1-3b).

Ainda sobre o aspecto da análise quantitativa da hidrofobia, existe uma outra abordagem que pode ser referida, a título de curiosidade, que é a abordagem energética das superfícies (*Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, 2002).

1.3 A transferência de massa

Por transferência de massa entende-se o resultado em que distintos fenómenos transportam massa de um componente de uma região de altas concentrações, para outra, de baixas concentrações. O mecanismo de transferência de massa depende da dinâmica do sistema onde ocorre. Este mecanismo pode ser classificado em dois tipos (Welty, et al., 2008):

- Transferência de massa molecular;
- Transferência de massa convectiva.

Mas deve-se ter em conta que, geralmente, estes mecanismos ocorrem em simultâneo. Contudo, um dos mecanismos pode dominar quantitativamente, possibilitando soluções aproximadas, envolvendo somente esse modo dominante.

A transferência de massa molecular

Surge quando concentrações de um determinado componente variam de ponto para ponto e, espontaneamente, por um processo aparentemente natural, dá-se uma movimentação de massa no sentido de diminuir as desigualdades na composição (Welty, et al., 2008). Ocorre em sistemas que contêm dois ou mais componentes, isto é, em misturas. Como formas de difusão molecular tem-se:

- Por origem da diferença de temperatura;
- Por origem da diferença de pressão;
- Por origem da diferença nos campos eléctricos;
- Por origem da diferença nos campos magnéticos.

A transferência de massa convectiva

É aquela que ocorre entre um fluido em movimento e uma superfície, ou entre fluidos móveis imiscíveis separados por uma interface móvel (Welty, et al., 2008).

Como formas de transferência de massa convectiva tem-se:

- Convecção natural: quando o movimento de fluidos é causado pela diferença de densidades;
- Convecção forçada: quando um engenho causa o movimento de fluidos.

1.3.1 A transferência de massa gás-líquido

As operações de transferência e/ou reacção gás-líquido são muito comuns no processamento químico, quer na fase reactiva (ex.: hidrogenação), quer na fase de separação

(ex.: absorção/dessorção). Mesmo no caso do processamento biotecnológico, é frequente promover a transferência de gases (ex. oxigénio) em situações de cultura de microrganismos.

Para a transferência de massa em colunas de borbulhamento é costume assumir-se, como princípio básico o seguinte:

- o sistema é isotérmico;
- o sistema é isobárico;
- o sistema comporta-se como mistura perfeita.

O percurso de um soluto, neste caso exemplar do oxigénio (componente difusivo), da fase gasosa para a fase líquida está representado, pela óptica da Teoria da Película Estagnada², na Figura 1-4.

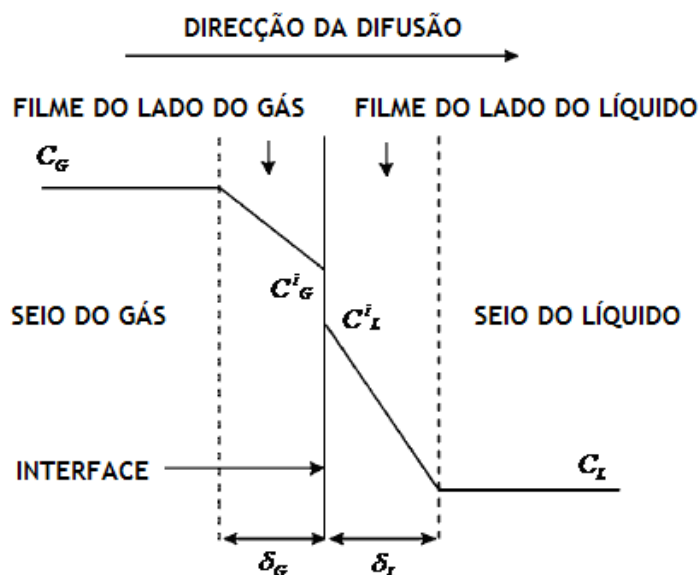


Figura 1-4: Perfil ilustrativo da concentração do oxigénio dissolvido nas vizinhanças da interface gás-líquido, segundo a Teoria da Película Estagnada, adaptado de (Chisti, 2007). O perfil real, ainda que próximo a este, distingue-se pela sua curvilinidade próximo da fronteira de fases.

Como se pode imaginar, para este caso, o gás passa através de uma película, ou filme, de gás estagnado, passando depois por uma película de líquido estagnado. Cada película no seu lado com a interface a servir de fronteira de fase. A resistência à transferência de massa

² Teoria da Película Estagnada: Baseada no pressuposto da presença de um filme fictício de um fluido em regime laminar. Assenta em que toda a resistência à transferência de massa reside num filme fictício cujo transporte é feito inteiramente por difusão molecular (Welty, et al., 2008). Ainda que possa ser uma aproximação pobre para muitos sistemas reais em que a espessura do filme não é logicamente uniforme ao longo da área de secção recta à transferência de massa, é a abordagem mais simples (Middleman, 1998); de grande utilidade para o entendimento básico dos coeficientes de transferência de massa através de uma simples imagem (Bird, 1960). É um dos três

está localizada nas películas estagnadas (pressuposto da Teoria da Película Estagnada). Na interface gás-líquido assume-se que não existe qualquer resistência à transferência de massa (Chisti, 2007), considera-se que a interface está em equilíbrio, isto é, o processo cinético para o transporte é muito rápido, e considera-se também o estado estacionário. Nos filmes, ou películas, não se consome, não se gera, ou se acumula espécies difusivas; portanto, em estado estacionário, os filmes apresentam perfis de concentração linear. A transferência de massa nos filmes ocorre somente por difusão (novamente da Teoria da Película Estagnada). O fluxo molar do componente difusivo J , através de um filme de espessura δ com uma difusividade molecular D_m , está relacionado com a variação da concentração ΔC através da expressão da Primeira Lei de Fick:

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{D_m}{\delta} \Delta C \quad (1)$$

Em que:

- Q é o caudal molar do componente difusivo;
- A é a área interfacial total.

E tendo em conta que a relação $\frac{D_m}{\delta}$ é conhecida pelo coeficiente de transferência de massa k , vem então:

$$J = k \Delta C \quad (2)$$

Em estado estacionário, o fluxo molar da espécie difusiva é o mesmo através do filme do lado do gás como através do filme do lado do líquido; assim sendo, a equação 2 pode ser escrita das seguintes formas:

$$Q = k_G A (C_G - C_G^i) \quad (3)$$

$$Q = k_L A (C_L^i - C_L) \quad (4)$$

Tomando em consideração que:

- k_G e k_L são os coeficientes peliculares de transferência de massa do gás e do líquido, respectivamente;
- C_G e C_G^i são, respectivamente, a concentração do componente difusivo no seio do gás, longe da interface e a concentração do componente difusivo na interface, do lado do gás;
- C_L^i e C_L são, respectivamente, concentração do componente difusivo na interface, do lado do líquido e a concentração do componente difusivo no seio do líquido, longe da interface;
- A transferência está a dar-se do gás para o líquido.

Tendo em conta que C_L^* está relacionada com a concentração do componente difusivo no seio do gás (C_G) pela lei de Henry, vem:

$$C_G = H C_L^* \quad (5)$$

Em que H é a constante de Henry, que neste caso é adimensional.

E levando em consideração que também C_L^i está relacionada com concentração do componente difusivo na interface, do lado do gás (C_G^i), pela lei de Henry:

$$C_G^i = H C_L^i \quad (6)$$

Vem que o caudal molar global de transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida pode ser expresso (após divisão da equação 3 por H , das substituições dadas pelas equações 5 e 6 e da soma deste resultado com a equação 4) da seguinte forma:

$$Q = K_L A (C_L^* - C_L) \quad (7)$$

Em que:

- K_L é o coeficiente global de transferência de massa baseado no filme do lado do líquido.
- C_L^* é a concentração de saturação do componente difusivo no líquido que está em equilíbrio com a fase gasosa, ou o valor máximo possível do componente difusivo no líquido, tendo em conta as condições operatórias (temperatura, pressão, sais dissolvidos, etc.).

E tendo em atenção que:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G} \quad (8)$$

Para gases pouco solúveis, como o caso do oxigénio, H é muito maior que a unidade³ ($H \approx 30$ para oxigénio na água (Chisti, 2007)); para além disso k_G é tipicamente maior que k_L porque as difusividades na fase gasosa são muito maiores que na fase líquida, se não, veja-se o exemplo: $D_{m_{\text{oxigénio} / \text{ar}}} \approx 10^4 D_{m_{\text{oxigénio} / \text{água}}}$ a 20°C. Em suma, o segundo termo do membro direito da equação 8 é desprezável em relação ao primeiro termo, o que resulta na seguinte equação:

$$\frac{1}{K_L} \approx \frac{1}{k_L} \quad (9)$$

Assim sendo, toda a resistência à transferência de massa de um gás pouco solúvel está essencialmente localizada na película estagnada do lado do líquido. É portanto este filme que controla a transferência de massa.

Tendo por base a equação 7 pode-se, então, escrever:

³ Atenção a como é definido o H , pois o que para uns é $3,1 \times 10^{-2}$ (Mena, 2005) para outros pode ser ≈ 30 , isto é, o inverso!

$$Q = k_L A (C_L^* - C_L) \quad (10)$$

Ou ainda

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L a (C_L^* - C_L) \quad (11)$$

Em que a é a área interfacial específica definida como a razão entre a área interfacial total gás-líquido (A) e o volume de líquido sem sólidos (V_L). Integrando esta última equação e tendo em conta as seguintes condições:

- Quando $t=0$, $C_L = C_L^0$
- Quando $t=t$, $C_L = C_L$

vem então:

$$\ln(C_L^* - C_L) = \ln(C_L^* - C_L^0) - k_L a t \quad (12)$$

Partindo-se do pressuposto que:

- o líquido está bem agitado, isto é C_L é uniforme;
- não existe mudança na composição gasosa, isto é C_L^* é constante;
- não existe consumo de oxigénio no sistema;

pode-se determinar $k_L a$, traçando uma recta que melhor se ajusta ao conjunto de pontos dados pela função $\ln(C_L^* - C_L) = f(t)$, e desta recta retirar o valor absoluto do declive. A solubilidade do oxigénio na água (C_L^*) é obtida pela média dos dez últimos valores de C_L , quando a saturação da mistura está praticamente alcançada.

1.3.1.1 O coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido

O produto de k_L com a é chamado de coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido. Em algumas circunstâncias, como neste caso, em que não existe reacção,

as propriedades de massa podem ser caracterizadas por este valor. A estimativa do $k_L a$ é importante para o projecto de equipamentos gás-líquido. Os valores dos factores individuais deste coeficiente são de difícil aquisição directa, mas o valor do produto destes, isto é, $k_L a$ é relativamente fácil de se obter. Para além do mais, deve-se levar em conta que:

1. A resistência à transferência de massa do lado do gás é insignificante.
2. Não existe necessidade da individualização dos factores referidos.

No método experimental em uso, o Método Dinâmico, $k_L a$ é obtido indirectamente através da concentração de oxigénio no seio do líquido (C_L) e da aplicação da equação 12. Este método consiste no uso de um equipamento em que o líquido é desoxigenado pelo borbulhamento com azoto. Quando a concentração de oxigénio no líquido é praticamente nula, o ar, isto é, o oxigénio é alimentado ao equipamento até o líquido ficar saturado (Figura 1-5).

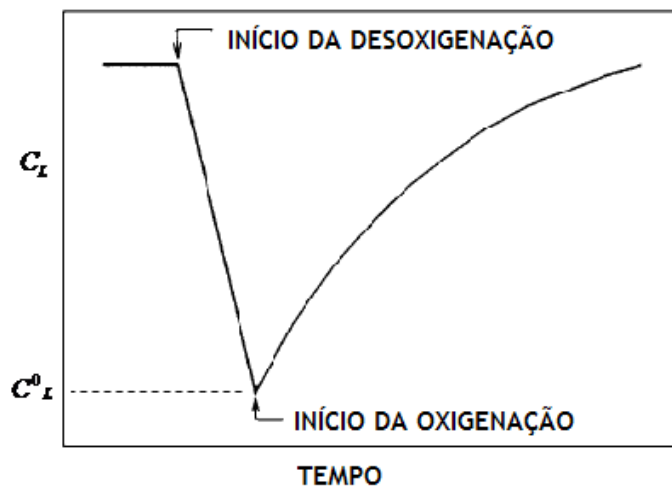


Figura 1-5: Comportamento da concentração de oxigénio dissolvido durante a determinação dinâmica do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido.

Entretanto, os valores de oxigénio dissolvido vão sendo lidos, transmitidos e armazenados, obtendo-se a variação da concentração desse oxigénio ao longo do tempo (Mena, 2005). Este método é frequentemente utilizado, mas existem outros métodos para aquisição do valor de $k_L a$ (Chisti, 2007, Mena, 2005).

Os factores que afectam globalmente o $k_L a$ e a transferência de massa gás-líquido são os seguintes (Chisti, 2007):

- Temperatura;
- Pressão;

- Difusividade;
- Viscosidade;
- Densidade;
- Tensão superficial;
- Presença de surfactantes e iões;
- Força iónica;
- Concentração de sólidos;
- Hidrofobia dos sólidos;
- Morfologia dos sólidos;
- Potência fornecida;
- Velocidade de arejamento;
- pH;
- Geometria do equipamento gás-líquido;
- Parâmetros de escoamento dos fluidos não-newtonianos.

Contudo, o $k_L a$ é um parâmetro global, resultado do produto de dois, difíceis de medir e não é suficiente para explicar os mecanismos de transferência de massa. Existem demasiados fenómenos envolvidos que afectam k_L e a e o seu efeito combinado não é de fácil previsão (Alves, et al., 2004). A análise em separado de k_L e de a deve ser considerada para melhor compreensão dos mecanismos de transferência de massa gás-líquido (Alves, et al., 2004, Kantarci, et al., 2005). Desta forma é possível identificar qual dos dois controla a transferência de massa e quais os fenómenos/propriedades que são preponderantes para o resultado final. Segundo Kantarci e seus colaboradores (2005) a variação de $k_L a$, numa coluna de borbulhamento, deve-se primariamente a variações na área interfacial.

O k_L , em termos generalistas, é mencionado por alguns (Ruen-ngam, et al., 2008) como sendo uma função da turbulência, propriedades do líquido e tamanho das bolhas. Também da teoria da transferência de massa sabe-se que k_L depende da difusividade do gás na solução. Segundo Mena (2005), as partículas sólidas podem aumentar este coeficiente pelicular por promoção da turbulência na fronteira de fase gás-líquido e induzindo a renovação da superfície. O mesmo investigador refere que o contrário também pode acontecer, se as partículas sólidas limitarem o percurso da difusão, bloqueando a área disponível para a transferência de massa. Ainda o mesmo refere que essas situações podem ocorrer para o mesmo tipo de sólidos, dependendo da concentração dos mesmos.

a depende da geometria, condições operacionais e sistema gás-líquido (Zehner ; Kraume, 2005). Para Mena (2005) a presença de sólidos pode aumentar, diminuir ou não ter

qualquer efeito na área interfacial gás-líquido. Refere o mesmo que existem situações em que as partículas sólidas levam ao rebentamento da bolha, aumentando a . Noutras alturas, os sólidos aumentam a coalescência que por sua vez resulta num aumento das bolhas com a consequente diminuição das áreas interfaciais gás-líquido. O mesmo investigador refere ainda que a densidade dos sólidos pode modificar a distribuição de sólidos no reactor. Se a densidade aumentar, a concentração de sólidos no volume inferior do reactor aumenta, promovendo a coalescência e reduzindo a área interfacial.

2 Descrição experimental geral

2.1 Partículas

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes partículas:

- PVC, sólido, de tamanho médio igual $12,3 \mu\text{m}$ e com uma massa volúmica verdadeira de $1,35 \text{ g cm}^{-3}$.
- PVC, sólido, cujo tamanho médio era de $162,5 \mu\text{m}$ e com uma massa volúmica verdadeira de $1,35 \text{ g cm}^{-3}$.
- PVC, sólido, com um tamanho médio de $548,7 \mu\text{m}$ e com uma massa volúmica verdadeira de $1,35 \text{ g cm}^{-3}$.
- Vidro, oco, com um tamanho médio de $10,7 \mu\text{m}$ e com uma massa volúmica de $1,10 \text{ g cm}^{-3}$. Designação comercial: Sphericel hollow glass spheres. Marca Potters Industries Inc.

2.1.1 Caracterização

A massa volúmica verdadeira das partículas de PVC foi determinada por picnometria de hélio.

A massa volúmica verdadeira das microesferas de vidro oco foi fornecida pelo fabricante.

A granulometria ou distribuição do tamanho das partículas foi obtida fazendo uso do princípio da difracção do laser.

As partículas foram separadas, quando necessário, por peneiração.

2.2 Sistema experimental

No Anexo 1 representa-se genericamente a montagem laboratorial.

Os gases que estão armazenados em reservatórios, passam por *válvulas on-off* até chegarem aos manorredutores. Nestes faz-se um primeiro controlo em que o ponto de

referência é ligeiramente acima de 1 bar relativo. Uma vez que a importância do nitrogénio é de mera desgasificação, este controlo da pressão terá importância para o controlo manométrico do ar reconstituído. Este controlo, retroactivo, terá a sua origem no valor lido no manómetro a seguir ao rotâmetro (ver Anexo 1) e que deverá indicar 1 bar relativo. O rotâmetro foi previamente calibrado. A válvula de controlo Festo controla, à posteriori, o caudal de ar reconstituído indicado pela cota lida no rotâmetro. O humidificador tem como serventia saturar o ar reconstituído antes dele entrar no reactor. O volume de água no humidificador é de 200 mL e é mantido constante; o seu controlo faz-se por inspecção visual tendo por referência a marca, feita a marcador, dos 200 mL.

A coluna, aberta para atmosfera, operava na forma “semi-batch”, trifásica (geralmente). O líquido, água ou água com partículas, era adicionado em modo batch e o oxigénio gasoso, disponível no ar reconstituído húmido, em modo contínuo.

As transferências de massa decorriam, então, na coluna de borbulhamento de Perspex, aberta no topo, de 3 L, aproximadamente (ver Anexo 2). O distribuidor de gás, do tipo prato perfurado, também ele feito de Perspex, é constituído por treze agulhas uniformemente distribuídas cujo diâmetro interno é de 0,3 mm. Na Figura 2-1 encontra-se representado este distribuidor. De referir que esta subestrutura foi elaborada de tal forma a evitar a deposição de sólidos, criando-se para o efeito, depressões cónicas à saída de cada agulha.

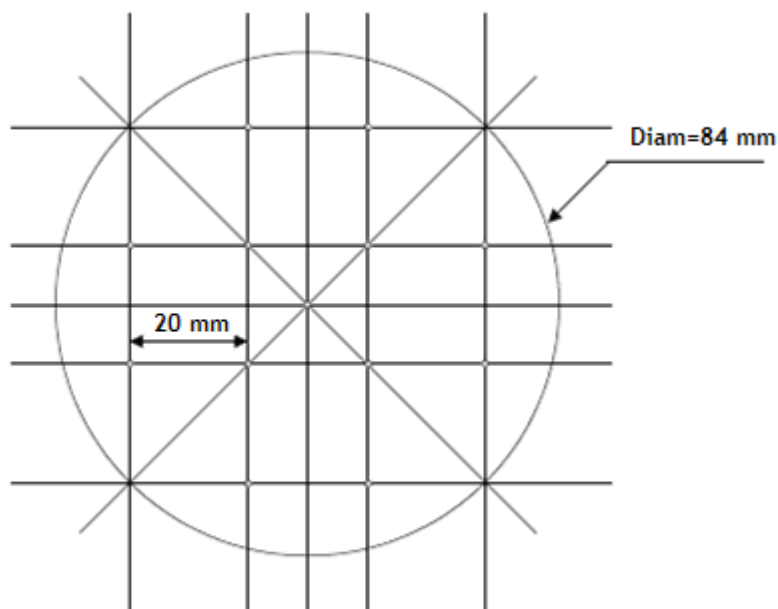


Figura 2-1: Esquema dimensional do prato perfurado, distribuidor de gás estático.

A coluna era carregada com 1,8 L de água da torneira. Posteriormente, e se tal for o caso, adiciona-se uma quantidade previamente pesada de partículas já caracterizadas (com a densidade verdadeira e tamanho médio conhecidos). A solução resultante traduzia na prática uma determinada concentração em volume teórica.

O gás em uso (azoto ou ar reconstituído humidificado) entrava pela câmara gasosa e passava, pelo distribuidor, para o interior da coluna cilíndrica (ver Anexo 2).

As condições operatórias, para a pressão do ar reconstituído injectado foram constantes. A pressão manométrica era mantida a 1 bar relativo. O caudal era variável, dependendo da situação em estudo, mas estava balizado entre os $10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ e os $30 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Procurou-se manter o sistema a 25°C , a temperatura tida por referência, fazendo uso do banho termostático. Todavia, o escoamento da água dentro da camisa do reactor era deficiente, nomeadamente na parte superior da coluna, e tal acarretou problemas de inundação. Na altura a temperatura da água da torneira era próxima de 25°C , e por essa razão entendeu-se dispensar o banho termostático. No Anexo 3 exemplifica-se em como varia a temperatura durante um ensaio.

As análises foram feitas *on-line* através de um medidor de oxigénio Oxi 340i da WTW equipado com um sensor de oxigénio dissolvido Cellox 325, também este da WTW. A posição deste sensor esteve muito acima do dispersor de gás. Portanto, uma vez que o caudal foi relativamente baixo e que a posição do sensor foi relativamente alta, as bolhas tiveram altura mais do que suficiente para se formarem convenientemente.

2.3 Procedimentos operacionais

2.3.1 Procedimento de caracterização

Determinação da densidade verdadeira por picnometria de gás

Material

- Picnómetro de gás (sem marca)
- Balança Kern 572 (max: 3 100; d: 0,1g)
- Espátula
- Copo

Não-reagentes

- Partículas a analisar
- Hélio (gás inerte que penetra facilmente nos poros acessíveis)

Procedimento

Após pesagem da massa de partículas a colocar no picnómetro, procedeu-se à análise. Esta foi repetida três vezes, tendo em conta, para cada uma, as seguintes fases:

1. Desgasificação;
2. Pressurização;
3. Despressurização.

A massa volúmica verdadeira é calculada, levando em consideração a relação entre a massa de sólido, determinada previamente por gravimetria e o volume efectivo de sólido.

Determinação do tamanho médio das partículas

Material

- Coulter LS 230
- Computador de apoio
- Impressora
- Micro-espátula

Não-reagentes

- Partículas a analisar (o mais secas quanto possível, para melhor dispersão)
- Etanol destilado (líquido dispersante), pureza 99,8%.

Procedimento

1. Com o Coulter ligado e estabilizado, há pelo menos duas horas, e com o computador a funcionar, purga-se com etanol destilado a câmara de amostragem.
2. Fecham-se as válvulas.

3. Coloca-se mais etanol destilado.
4. Coloca-se, com a micro-espátula, uma pequena quantidade de partículas a analisar. Esta amostra deve ser representativa.
5. Inicia-se a análise da amostra com a extracção automática de:
 - a. Medidas dos *offsets*.
 - b. Auto alinhamento.
 - c. Medida do *background*.
6. Introduce-se, no programa de apoio o valor da densidade e selecciona-se o modelo óptico a usar: Fraunhofer.
7. Dá-se início à leitura.
8. Imprime-se o resultado.
9. Extrai-se, da estatística em volume, a média e o desvio padrão.
10. Limpa-se o Coulter.

Peneiração

Material

- Agitador de peneiros; marca Retsch
- Crivos

Não-reagentes

- Partículas a analisar

Procedimento

1. Colocam-se os crivos decrescentemente, em torre, tendo em conta que entre estes tem de estar a gama de trabalho de interesse.
2. No crivo superior é deitada uma quantidade de partículas a peneirar.
3. O sistema é fechado.
4. Regula-se o agitador para 1,5 mm de amplitude / “g” e duração de 10 minutos e dá-se início à peneiração.
5. Concluída a separação guardam-se as amostras devidamente catalogadas.
6. Limpeza do sistema.

2.3.2 Procedimento de calibração do medidor de oxigénio dissolvido

Material

- Sensor de oxigénio dissolvido CelloX 325, com compensação de temperatura e com câmara para calibração/guarda Oxical-SL. Marca: WTW.
- Medidor de oxigénio dissolvido Oxi 340i. Marca: WTW.

Procedimento

Existem duas formas, referidas no manual de operação do medidor de oxigénio dissolvido, de como proceder para se calibrar o aparelho:

- Calibração via ar saturado com vapor de água, fazendo uso da câmara para calibração Oxical-SL.
- Calibração via medida de comparação, recorrendo a uma solução para calibrar.

Após a calibração, o medidor avalia o estado do sensor face a um declive relativo. Esta avaliação é mostrada no aparelho. O declive relativo não tem qualquer efeito na exactidão das medidas, meramente informa, se os valores forem baixos (menores que 0,8), que a solução electrolítica em breve irá esgotar-se e precisará de ser renovada.

Neste trabalho recorreu-se à primeira forma de calibração pela sua simplicidade e rapidez. A qualidade dos resultados entre as duas formas de calibração não é aferida pelo fabricante.

A calibração consiste no seguinte:

1. Ligar o sensor ao medidor;
2. Ligar o medidor à corrente;
3. Liga-se o aparelho;
4. Colocar o sensor de oxigénio dissolvido dentro da câmara Oxical-SL;
5. Carregar na tecla <CAL> até aparecer “O₂ Cal”;
6. Carregar na tecla <RUN/ENTER> para a auto-leitura começar;
7. Após a medida de um valor estável o instrumento revela o valor do declive relativo e o estado do sensor (ver Anexo 4);
8. Finalmente carrega-se em <M> para se voltar ao modo normal de operação.

2.3.3 Procedimento experimental

Material (ver Anexos 1 e 2)

- Reservatório de azoto.
- Reservatório de ar reconstituído.
- Válvula, para o azoto, de corte *on-off*; tipo: válvula de esfera. Bitola de 3/8 in (diâmetro nominal de 10 mm). Sem marca.
- Válvula, para o ar reconstituído, de corte *on-off*; tipo: válvula de esfera. Bitola de 3/8 in (diâmetro nominal de 10 mm). Sem marca.
- Manorredutor de canalização para o azoto. Marca: Air Liquide.
- Manorredutor de canalização para o ar reconstituído. Marca: Air Liquide.
- Adaptador, para o azoto, de rosca (macho)/encaixe rápido. Tamanho: 3/8 in (rosca), 6 mm para o encaixe. Marca Festo.
- Adaptador, para o ar reconstituído, de rosca (macho)/encaixe rápido. Tamanho: 3/8 in (rosca), 6 mm para o encaixe. Marca Festo.
- Suporte universal com garras.
- Rotâmetro KDG Mobrey 2-B-150 S.
- Manómetro; gama de operação: 0,0 - 2,5 bar. Marca Wika.
- Válvula de controlo; modelo *One-Way Flow Control Valve* GR-1/8-B. Marca Festo.
- Humidificador (frasco lavador do ar reconstituído) de vidro.
- Válvula direcciona de três vias, de operação em L; tipo: válvula de esfera. Bitola de 1/4 in (diâmetro nominal de 6 mm). Marca Legris.
- Válvula de corte *on-off*. De encaixe rápido; modelo HE-2-QS-6. Marca Festo.
- Coluna de borbulhamento de Perspex (ver Anexo 2).
- Banho termostático feito com:
 - Cabeça para banho termostático, modelo: ET Basic. Marca IKA Yellow Line.
 - Tanque em Perspex, aberto, com as seguintes dimensões (em cm): 29x23x20.
 - Tubos de vinil para conexões; diâmetro externo: 8 mm.
- Filtro artesanal composto por:
 - Uma anilha de Perspex (comprimento: 2,3 cm; diâmetro externo: 2,0 cm; diâmetro interno: 1,6 cm).

- Uma rede de aço moldada por uma abraçadeira, que encaixa terminalmente na anilha.
 - Fita isolante para fixar a anilha ao sensor e para vedar o espaço rede-anilha e espaço anilha-sensor.
- Sensor de oxigénio dissolvido Cellox 325, com compensação de temperatura e com câmara para calibração/guarda Oxical-SL. Marca: WTW.
- Medidor de oxigénio dissolvido Oxi 340i. Marca: WTW.
- Computador conectado com o medidor através de um cabo de interface RS 232. Software instalado, em ambiente Windows, MultiLab Pilot V5_02 (versão Inglesa).
- Conduitas gasosas, que são de cobre até aos manorredutores, com um diâmetro externo de 10 mm. Posteriormente, as conduitas são de poliuretano, azuis com um diâmetro interno de 4 mm e um diâmetro externo de 6 mm (marca: Festo; modelo: PU-4 BL).
- Proveta de vidro de 2 000 mL, sensibilidade ± 10 mL, Simax Kavalier Stabil
- Balança Mettler PM 4 600 Delta Range (d: 0,01)
- Hotte de exaustão com sistema de segurança “Flowtronic” F3
- Copos vários
- Espátula
- Micro-espátula
- Vareta de vidro para agitação
- Papel de filtro de 15 cm de diâmetro; referência 500-A; La Papelera del Besós, S. A.
- Funil de Buchner em porcelana, diâmetro interno: 16,6 cm
- Estufa; modelo Series 2000; marca: Scientific

Não-reagentes

- Azoto
- Ar reconstituído
- Água da torneira
- Partículas a analisar (se for o caso)

Procedimento

1. Abrir as válvulas de corte dos gases.
2. Confirmar junto da válvula direcciona a ligação do azoto ao reactor.
3. Abrir e regular a pressão de azoto na tubagem; 1 bar relativo, aproximadamente.
4. Medir, com uma proveta, 1 800 mL de água da torneira e deitar algum deste volume no reactor, que se encontra limpo.
5. Ligar a cabeça do banho termostático, fixar a temperatura de trabalho (25°C) e confirmar a circulação da água.
6. Pesar, se tal for o caso, uma determinada massa de partículas, na balança (ver “Procedimentos de cálculo”).
7. Com alguma da água restante na proveta e com a ajuda de uma espátula, procurar suspender, no copo da pesagem, a massa pesada.
8. Vazar o conteúdo deste copo no reactor.
9. Ir “lavando” os restícios de sólidos que por ventura restem, quer no copo quer na espátula, com a água que ainda sobre na proveta e verter a solução resultante no reactor.
10. Com uma vareta de vidro homogeneizar a mistura resultante.
11. Deixar em borbulhamento durante 45 minutos, pelo menos, para garantir que todas as partículas estão molhadas.
12. Com o medidor ligado ao computador e ao sensor, e o sistema devidamente calibrado, coloca-se o sensor (eléctrodo polarográfico) mergulhado no líquido (pelo menos a 6 cm de profundidade).
13. Com o computador ligado e com o programa de leitura e aquisição aberto, cria-se um ficheiro.
14. Confirma-se a desgasificação do sistema.
15. Dá-se início a leitura e registo dos dados, no programa referido. Os dados são automaticamente transmitidos do medidor para o computador, de 5 em 5 segundos. A correcção da salinidade não foi tida em conta.
16. Aguarda-se que o sistema sature, por visualização do gráfico resultante da aquisição dos dados.
17. Pára-se a aquisição.
18. Filtra-se a mistura resultante, que posteriormente é seca e embalada bem como rotulada.
19. Os gases são cortados pelas válvulas on-off anteriores aos manorredutores e deixa-se o sistema descomprimir.
20. Lava-se o sensor e o reactor.
21. Exportam-se os dados da aquisição para um ficheiro Excel.
22. Tratam-se os dados

2.4 Procedimentos de cálculo

A determinação da massa envolvida, por exemplo de PVC, para se preparar uma solução cuja concentração, em volume, seja de, por exemplo 3%, faz-se da seguinte forma:

$$V_{partículas} = 0,03V_{total} \quad (13)$$

$$V_{partículas} = 0,03V_{partículas} + 0,03V_L \quad (14)$$

$$0,97V_{partículas} = 0,03 \times 1,800 \times 10^{-3} \quad (15)$$

$$V_{partículas} = 5,567 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \quad (16)$$

$$m_{partículas} = \rho_{partículas} \times V_{partículas} = 1,35 \times 10^3 \times 5,567 \times 10^{-5} \quad (17)$$

$$\therefore m_{partículas} = 7,515 \times 10^{-2} \text{ kg} \quad (18)$$

A velocidade superficial do gás u_G é calculada dividindo-se o caudal de alimentação, dado pelo rotâmetro, pela área de secção recta do leito do reactor.

A extracção do valor de $k_L a$, para cada experiência, é obtida da seguinte forma:

1. Cria-se de um gráfico $C_L = f(t)$;
2. Cria-se de um gráfico $\ln(C_L^* - C_L) = f(t)$, ver equação 12;
3. Extraí-se uma regressão linear.
 - a. Ajusta-se essa regressão linear, numa primeira fase, aos pontos que se encontram na zona onde as concentrações de oxigénio sobem significativamente, no gráfico $C_L = f(t)$.
 - b. Procura-se ajustar o coeficiente de determinação ao melhor valor, aumentando ou diminuindo o grupo de pontos de interesse, por tentativa erro. Quanto maior o número de pontos, melhor.
 - c. Quando se atinge o máximo valor, para o coeficiente de correlação, o valor absoluto do declive é retirado.

A solubilidade do oxigénio na água (C_L^*) é obtida pela média dos dez últimos valores de C_L , quando a saturação da mistura está praticamente alcançada. Não foram usados valores tabelados uma vez que para tal era preciso medir-se, para além da temperatura e da pressão, o índice de salinidade da água, em tempo útil, e de experiência em experiência. Além do mais, mesmo com esta correcção, nada se saberia sobre a natureza e quantidade de compostos orgânicos dissolvidos. Assim sendo, optou-se por esta metodologia, por se acreditar ser satisfatória, para além de ser expedita.

3 Resultados e discussão

Como exemplo dos resultados de calibração do medidor, por favor consultar Anexo 4.

3.1 O sistema bifásico ar reconstituído - água

Procurou, com estas duas experiências, fazer-se um ensaio a branco, sem sólidos, à temperatura de referência (25°C), determinando-se, para as diferentes velocidades superficiais o coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido.

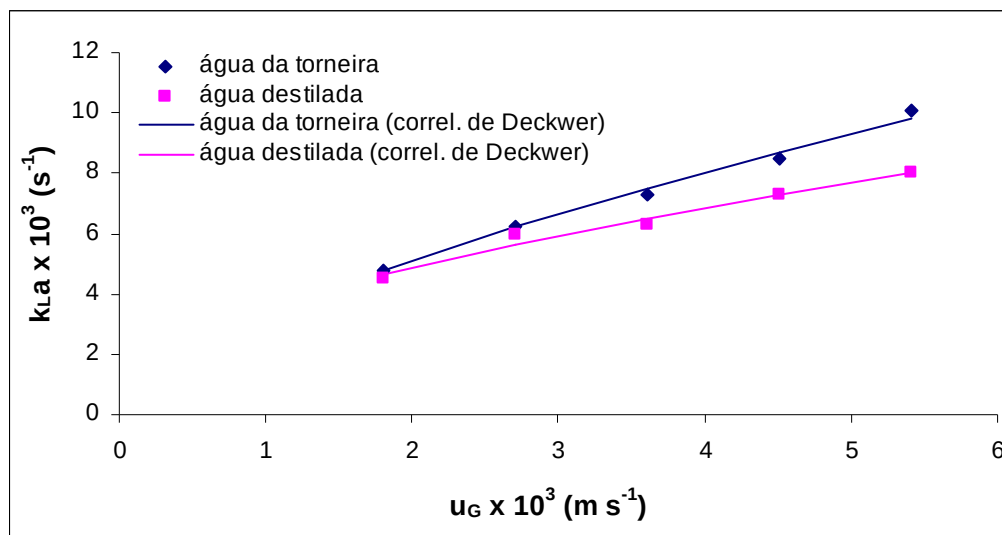


Figura 3-1: Evolução do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido com a velocidade superficial de gás no sistema bifásico ar reconstituído - água.

Tendo em vista o controlo da qualidade dos resultados, estes foram tratados por forma a encontrar-se qualquer valor aberrante na sua linearização. Assim sendo, recorreu-se às ferramentas do Microsoft Excel para “analisar dados”. A ferramenta de análise escolhida foi “regressão”. Com esta ferramenta pretendeu-se encontrar os residuais-padrão. Recordando, da estatística, que assumindo como certas todas as suposições do modelo, incluindo a normalidade, então cerca de 95% dos residuais-padrão devem estar entre -2 e +2 (Dean ; Voss, 1999). Tendo esta regra em mente e pela análise dos resultados não houve necessidade de se excluir qualquer resultado, quer com base na estatística, quer com base no senso comum.

Como esperado (Chaumat, et al., 2005, Mena, 2005, Wang, et al., 2007) o coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido vai aumentando à medida que o caudal de oxigénio aumenta. Tal deve-se, essencialmente, ao aumento da área interfacial.

Pela Figura 3-1 pode-se constatar também que o coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido para a água da torneira é maior, na gama de velocidades superficiais de gás estudada, que para a água destilada. Este comportamento era previsto segundo outros investigadores (Anderson ; Quinn, 1970); para estes quanto mais pura é a água, maior a taxa de coalescência. Contudo, quando quantificada a diferença nota-se que esta não é muito significativa. A média das várias diferenças relativas percentuais, tendo em consideração todas as velocidades superficiais de gás, é de 3,1% com um desvio padrão de 2,0%.

Procurou-se também comparar os resultados práticos com os valores previstos. Para tal recorreu-se à correlação⁴ $k_L a = m(100u_G)^n$ (Deckwer, et al., 1974). Primeiro, para a água da torneira, fez-se uma regressão em potência dos valores já disponíveis da prática, tal como é mencionado no artigo e extraíram-se os seguintes valores:

- $m=1,46 \times 10^{-2}$
- $n=0,659$
- $R=0,997$

Posteriormente determinaram-se iterativamente, conhecendo já as estimativas iniciais, os vários $k_L a$ previstos, minimizando a média dos quadrados dos desvios entre os valores obtidos e os estimados. Os parâmetros determinados, “m” e “n”, foram os mesmos, salvo erro desprezável. O máximo dos erros relativos percentuais, entre os valores obtidos e os estimados, tendo em conta todas as velocidades superficiais de gás, foi de 3,0%. A média dos erros relativos percentuais resultou em 1,8%. Estes valores mostram a grande concordância entre valores práticos e valores estimados, pelo menos na gama de velocidades superficiais de gás estudadas.

Procedeu-se de igual forma para a água destilada. Os resultados foram:

- $m=1,09 \times 10^{-2}$
- $n=0,501$
- $R=0,986$

⁴ Nota importante: A correlação empírica aqui apresentada foi adaptada para que a velocidade superficial de gás possa ser usada em $m\ s^{-1}$. Contudo, no artigo de 1974, a velocidade superficial do gás vem expressa em “cm/s”. O coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido vem em “s⁻¹”. Ao parâmetro “m” não lhe é atribuído qualquer unidade. O parâmetro “n” não apresenta obviamente unidades.

Estes valores de “m” e “n” foram também confirmados pelo processo iterativo. O máximo dos erros relativos percentuais foi de 5,8%. A média dos erros relativos percentuais para este caso foi de 2,4%. De novo, uma boa concordância entre os valores obtidos e os valores previstos.

Ainda que as temperaturas médias, as geometrias (diâmetros e alturas) dos reactores, a forma configuracional dos distribuidores de gás estáticos sejam diferentes, sem esquecer as diferenças da qualidade da água e dos sistemas de medição, a ordem de grandeza dos valores aqui estimados é igual àquela apontada por Deckwer e colaboradores, quando estes se referem às experiências da água da torneira conduzidas no reactor “BC II”, que mais se aproxima àquele aqui em uso.

Os resultados práticos da água da torneira, servirão de referência para posteriores comparações.

3.2 Os sistemas trifásicos ar reconstituído - água da torneira - sólido

Tendo em visto o estudo da influência de determinadas partículas sólidas no valor do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido no sistema ar reconstituído - água da torneira - sólido procurou aferir-se, a 25°C, qual a influência:

- da velocidade superficial do gás, isto é, do caudal de ar reconstituído (com partículas de PVC e com partículas de vidro);
- da concentração das partículas sólidas (com partículas de PVC);
- do tamanho das partículas (partículas de PVC);
- da natureza hidrofílica das partículas (partículas de PVC e partículas de vidro).

3.2.1 A influência da velocidade superficial do gás

Na Figura 3-2 são apresentados dois gráficos para as partículas de PVC e para as de vidro. Com estes gráficos pretende-se mostrar como varia o $k_L a$ para as diferentes concentrações quando se varia a velocidade superficial. Só foram colocados estes dois gráficos pois os outros, para as outras partículas, seguem a mesma tendência que o gráfico para as partículas de vidro. Como é visível o $k_L a$ vai decrescendo com o aumento das concentrações de sólido mas também com a diminuição da velocidade superficial. Mas existe uma excepção. As partículas de PVC de 12,3 micrómetros, para concentrações inferiores a 1%, aumentam a transferência de massa com o aumento da concentração. Estes resultados

surgem em condições muito especiais e coincidentes: a alteração da “viscosidade”⁵ do leito, tendo em conta o especial tamanho e concentração envolvidos e a natureza hidrofóbica da partícula, com um papel preponderante. Note-se que pela sua natureza hidrofóbica as partículas de PVC vão “repelir-se” da água, procurando expor-se o menos possível à água. As bolhas de ar facilitam essa escapatória. Se levarmos em conta que estas partículas poderão “renovar” a superfície das bolhas afectando positivamente o k_L então o $k_L a$ vai aumentar. E aumentará com um duplo efeito se as ditas partículas, ao envolverem as bolhas de gás, constituírem um género pára-choques que inviabilize, ou pelo menos diminua em muito, a coalescência. Assim, também o factor da área interfacial específica seria incrementado. O resultado é num aumento claro da transferência de massa.

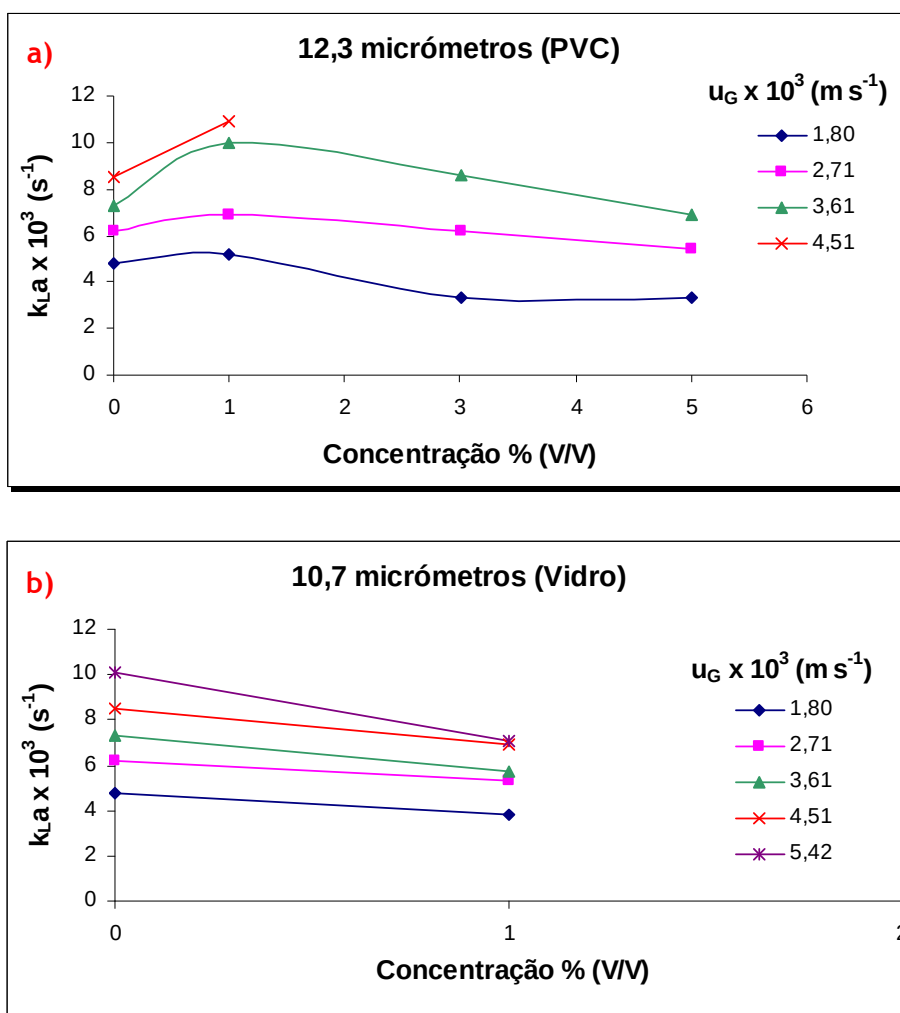


Figura 3-2: Evolução do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido experimental com: a) concentração de partículas de PVC - 12,3 μm ; b) concentração de partículas de vidro - 10,7 μm , quando se varia a velocidade superficial

⁵ Entre comas - tendo em conta que se trata da “viscosidade” de uma suspensão.

Tendo em conta a situação mais “normal” entre os resultados tem de se levar em conta a “viscosidade” e os seus efeitos no sistema (coalescência).

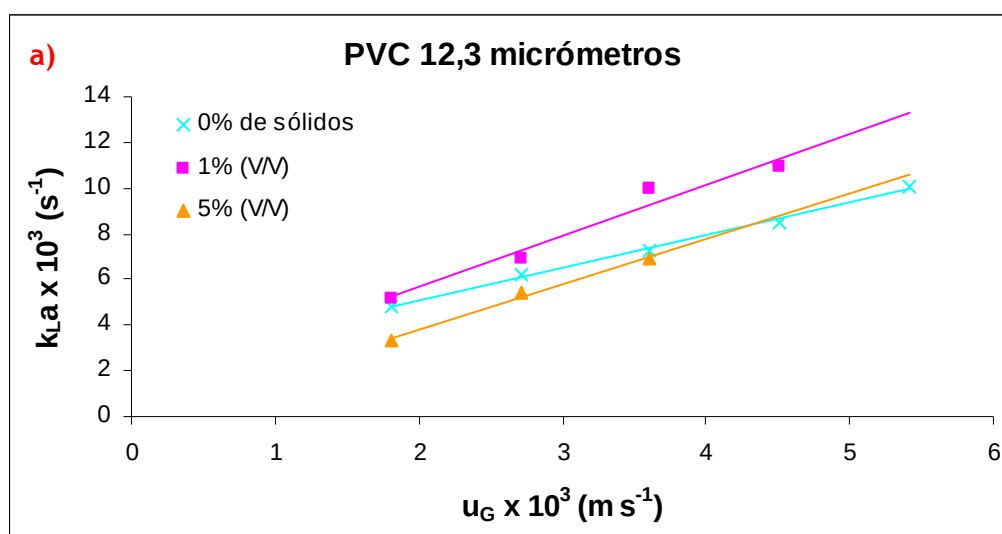
E o que dizer para as partículas de vidro? As partículas de vidro são hidrofílicas e portanto não se vão “casar” com as bolhas. Logo o duplo efeito ampliador da transferência de massa não se vai dar.

Ainda que estas ideias sejam também partilhadas por outro investigador (Mena) por agora não passam de especulação uma vez que não se dispõe de provas que corroborem irrefutavelmente estas teorias.

O efeito da velocidade superficial foi sempre o mesmo, sem excepções: quando aumentava promovia claramente o aumento do $k_L a$. Para Wang e colaboradores (2007) o efeito da velocidade superficial de gás é o factor dominante que influencia o $k_L a$. Todavia, Kantarci e colaboradores (2005) relatam diferentes comportamentos no tamanho das bolhas com o aumento da velocidade superficial de gás.

3.2.2 A influência da concentração das partículas

O aumento da concentração de sólidos teve um efeito quase padrão em todas as situações. Mais uma vez as partículas de PVC com 12,3 micrómetros, nas baixas concentrações foram excepcionais, como se comprova na Figura 3-3a.



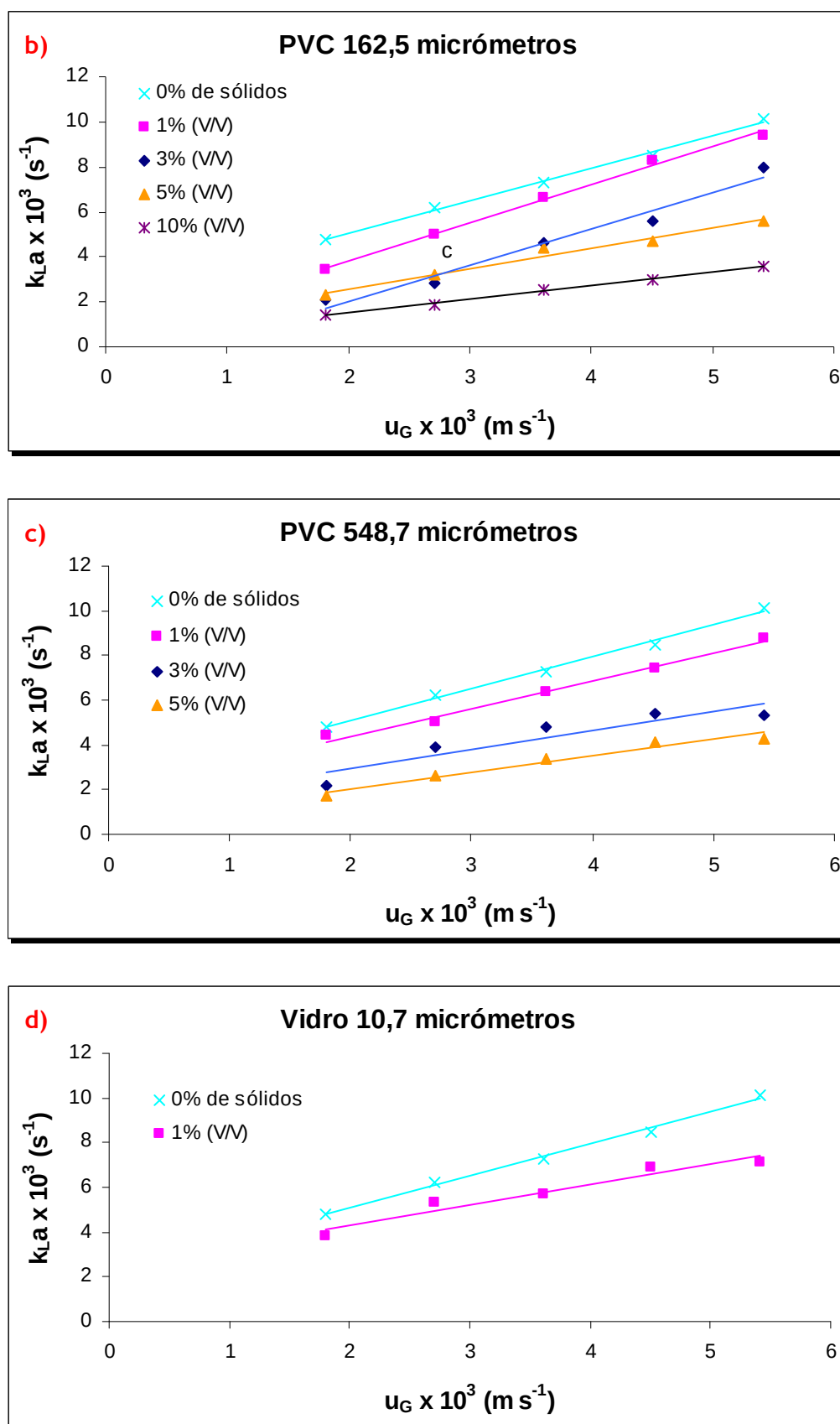


Figura 3-3: Evolução do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido experimental com a velocidade superficial de gás para: a) PVC - 12,3 μm ; b) PVC - 162,5 μm ; c) PVC - 548,7 μm ; d) vidro - 10,7 μm ; quando se varia a concentração de sólidos.

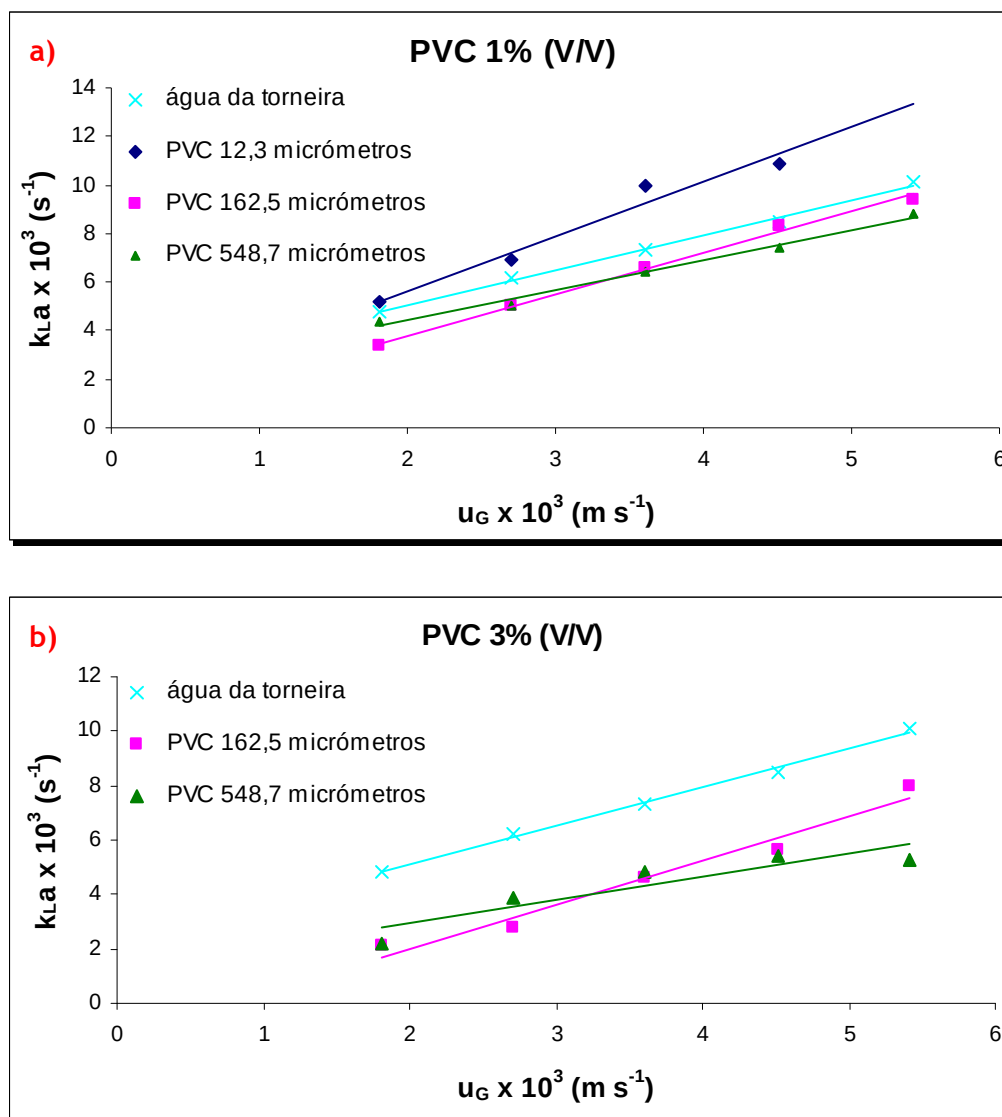
Para este tamanho de partículas procurou fazer-se um ensaio a 3%. Porém, o resultado teve que ser rejeitado com base na incoerência dos resultados em desvio sistemático ascendente. Esta situação provavelmente deveu-se à interferência que foi causada, pelas partículas, junto da cabeça do sensor. Note-se que, para atenuar o efeito do ruído na leitura do sinal, um filtro foi manufacturado artesanalmente. Contudo, devido às pequeníssimas dimensões das partículas (pó, pode-se chamar), é extremamente difícil isolar convenientemente a cabeça do sensor. Não obstante, foi-se tentando. O ensaio foi, outra vez repetido, no último dia de trabalho, a seguir às experiências com as partículas de vidro. Desta vez, a leitura decorreu convenientemente, todavia os resultados mostraram uma impossibilidade. À medida que a velocidade superficial ia sendo aumentada, menor ia resultando o valor de $k_L a$. Desta tentativa chegou-se à conclusão que o diminuto tamanho, quer das partículas de vidro, quer das partículas do PVC (com maior ênfase nesta última situação, devido à maior carga de sólidos) contribuíram para o entupimento das agulhas do dispersor. A situação era previsível uma vez que já tinha acontecido, mas inevitável face ao pouco tempo disponível. Banisi e colaboradores (1995) empregaram uma boa prática para o diagnóstico do grau de entupimento. Esta consistia em medir o “holdup” gasoso em sistema bifásico ar-água antes e depois dos ensaios trifásicos e comparar os respectivos resultados. Mas não havia o tempo necessário, uma vez que os ensaios com concentrações “elevadas” demoram mais tempo que os outros.

Quando situações de entupimento acontecem muito cuidado há que ter com a pressão, pois o mínimo descuido provocará um estrago no reactor. Para se desobstruir as agulhas tem de se desmontar o reactor e usar uma técnica “pouco ortodoxa”. A técnica consiste numa série de fases ligadas em série, num ciclo, até funcionar. Consiste em usar um banho de ultrasons, agulhas de acupuntura (por serem sólidas e finas) e jactos de ar comprimido.

As razões desta excepcionalidade de resultados, para as partículas mais pequenas de PVC já foram elencadas. Os outros resultados, para as partículas de PVC, são compreensíveis tendo em conta que a “viscosidade” do leite subiu e desta forma pode ter levado a um aumento da coalescência. A estas razões, chegaram outros investigadores (Jin, et al., 2004) mas em sistemas e condições diferentes. A ocorrência dos efeitos da concentração de sólidos também foi afluída por Kantarci e colaboradores (2005). Nesta breve abordagem o que é referido não entra em contradição com o que foi mencionado. Vandu e Krishna (2003) em outras experiências chegaram às mesmas conclusões. Contudo, Wang e colaboradores (2007) avisam que nem sempre é assim citando um trabalho de terceiros em que o $k_L a$ era virtualmente independente para a concentração de sólidos.

3.2.3 A influência do tamanho das partículas

A tendência de diminuição do $k_L a$ com o aumento do tamanho das partículas é patente na figura seguinte, com o devido desconto para os inevitáveis erros experimentais.



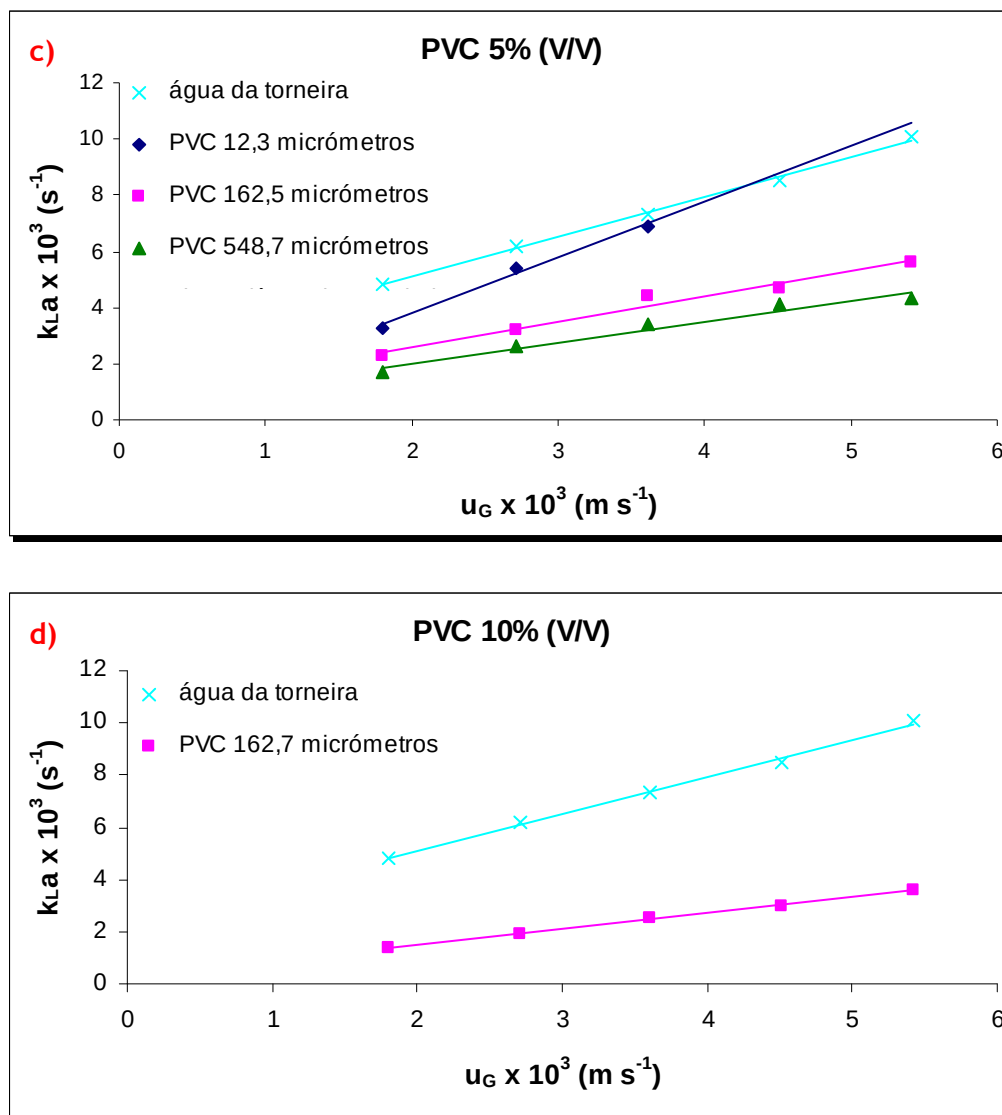


Figura 3-4: Evolução do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido experimental com a velocidade superficial de gás para: a) PVC - 1% (V/V); b) PVC - 3% (V/V); c) PVC - 5% (V/V); d) PVC - 10% (V/V); quando se varia o tamanho das partículas.

Tal como é relatado por Mena (2005), o efeito do tamanho das partículas não é muito notório a baixas concentrações. Todavia, ao contrário do que foi apurado por Mena com partículas de poliestireno, à medida em que se vai aumentando o tamanho das partículas vai-se obtendo menores valores para $k_L a$ (muito visível na Figura 3-4c). Essa possibilidade foi contemplada pelo mesmo investigador, sugerindo este que tal facto poderá estar relacionado com as condições operatórias bem como com as características do sólido em uso (hidrofilia, geometria e densidade). Como ambos os sólidos são hidrofóbicos talvez o cerne da questão resida nas outras duas características, no seu todo ou em parte. Ainda assim, seria interessante investigar se existem diferenças significativas ao nível do grau de hidrofobia. Mena (2005) também chegou à conclusão que a geometria das bolhas era alterada pela

concentração e tamanho das partículas. Segundo ele “as bolhas tornam-se mais redondas à medida que a concentração de sólidos aumenta e à medida que o tamanho de sólidos diminui”. À falta de provas pode admitir-se que a coalescência pode ter alguma responsabilidade no padrão deste comportamento no aspecto em que poder-se-ão dar choques em cadeia das bolhas contra a superfície dos sólidos e dessa forma diminuir a área interfacial específica.

3.2.4 A influência da hidrofília

Pouco se tem escrito, até esta altura, acerca da influência desta característica dos sólidos, quando envolvidos em fenómenos de transferência de massa trifásicos. Com o intuito de se fazer uma breve e pequena abordagem a este aspecto, pois não havia mais tempo, fizeram-se cinco ensaios a diferentes caudais, para a concentração de 1% (V/V), com microesferas de vidro, ocas, de 10,7 μm . A escolha recaiu neste material uma vez que tinha uma densidade próxima ao do PVC e porque o vidro é hidrofílico. Idealmente a escolha do tamanho iria para partículas das centenas dos micrómetros. Contudo, as partículas usadas neste trabalho já existiam no laboratório. Tentou-se também fazer um ensaio com areia, com partículas de 494,6 μm . Infelizmente esta areia tem uma densidade de 2,92 g cm^{-3} e tal levou a que a areia, nas condições de trabalho, se depositasse toda no fundo.

De antemão sabe-se, por informação publicada (Tsutsumi, et al., 1991) e pelo senso comum, que as partículas hidrofílicas tendem a dispersar-se bem no leito da solução, enquanto as partículas hidrofóbicas tendem a agregar-se à interface gás-líquido da bolha.

Na figura seguinte procura-se comparar os efeitos na transferência de massa que os dois tipos de partículas provocam.

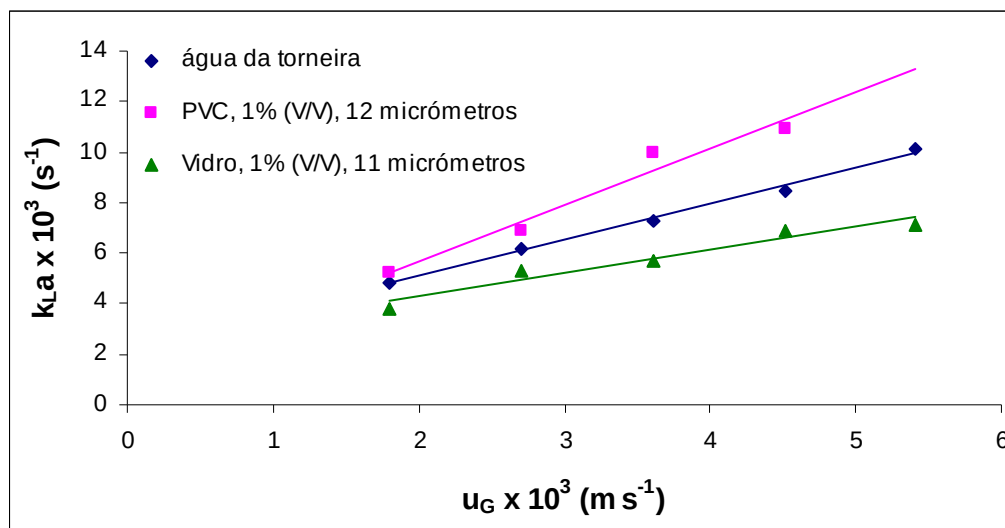


Figura 3-5: Comparação dos dados experimentais entre o PVC e o vidro, tendo por referência a água.

Pela observação da Figura 3-5 nota-se um comportamento ascendente linear à medida que se vai aumentando o caudal de ar reconstituído, e por conseguinte, da velocidade superficial de gás. Tal comportamento já era esperado. Pode-se também constatar que existe aparentemente uma maior transferência de massa no caso do uso de partículas hidrofóbicas face às hidrofílicas. Todavia, esta experiência com cinco ensaios, quando muito, insinua um indício mas é de alguma forma insuficiente como prova. Repare-se que por consulta da tese de Mena (2005) seria de se esperar um resultado contrário ao obtido, se tivermos em conta os resultados práticos, isto é, o uso do vidro resultaria numa maior transferência de massa. Porém, a gama de caudais por ele utilizada é muito mais pequena, o volume de água da torneira, que é usado no reactor, é de cerca de 1 100 mL, o próprio sensor é diferente, já para não se especular sobre a qualidade da água, o tempo de “lavagem” das partículas e dos eventuais erros que se possam cometer. Deve-se ainda referir que, para o caso de Mena, até a própria correlação para a água da torneira resulta em valores superiores aos obtidos neste trabalho. Em suma os resultados não são exactamente comparáveis.

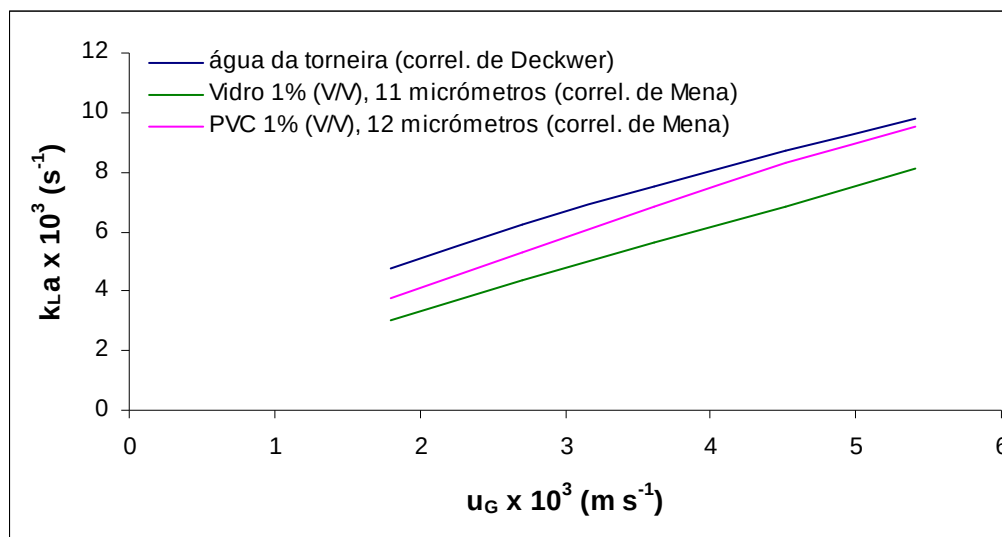


Figura 3-6: Comparação das várias correlações para a água da torneira, PVC e Vidro.

Um facto interessante vem, apesar de tudo, avaliar, de uma forma singela, é certo, os resultados práticos obtidos nesta fase do trabalho. Tendo em conta as correlações que se apresentam em pormenor no próximo subcapítulo, pode-se observar, pela Figura 3-6, que é esperado que a transferência de massa aumente com o aumento da velocidade superficial de gás e que as partículas hidrofóbicas (PVC), nestas condições, promovam positivamente a transferência de massa, face às partículas hidrofílicas. Mais, se levarmos em conta que a correlação de Mena (2005) nitidamente subestima as partículas de PVC mais pequenas (em maior grau para maiores concentrações) então os resultados práticos fazem sentido.

Existem demasiados fenómenos envolvidos que afectam k_L e a e o seu efeito combinado não é de fácil previsão. A análise em separado de k_L e de a deve ser levada em conta para melhor entendimento dos mecanismos de transferência de massa gás-líquido (Alves, et al., 2004, Kantarci, et al., 2005). Por esta abordagem é, então, possível discernir qual dos dois controla a transferência de massa e quais os fenómenos/propriedades que são preponderantes para o resultado final.

Um facto bem visível veio a confirmar o que já se sabia da teoria. Aquando do uso do PVC notou-se, claramente, que estas partículas eram rejeitadas do seio da solução para as bordas da interface, o que é lógico tendo em conta que são partículas hidrofóbicas. Para o vidro tal não aconteceu. Julga-se que tal diferença na tensão superficial possa ter algum efeito na transferência de massa. Se se levar em conta os factos citados no artigo de outros investigadores (Jamialahmadi, et al., 2001) então, por semelhança de ideias, no uso das partículas de PVC pode esperar-se uma diminuição da tensão superficial da solução e tal significa que o tamanho das bolhas é mais pequeno, aumentando assim a transferência de

massa. Mas, cuidado, podem existir outros fenómenos que sobre-compensem estes efeitos. Do lado do vidro, segundo alguns autores (Garcia-Ochoa, et al., 1997) tal pode dever-se ao aumento da “viscosidade” da solução, promovendo a coalescência e diminuindo assim a transferência de massa. Segundo os mesmos, esta justificação não é totalmente satisfatória, indicando que a interface gás/líquido contribuiu de alguma forma para o resultado. Ainda assim, deve-se ter em conta o “baixo” caudal de ar reconstituído em uso. Pelo que é relatado por Tsutsumi e colaboradores (1991) no caso do uso de partículas hidrofóbicas utilizadas juntamente com pequenas bolhas, como é a circunstância, é de se esperar uma monocamada de partículas sobre a superfície da bolha, resultando este “casamento” num aumento do peso aparente da bolha, diminuindo assim a velocidade de ascensão da bolha, sendo, portanto, este tempo menor que é quando se recorre às partículas hidrofílicas.

Por aquilo que se lê num outro artigo (Kluytmans, et al., 2001) quando os autores se referem um terceiro, o fenómeno é descrito da seguinte forma: as partículas hidrofílicas tendem a repelir a interface gasosa, e desta forma, agindo como “tampão” entre duas bolhas de gás adjacentes, resulta numa diminuição da taxa de coalescência. As partículas hidrofóbicas têm um efeito contrário.

Schumpe e colaboradores (1987) há umas dezenas de anos atrás procuraram fazer uma abordagem à hidrofília mas em meio líquido resinoso com partículas de densidades muito diferentes, tamanhos diferentes a operar em regime “slug”. Julga-se, todavia, que as comparações entre partículas, no referido artigo, não levaram em atenção as diferenças notórias entre o tamanho e as propriedades físicas, quer do vidro quer do polipropileno.

Por tudo isto, é patente que o fenómeno ainda não está dominado e que muito ainda tem de ser feito. É contudo interessante registar que existem justificações válidas para resultados antagónicos.

Quanto à investigação em mãos, é evidente que novas tentativas têm de ser feitas, se possível, com partículas maiores, da ordem das centenas dos micrómetros até porque o tamanho que está envolvido, neste caso, é muito pequeno. Tão pequeno, que as agulhas no dispersor de gás entopem com facilidade.

3.2.5 Algumas correlações

Tendo em vista avaliar a diferença entre os valores práticos obtidos e os valores previstos recorreu-se a duas correlações. Uma delas “generalista” e não iterativa, a

correlação de Kawase-Quicker-Einstein⁶ (KQE). Outra indicada por Mena (2005), ainda mais cuidada mas iterativa.

A correlação de Kawase e colaboradores, equação 19, recomendada para uso geral (Dudley, 1995) por si, só determina k_L . Sendo assim, a esta correlação, e para determinar-se o $k_L a$, foram anexas uma correlação e uma expressão. A correlação de Quicker e colaboradores (Quicker, et al., 1984), equação 20, para a área interfacial específica gás-líquido e a expressão de Einstein (Mena, 2005), equação 21, que relaciona a “viscosidade” efectiva da mistura líquido-sólido com a concentração volumétrica das partículas.

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_{G-L}}{\pi}} \sqrt{\frac{u_G g}{\mu_L}} \quad (19)$$

$$a = 584 u_G^{0,81} (\mu_{ef})^{-0,22} \quad (20)$$

$$\mu_{ef} = \mu_L (1 + 2,5 f) \quad (21)$$

$$k_L a = \left(2 \sqrt{\frac{D_{G-L}}{\pi}} \sqrt{\frac{u_G g}{\mu_L}} \right) \times \left\{ 584 u_G^{0,81} [\mu_L (1 + 2,5 f)]^{-0,22} \right\} \quad (22)$$

Sabendo que:

D_{G-L} é a difusividade molecular do gás no líquido;

g é a aceleração da gravidade;

μ_L é a viscosidade dinâmica do líquido;

μ_{ef} é a “viscosidade” dinâmica efectiva da mistura partícula-fluido;

f é a concentração volumétrica de partículas (V/V).

Como se pode perceber, a correlação KQE, equação 22, não é de difícil aplicabilidade mas requer muita informação. Ainda assim, uma visão mais atenta nota que nesta correlação não é levado em conta o tamanho das partículas nem a diferença de massas volúmicas entre gás e líquido e tal pode explicar os comportamentos desviantes ao esperado, teoricamente.

⁶ Nomeada desta forma, pelo investigador, para fácil identificação. A ordem dos nomes (e iniciais) prende-se com a ordem de cálculo da correlação geral, primeiro “ k_L ” depois “ a ”.

Vejam-se os exemplos das figuras seguintes que ilustram, de alguma forma, o que já era esperado.

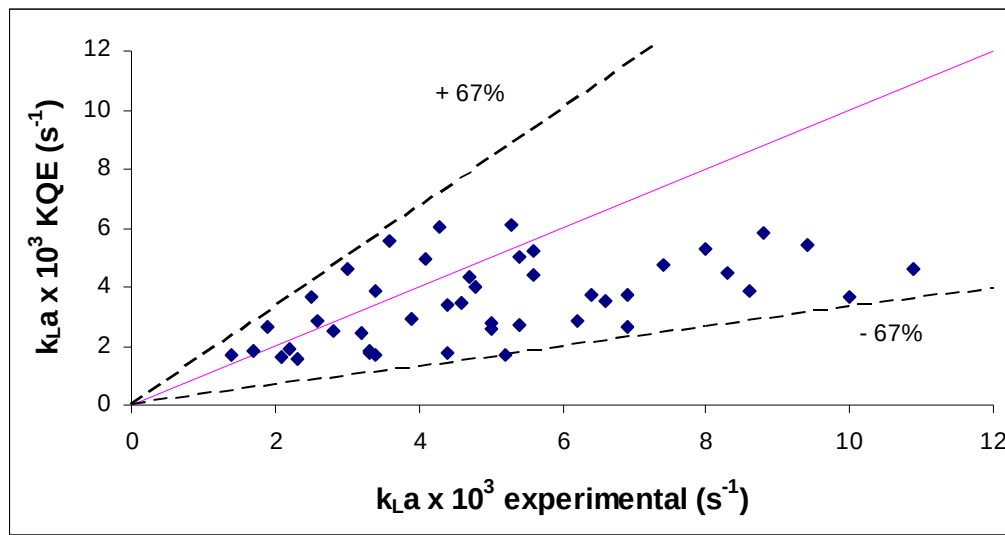


Figura 3-7: Comparação dos dados experimentais com os valores previstos pela correlação KQE para o sistema trifásico ar reconstituído - água da torneira - PVC.

Pela Figura 3-7 nota-se uma considerável discordância entre os resultados práticos e os estimados. O erro relativo percentual máximo foi de 67% e o erro relativo percentual médio foi de 35%. A pronunciada e clara subavaliação da correlação deve-se às partículas pequenas (12,3 μm) e, no que concerne às partículas de 162,5 e 548,7 μm , às “baixas” concentrações (1% V/V) e “baixos” caudais de ar reconstituído, isto é, “baixas” velocidades superficiais de gás. A sobreavaliação deve-se, essencialmente, às concentrações “elevadas” (10% V/V).

Na figura seguinte, Figura 3-8, confirma-se a subavaliação para partículas pequenas, devendo-se referir que à medida que se vai aumentando o caudal de ar reconstituído, melhor é a concordância dos valores.

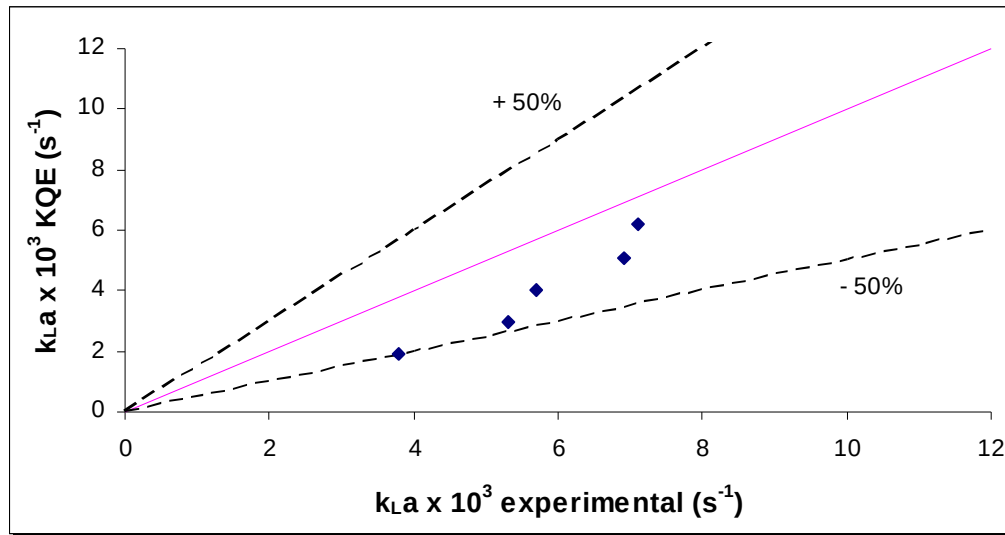


Figura 3-8: Comparação dos dados experimentais com os valores previstos pela correlação KQE para o sistema trifásico ar reconstituído - água da torneira - vidro.

O erro relativo percentual máximo foi de 50% e o erro relativo percentual médio foi de 33%.

Para a correlação mencionada por Mena, na sua tese de Doutoramento (2005), que tem a forma:

$$k_L a = a_1 u_G^{a_2} (1 + d_p)^{a_3} (1 - f)^{a_4} \quad (23)$$

em que os diferentes a_i são parâmetros empíricos e d_p representa o diâmetro da partícula; determinou-se iterativamente, com as estimativas iniciais recolhidas da mesma fonte (embora para outros sistemas trifásicos), os vários $k_L a$ teóricos, minimizando a média dos quadrados dos desvios entre os valores obtidos e os esperados. Nesta correlação é levada em conta o tamanho das partículas.

Os parâmetros determinados para o PVC foram os seguintes:

- $a_1 = 1,00$
- $a_2 = 0,87$
- $a_3 = 0,50$
- $a_4 = 11,29$

De seguida encontra-se a Figura 3-9 que compara os valores obtidos pela correlação de Mena com os valores obtidos na prática.

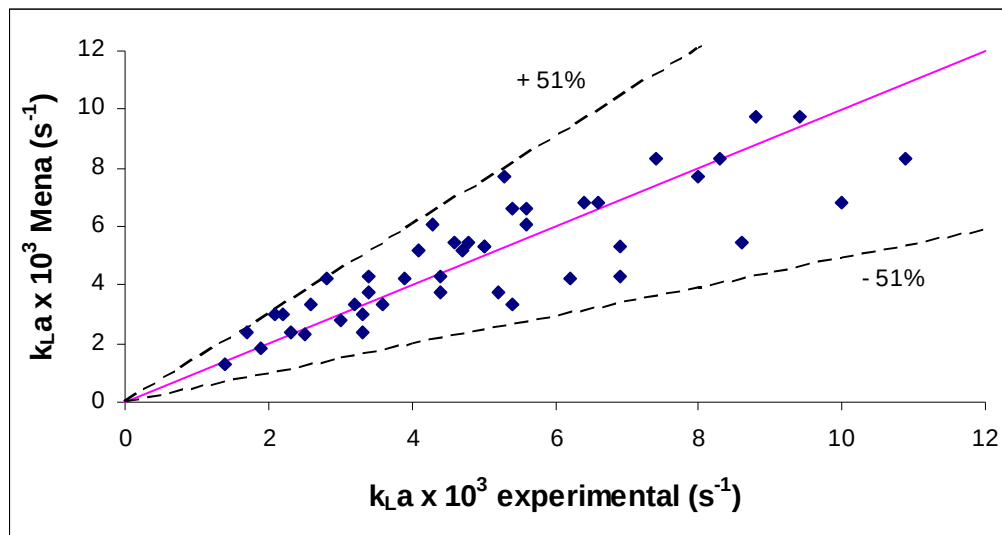


Figura 3-9: Comparação dos dados experimentais com os valores previstos pela correlação Mena para o sistema trifásico ar reconstituído - água da torneira - PVC.

O que rapidamente se nota quando se comparam as Figuras 3-7 e 3-9 é que nesta última o erros relativos percentuais, máximo e médio, foram melhorados para 51% e para e para 19%, respectivamente. Nesta última figura, nota-se um maior equilíbrio na distribuição dos valores sem notórias sub ou sobre avaliações. A contribuição do termo “correctivo” que envolve o tamanho das partículas parece contribuir positivamente para uma melhor exactidão da correlação. Ainda assim os erros relativos são elevados, tendo por base as condições actuais de trabalho. Mais uma vez, as partículas mais pequenas (12,3 μm) mostram que podem estragar a paridade entre os diferentes $k_L a$ abaixo da linha de referência. Acima desta linha, não existe um nítido padrão de comportamento. Vão notando-se valores tresmalhados que correspondem a concentrações de 5 (essencialmente) e 3% (V/V) das partículas de 548,7 μm . Verificam-se também dois valores para partículas de 162,5 μm claramente sobrestimados para a concentração de 3% (V/V), a baixos caudais ($<20 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

Na Figura 3-10, apresentam-se os resultados desta última correlação, de Mena, para as microesferas ocas de vidro.

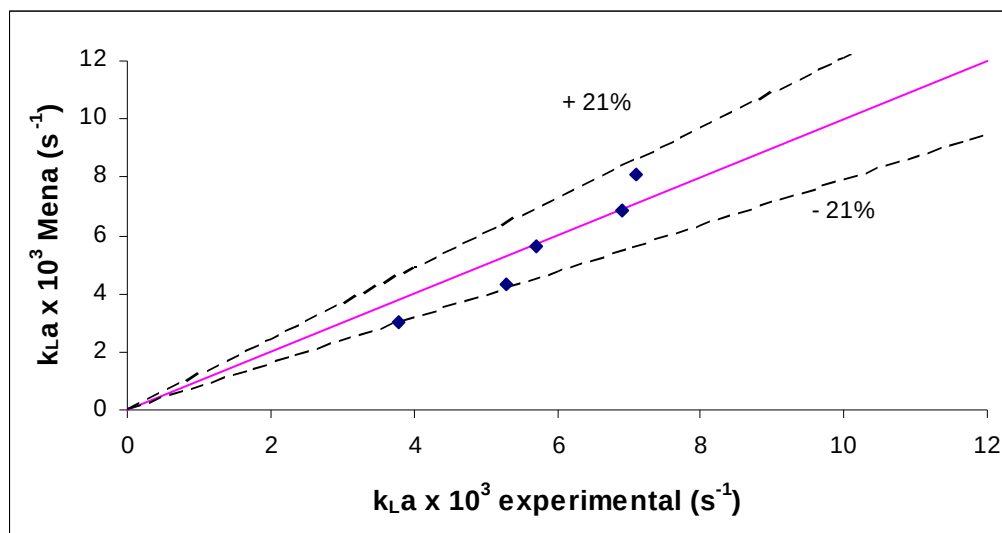


Figura 3-10: Comparação dos dados experimentais com os valores previstos pela correlação Mena para o sistema trifásico ar reconstituído - água da torneira - vidro.

Os parâmetros determinados para as micro-esferas de vidro foram os seguintes:

- $a_1 = 1,00$
- $a_2 = 0,90$
- $a_3 = 0,50$
- $a_4 = 11,29$

Obviamente que não se trata de uma amostra representativa, mas tendo em conta o tamanho das partículas não deixa de ser interessante. O erro relativo percentual máximo foi de 21% para um erro relativo médio de 11%. Muito bom para a amostra que se tem. Note-se que nem existe uma tendência de sobre nem de sub avaliação, já observada também com as partículas de PVC. Uma vez que o tamanho das partículas mais pequenas de PVC e o tamanho destas partículas é aproximadamente o mesmo e tendo em conta as mesmas condições operatórias, não se esperava esta diferença de estimativa, dentro da mesma correlação, isto é, esperava-se também para o vidro uma subestimação. A causa ou as causas para esta anomalia de comportamento deve essencialmente residir em três aspectos:

- Erro de cálculo do investigador para um das correlações;
- Diferença de densidades das partículas dentro da mesma correlação;
- Influência positiva da hidrofobia, para esta correlação, na transferência de massa com um reflexo à altura pela previsão.

Quanto à primeira causa, julga-se ser improvável; testes foram feitos ao ajuste linear para detecção de valores aberrantes, tal como já foi descrito. Nenhum valor saiu do intervalo de referência para residuais-padrão, isto é, de -2 a +2. Também notou-se um comportamento “normal” aquando do aumento do caudal de ar reconstituído; os valores de $k_L a$ foram crescendo. Portanto, não existem causas de peso, quer estatísticas quer “físicas”, que corroborem a primeira hipótese, antes pelo contrário. Recorde-se, também, que havia consistência de resultados para a correlação de KQE entre as partículas de PVC e vidro de tamanho aproximadamente igual.

Quanto à segunda razão, ainda que tenha contribuído de alguma forma, julga-se que essa contribuição não seja significativa. A diferença de densidades é de $0,25 \text{ g cm}^{-3}$.

Quanto à terceira hipótese; seria bom ter-se mais resultados para se analisar o padrão, ou a tendência dos resultados. Ter indícios é razoável, mas insuficiente para se comprovar sem sombra de dúvida esta hipótese. Contudo, se se excluir o impossível, o que resta, por mais improvável que pareça, deve ser a causa. Repare-se que dentro da correlação KQE para as diferentes partículas PVC/Vidro manteve a tendência para se subavaliar os vários $k_L a$. Como os dados práticos advêm da mesma experiência não faz sentido especular sobre:

- Eventual variação na qualidade da água da rede pública entre a experiência com partículas de PVC e a experiência com as partículas de vidro;
- Tempo de lavagem das partículas no leito;
- Complicações inerentes ao diminuto tamanho das partículas usadas com o consequente entupimento do reactor.

4 Conclusões

O coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido $k_L a$ para o reactor e condições operatórias aplicadas

- Aumentou com a velocidade superficial de gás, isto é, com o caudal de ar reconstituído. Tanto para as micro-partículas de PVC como para as micro-esferas de vidro. Foi-se notando um abatimento da taxa de variação do $k_L a$ com u_G à medida que a concentração foi aumentando.
- Diminuiu, geralmente, com o aumento da concentração de sólidos, excepto no caso das micropartículas de PVC, com um tamanho médio de 12,3 μm numa concentração não superior a 1% (V/V).
- Diminuiu com o aumento do tamanho das partículas (PVC), ainda que tal não seja muito evidente para baixas concentrações.
- É maior, nesta primeira abordagem, para partículas hidrofóbicas do que para partículas hidrofílicas, quando as mesma têm aproximadamente as mesmas dimensões e densidades.

Os resultados práticos foram comparados com correlações. Para o sistema bifásico ar reconstituído - água usou-se a correlação de Deckwer e colaboradores (1974). Os resultados práticos e estimados mostraram-se em boa harmonia, quer para a água da torneira quer até para a água destilada. Das duas correlações usadas para os sistemas trifásicos - KQE e Mena - a de Mena apresenta melhores resultados, quer para o PVC, quer para o vidro ainda que tenha algumas limitações.

Este estudo, pela sua aplicabilidade e pela contradição que paira na comunidade da especialidade, deve continuar a ser investigado com afinco, de modo a que todas as dúvidas sejam exorcizadas e que a razão finalmente se implante.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos atingidos

Os principais objectivos foram alcançados e de certa forma suplantados. A monitorização da transferência de massa, em sistema trifásico, variando a ordem de grandeza dos diâmetros das partículas foi feita, mas também foi estudado o impacto da concentração na transferência de massa, bem como o efeito da velocidade superficial. Tudo isto para a mesma natureza de partícula. Para outra natureza foi estudado o efeito da velocidade superficial e o impacto que uma pequena concentração faz à transferência de massa, quando comparada com os parâmetros de líquido (água) sem partículas. No que concerne ao estudo da transferência de massa, face à variação da natureza das partículas, resultados interessantes foram obtidos, com tamanhos e densidades muito próximos.

5.2 Outros trabalhos executados

O aluno teve o prazer de colaborar na assistência da manutenção geral do laboratório. Contactou fornecedores e deu modestos pareceres de aquisição, tendo em conta a melhor relação qualidade - preço. Também chegou a corresponder-se com fabricantes internacionais no intuito de esclarecer dúvidas de operacionalidade e compatibilidade entre instrumentos de análise; pediu catálogos e orçamentos.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

No decorrer deste trabalho dois inconvenientes foram surgindo:

- O efeito do ruído na aquisição do sinal. Este inconveniente foi de alguma forma combatido pela manufactura artesanal de um filtro. Este filtro teve um sucesso moderado, tendo em conta o tamanho especialmente pequeno das partículas.
- O efeito do entupimento das agulhas do dispersor de gás. Esta situação foi inevitável. O tamanho das partículas de sólidos é consideravelmente pequeno e estas circunstâncias só foram solucionadas por “reacção”, procurando desentupir as agulhas. Das duas ocorrências, foi a pior e a que mais problemas causou, quer em tempo dispendido, quer no montante financeiro das reparações. Por forma a que esta situação seja monitorizada sugere-se uma rotina antes e depois dos ensaios. Esta consiste em medir o “holdup” gasoso, em sistema bifásico, sem partículas e comparar os dois resultados. Dependendo

do rigor, poderá ser uma técnica exigente no que toca ao tempo. Um luxo a que muitos investigadores hesitarão recorrer.

Para trabalhos futuros recomenda-se o seguinte:

- Projectar um novo sistema experimental. Um sistema que, idealmente, impeça o entupimento pelos sólidos, se os houver muito pequenos, ou que em contrapartida, seja de rápido desentupimento. O fluido termostático também deve circular convenientemente, sem causar vazamentos.
- Procura do esclarecimento sobre a influência da hidrofília. Quer no aspecto qualitativo mas também no quantitativo, isto é, se dentro da especificidade da natureza da partícula existem consequências para a transferência de massa na graduação da intensidade hidrofóbica e hidrofílica.
- A exemplo da cristalização, saber qual a influência que a forma das partículas incute no fenómeno da transferência de massa em colunas de borbulhamento a operar com sistemas trifásicos.
- Fazer estudos em soluções de uso industrial. O uso de água, como meio líquido, não é recorrente a nível industrial.

5.4 Apreciação final

- Durante a estadia no laboratório teve-se a oportunidade de aprofundar competências pessoais e de relacionamento bem como de actualizar e aplicar competências profissionais.
- Teve-se o privilégio de conviver e trocar informações com pessoas de outras nacionalidades de diferentes vivências e bagagens culturais.
- Estabeleceram-se contactos profissionais entre fornecedores.
- Foi-se útil na manutenção geral do laboratório.
- Exercitou-se o sentido de crítica e promoveu-se o melhor que se podia dar.

Face ao acima exposto dificilmente poderia correr melhor. Excepto, talvez, com mais tempo.

Referências

- Adamson, A. W.; Gast, A. P. - Physical chemistry of surfaces. New York: Wiley Interscience, 1997.
- Alves, S. S.; Maia, C. I.; Vasconcelos, J. M. T. - Gas-liquid mass transfer coefficient in stirred tanks interpreted through bubble contamination kinetics. Chemical Engineering and Processing. 43:7 (2004). p. 823-830.
- Anderson, J. L.; Quinn, J. A. - The transition to slug flow in bubble columns. Chemical Engineering Science. 25:2 (1970). p. 340-341.
- Banisi, S., et al. - EFFECT OF SOLID PARTICLES ON GAS HOLDUP IN FLOTATION COLUMNS .1. MEASUREMENT. Chemical Engineering Science. 50:14 (1995). p. 2329-2334.
- Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. - Transport Phenomena. Wiley International Edition, 1960.
- Chaumat, H., et al. - Mass transfer in bubble column for industrial conditions-effects of organic medium, gas and liquid flow rates and column. Chemical Engineering Science. 60:22 (2005). p. 5930-5936.
- Chisti, Yusuf - Mass Transfer. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- Coulson, J. M.; Richardson, J. F. - Tecnologia Química. 3a. Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- Dean, A.; Voss, D. - Design and Analysis of Experiments. Springer, 1999.
- Deckwer, W. D.; Burckhart, R.; Zoll, G. - Mixing and mass transfer in tall bubble columns. Chemical Engineering Science. 29:11 (1974). p. 2177-2188.
- Dudley, J. - Mass transfer in bubble columns: a comparison of correlations. Water Research. 29:4 (1995). p. 1129-1138.
- Garcia-Ochoa, J., et al. - Hydrodynamics and mass transfer in a suspended solid bubble column with polydispersed high density particles. Chemical Engineering Science. 52:21 (1997). p. 3827-3834.
- Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. - John Wiley & Sons, 2002.
- Jamialahmadi, M., et al. - Study of Bubble Formation Under Constant Flow Conditions. Chemical Engineering Research and Design. 79:5 (2001). p. 523-532.

- Jin, H., et al. - Experimental Study of Oxygen Mass Transfer Coefficient in Bubble Column with High Temperature and High Pressure. *Chemical Engineering & Technology*. 27:12 (2004). p. 1267-1272.
- Kantarci, N.; Borak, F.; Ulgen, K. O. - Bubble column reactors. *Process Biochemistry*. 40:7 (2005). p. 2263-2283.
- Kluytmans, J. H. J., et al. - Gas Holdup in a Slurry Bubble Column: Influence of Electrolyte and Carbon Particles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40:23 (2001). p. 5326-5333.
- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. *Chemical Engineering Journal*. 129:1-3 (2007). p. 67-74.
- Mena, Pedro Miguel Pacheco Neves Carteado - Mass transfer and hydrodynamics in multiphase systems. Porto: [s.n.], 2005.
- Middleman, S. - An Introduction to Mass and Heat Transfer. 1st. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- Quicker, G.; Schumpe, A.; Deckwer, W. D. - Gas-liquid interfacial areas in a bubble column with suspended solids. *Chemical Engineering Science*. 39:1 (1984). p. 179-183.
- Ruen-ngam, D., et al. - Influence of salinity on bubble size distribution and gas-liquid mass transfer in airlift contactors. *Chemical Engineering Journal*. 141:1 (2008). p. 222-232.
- Schumpe, A. ; Saxena, A. K. ; Nigam, K. D. P. - Gas/liquid mass transfer in a bubble column with suspended nonwetable solids. *AIChE Journal*. 33:11 (1987). p. 1916-1920.
- Tsutsumi, A.; Nieh, J. Y.; Fan, L. S. - Particle wettability effects on bubble wake dynamics in gas-liquid-solid fluidization. *Chemical Engineering Science*. 46:9 (1991). p. 2381-2384.
- Vandu, C. O.; Krishna, R. - Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in a Slurry Bubble Column. *Chemical Engineering & Technology*. 26:7 (2003). p. 779-782.
- Wang, T.; Wang, J.; Jin, Y. - Slurry Reactors for Gas-to-Liquid Processes: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46:18 (2007). p. 5824-5847.
- Welty, J. R., et al. - Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer. 5th. John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- Zehner, P.; Kraume, M. - Bubble Columns. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.

Anexos

Anexo 1 Esquema legendado e fotografia da montagem laboratorial

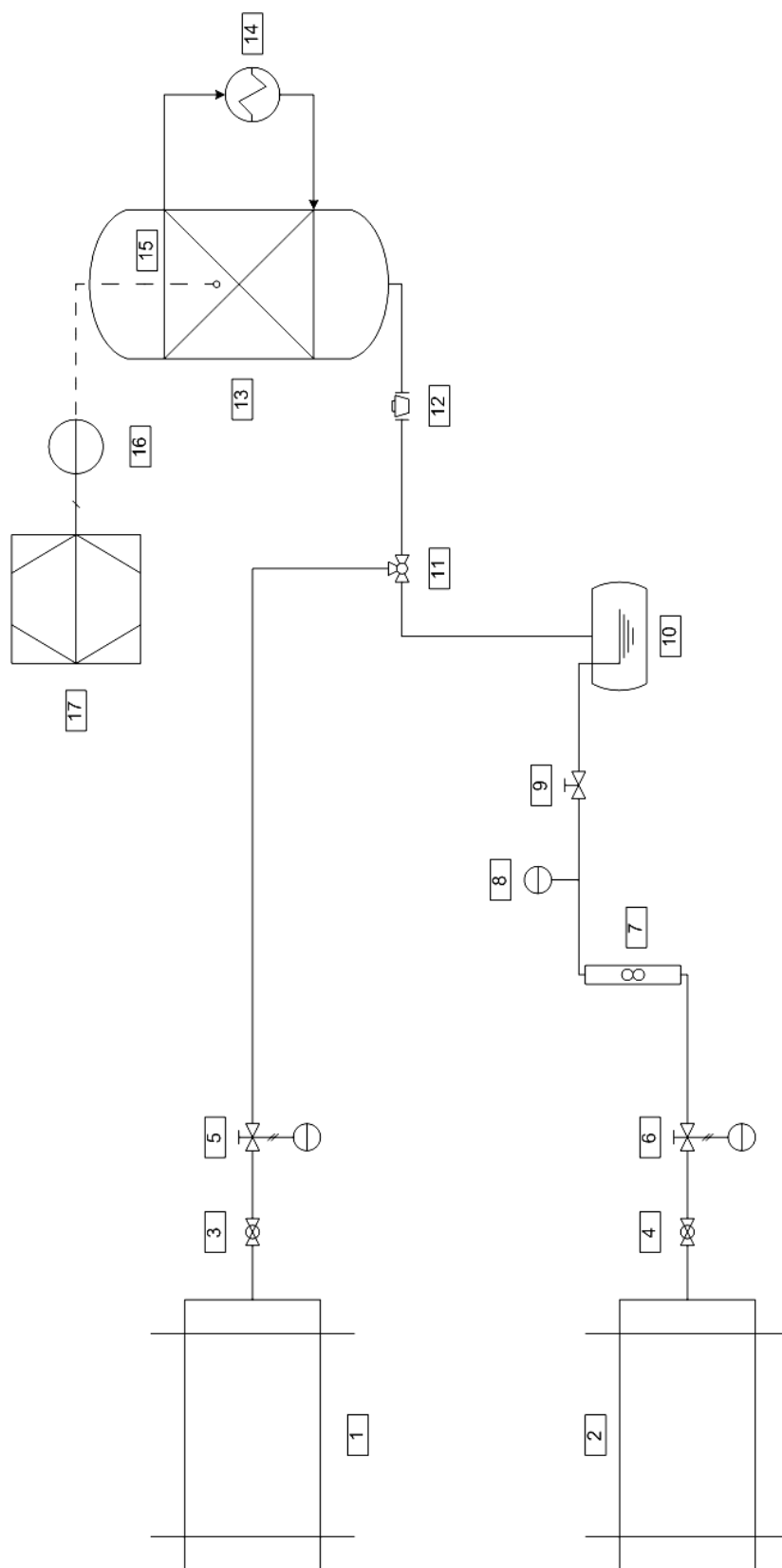


Figura A1- 1: Diagrama da montagem laboratorial.

LEGENDA:

- 1 - Reservatório de azoto.
- 2 - Reservatório de ar reconstituído.
- 3 - Válvula de corte *on-off*; tipo: válvula de esfera. Bitola de 3/8 in (diâmetro nominal de 10 mm). Sem marca.
- 4 - Válvula de corte *on-off*; tipo: válvula de esfera. Bitola de 3/8 in (diâmetro nominal de 10 mm). Sem marca.
- 5 - Manorredutor de canalização. Marca: Air Liquide.
- 6 - Manorredutor de canalização. Marca: Air Liquide.
- 7 - Rotâmetro KDG Mobrey 2-B-150 S
- 8 - Manómetro; gama de operação: 0,0 - 2,5 bar. Marca Wika.
- 9 - Válvula de controlo; modelo *One-Way Flow Control Valve* GR-1/8-B. Marca Festo.
- 10 - Humidificador (frasco lavador do ar reconstituído) de vidro.
- 11 - Válvula direcciona de três vias, de operação em L; tipo: válvula de esfera. Bitola de 1/4 in (diâmetro nominal de 6 mm). Marca Legris.
- 12 - Válvula de corte *on-off*. De encaixe rápido; modelo HE-2-QS-6. Marca Festo.
- 13 - Coluna de borbulhamento de Perspex (ver Anexo 2)
- 14 - Banho termostático:
 - Cabeça para banho termostático, modelo: ET Basic. Marca IKA Yellow Line.
 - Tanque em Perspex com as seguintes dimensões (em cm): 29x23x20.
 - Tubos de vinil para conexões; diâmetro externo: 8 mm.
- 15 - Sensor de oxigénio dissolvido Cellox 325, com compensação de temperatura e com câmara para calibração/guarda Oxical-SL. Marca: WTW.
- 16 - Medidor de oxigénio dissolvido Oxi 340i. Marca: WTW.
- 17 - Computador conectado com o medidor através de um cabo de interface RS 232. Software instalado, em ambiente Windows, MultiLab Pilot V5_02 (versão Inglesa).

As condutas gasosas são de cobre (10 mm de diâmetro externo) até aos manorredutores. Daí em diante as condutas são de poliuretano, azuis, com um diâmetro interno de 4 mm e um diâmetro externo de 6 mm (marca: Festo; modelo: PU-4-BL).

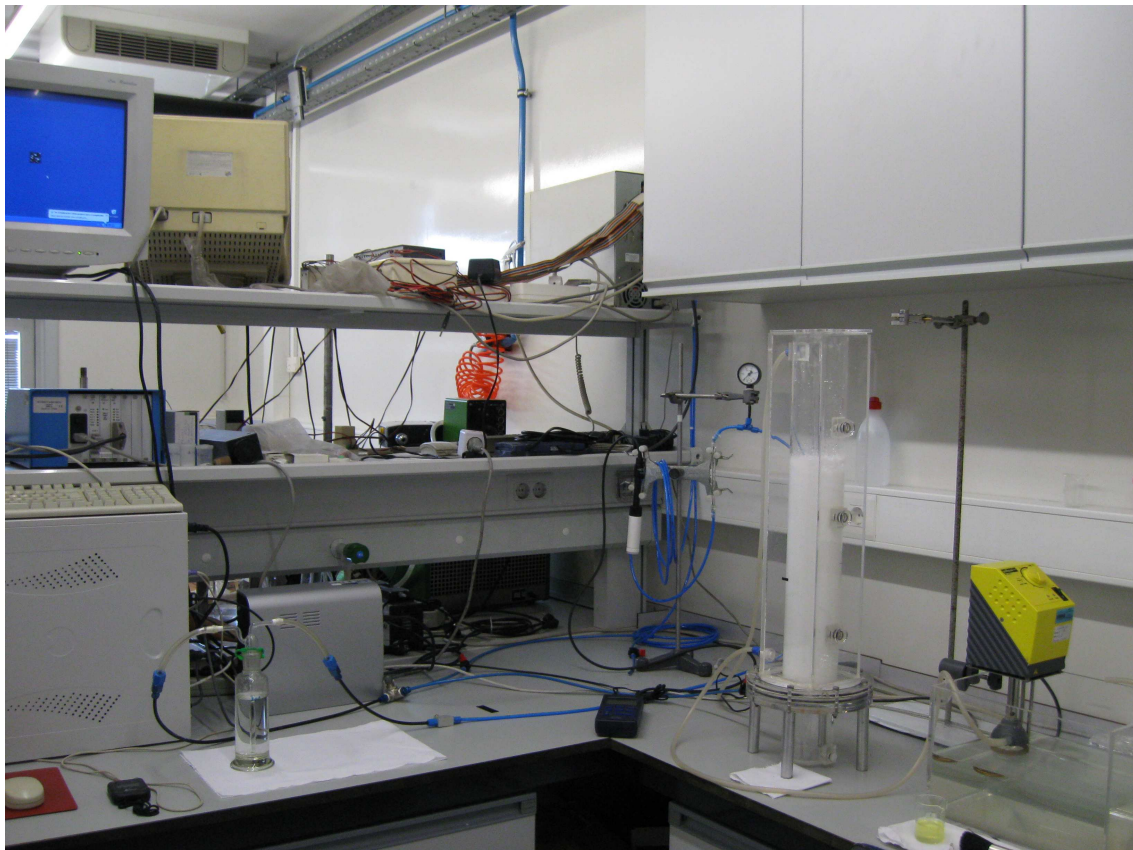


Figura A1- 2: Fotografia digital da montagem laboratorial aquando do arranque de uma experiência, na fase da desoxigenação da mistura água da torneira - PVC 5% (V/V); tamanho das partículas de PVC 162,5 μm .

Anexo 2 Esquema, características e fotografia da coluna de borbulhamento

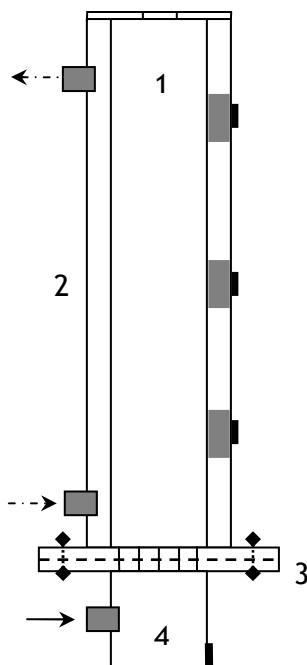


Figura A2- 1: Figura da coluna de borbulhamento.

Tabela A2- 1: Tabela informativa das características da coluna de borbulhamento.

Estrutura	Características	mm
1: Coluna cilíndrica	Diâmetro interno	84
	Espessura	3
	Altura	600
2: Camisa quadrangular	Largura	110
	Espessura	8
	Altura	600
3: Distribuidor de gás	Espessura	5
4: Câmara gasosa	Diâmetro interno	84
	Espessura	3
	Altura	100

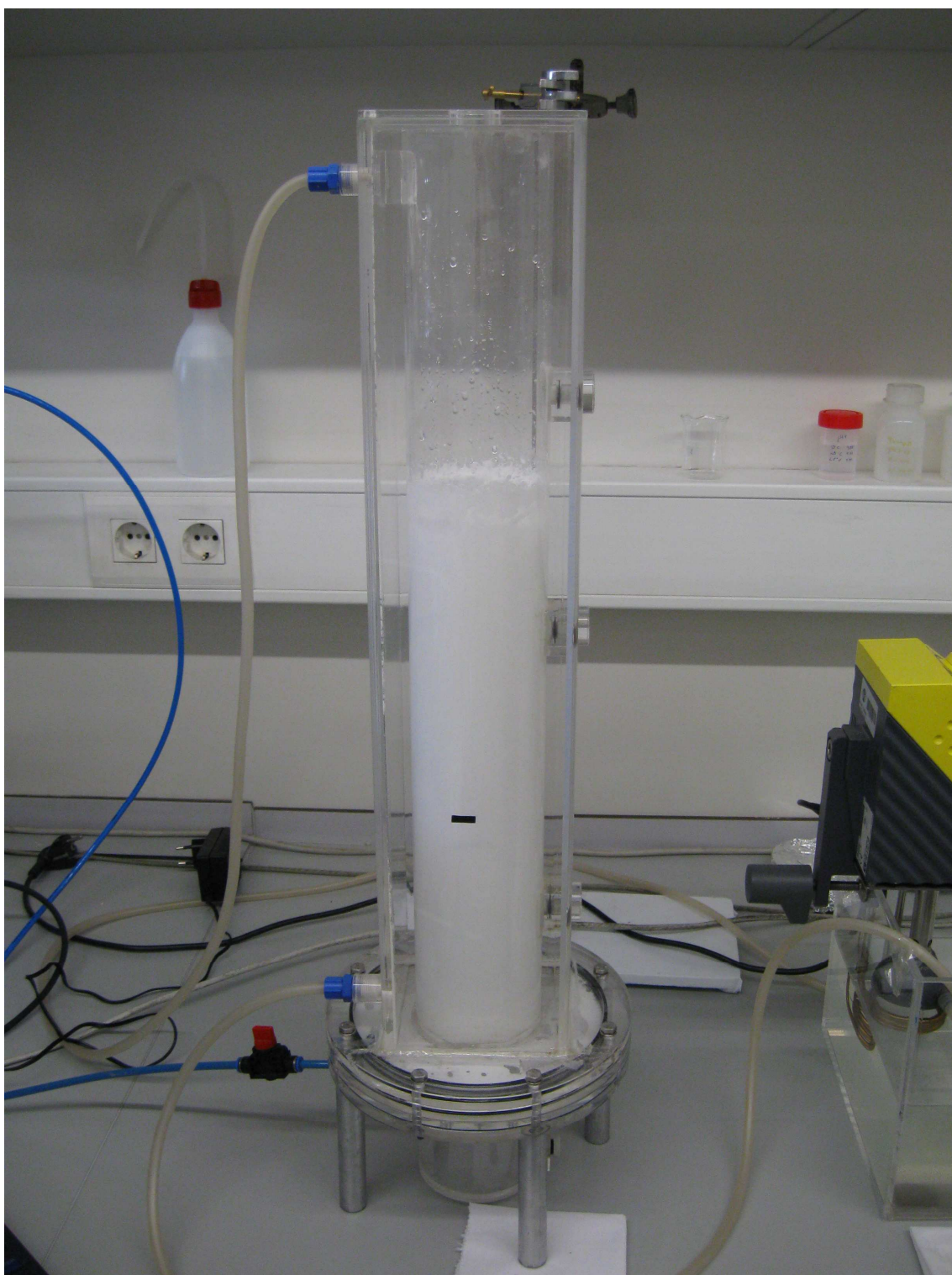


Figura A2- 2: Fotografia digital da coluna de borbulhamento aquando do arranque de uma experiência, na fase da desoxigenação da mistura água da torneira - PVC 5% (V/V); tamanho das partículas de PVC 162,5 μm .

Anexo 3 Exemplo da forma como a temperatura evolui ao longo de um ensaio para o mesmo caudal.

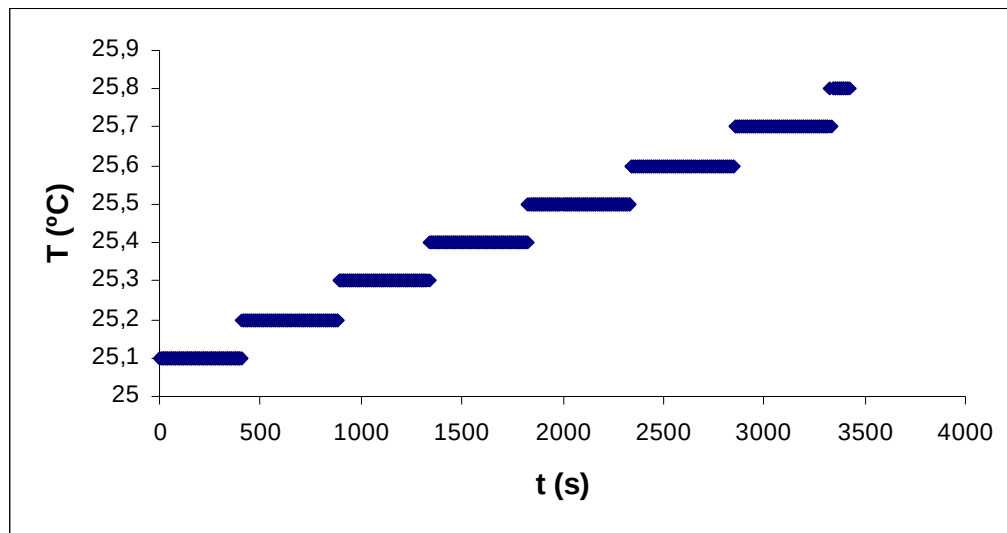


Figura A3- 1: Evolução da temperatura com o tempo ao longo de um ensaio com partículas de 548,7 μm, a 5% (V/V), caudal a $10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ e velocidade superficial de gás a $1,8 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

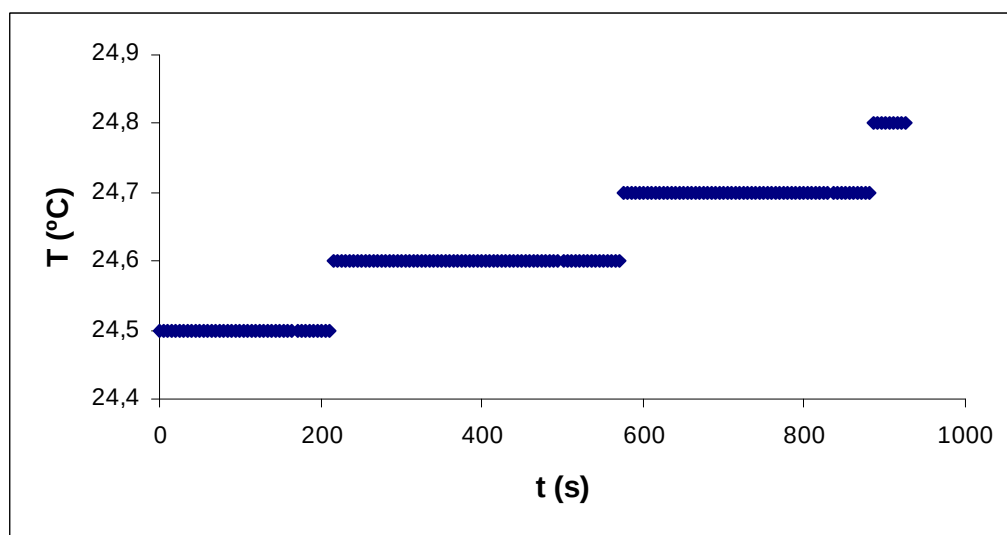


Figura A3- 2: Evolução da temperatura com o tempo ao longo de um ensaio com partículas de 12,3 μm, a 5% (V/V), caudal a $20 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ e velocidade superficial de gás a $3,6 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Anexo 4 Exemplo do tipo de informação que é fornecida ao operador após uma calibração rápida do medidor com a câmara Oxical-SL.

(Dados obtidos via computador)

CALIBRATION PROTOCOL

02.05.08 11:39

Device No.: 00003749

CALIBRATION O2

Cal Time: 02.05.08 / 11:39

Cal Interval: 14d

OxiCal: Cellox Tauto AR

Relative Slope : 1.03

Probe : +++

Anexo 5 Referências listadas por palavras-chave

2-PHASE PARTITIONING BIOREACTORS (1)

- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.

BIOREACTOR (2)

- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.
- Kantarci, N.; Borak, F.; Ulgen, K. O. - Bubble column reactors. Process Biochemistry. 40:7 (2005). p. 2263-2283.

BUBBLE (3)

- Alves, S. S.; Maia, C. I.; Vasconcelos, J. M. T. - Gas-liquid mass transfer coefficient in stirred tanks interpreted through bubble contamination kinetics. Chemical Engineering and Processing. 43:7 (2004). p. 823-830.
- Jamialahmadi, M., et al. - Study of Bubble Formation Under Constant Flow Conditions. Chemical Engineering Research and Design. 79:5 (2001). p. 523-532.
- Tsutsumi, A.; Nieh, J. Y.; Fan, L. S. - Particle wettability effects on bubble wake dynamics in gas-liquid-solid fluidization. Chemical Engineering Science. 46:9 (1991). p. 2381-2384.

BUBBLE BEHAVIOR (1)

- Ruen-ngam, D., et al. - Influence of salinity on bubble size distribution and gas-liquid mass transfer in airlift contactors. Chemical Engineering Journal. 141:1 (2008). p. 222-232.

BUBBLE COLUMN (11)

- Anderson, J. L.; Quinn, J. A. - The transition to slug flow in bubble columns. Chemical Engineering Science. 25:2 (1970). p. 340-341.
- Chaumat, H., et al. - Mass transfer in bubble column for industrial conditions-effects of organic medium, gas and liquid flow rates and column. Chemical Engineering Science. 60:22 (2005). p. 5930-5936.
- Deckwer, W. D.; Burckhart, R.; Zoll, G. - Mixing and mass transfer in tall bubble columns. Chemical Engineering Science. 29:11 (1974). p. 2177-2188.
- Dudley, J. - Mass transfer in bubble columns: a comparison of correlations. Water Research. 29:4 (1995). p. 1129-1138.
- Garcia-Ochoa, J., et al. - Hydrodynamics and mass transfer in a suspended solid bubble column with polydispersed high density particles. Chemical Engineering Science. 52:21 (1997). p. 3827-3834.
- Jin, H., et al. - Experimental Study of Oxygen Mass Transfer Coefficient in Bubble Column with High Temperature and High Pressure. Chemical Engineering & Technology. 27:12 (2004). p. 1267-1272.
- Kantarci, N.; Borak, F.; Ulgen, K. O. - Bubble column reactors. Process Biochemistry. 40:7 (2005). p. 2263-2283.
- Kluytmans, J. H. J., et al. - Gas Holdup in a Slurry Bubble Column: Influence of Electrolyte and Carbon Particles. Ind. Eng. Chem. Res. 40:23 (2001). p. 5326-5333.
- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.
- Quicker, G.; Schumpe, A.; Deckwer, W. D. - Gas-liquid interfacial areas in a bubble column with suspended solids. Chemical Engineering Science. 39:1 (1984). p. 179-183.

- Schumpe, A. ; Saxena, A. K. ; Nigam, K. D. P. - Gas/liquid mass transfer in a bubble column with suspended nonwetable solids. AIChE Journal. 33:11 (1987). p. 1916-1920.

CARBON (1)

- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.

CHEMICAL TECHNOLOGY (2)

- Chisti, Yusuf - Mass Transfer. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- Zehner, P.; Kraume, M. - Bubble Columns. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.

CORRELATIONS (2)

- Dudley, J. - Mass transfer in bubble columns: a comparison of correlations. Water Research. 29:4 (1995). p. 1129-1138.
- Mena, Pedro Miguel Pacheco Neves Carteado - Mass transfer and hydrodynamics in multiphase systems. Porto: [s.n.], 2005.

DIFFUSION (1)

- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.

DISPERSION (1)

- Banisi, S., et al. - EFFECT OF SOLID PARTICLES ON GAS HOLDUP IN FLOTATION COLUMNS .1. MEASUREMENT. Chemical Engineering Science. 50:14 (1995). p. 2329-2334.

ENCYCLOPEDIA (2)

- Chisti, Yusuf - Mass Transfer. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- Zehner, P.; Kraume, M. - Bubble Columns. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.

ENHANCEMENT (1)

- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.

FINE PARTICLES (1)

- Banisi, S., et al. - EFFECT OF SOLID PARTICLES ON GAS HOLDUP IN FLOTATION COLUMNS .1. MEASUREMENT. Chemical Engineering Science. 50:14 (1995). p. 2329-2334.

FLOW (1)

- Banisi, S., et al. - EFFECT OF SOLID PARTICLES ON GAS HOLDUP IN FLOTATION COLUMNS .1. MEASUREMENT. Chemical Engineering Science. 50:14 (1995). p. 2329-2334.

FLUID DYNAMICS (1)

- Kantarci, N.; Borak, F.; Ulgen, K. O. - Bubble column reactors. Process Biochemistry. 40:7 (2005). p. 2263-2283.

GAS HOLDUP (1)

- Kantarci, N.; Borak, F.; Ulgen, K. O. - Bubble column reactors. Process Biochemistry. 40:7 (2005). p. 2263-2283.

HANDBOOK (6)

- Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. - John Wiley & Sons, 2002.
- Adamson, A. W.; Gast, A. P. - Physical chemistry of surfaces. New York: Wiley Interscience, 1997.
- Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. - Transport Phenomena. Wiley International Edition, 1960.
- Dean, A.; Voss, D. - Design and Analysis of Experiments. Springer, 1999.
- Middleman, S. - An Introduction to Mass and Heat Transfer. 1st. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- Welty, J. R., et al. - Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer. 5th. John Wiley & Sons, Inc., 2008.

HEAT TRANSFER (1)

- Kantarci, N.; Borak, F.; Ulgen, K. O. - Bubble column reactors. Process Biochemistry. 40:7 (2005). p. 2263-2283.

HIDRODINÂMICA (1)

- Mena, Pedro Miguel Pacheco Neves Carteadó - Mass transfer and hydrodynamics in multiphase systems. Porto: [s.n.], 2005.

HYDRODYNAMICS (6)

- Banisi, S., et al. - EFFECT OF SOLID PARTICLES ON GAS HOLDUP IN FLOTATION COLUMNS .1. MEASUREMENT. Chemical Engineering Science. 50:14 (1995). p. 2329-2334.
- Chaumat, H., et al. - Mass transfer in bubble column for industrial conditions-effects of organic medium, gas and liquid flow rates and column. Chemical Engineering Science. 60:22 (2005). p. 5930-5936.
- Garcia-Ochoa, J., et al. - Hydrodynamics and mass transfer in a suspended solid bubble column with polydispersed high density particles. Chemical Engineering Science. 52:21 (1997). p. 3827-3834.
- Jamialahmadi, M., et al. - Study of Bubble Formation Under Constant Flow Conditions. Chemical Engineering Research and Design. 79:5 (2001). p. 523-532.
- Mena, Pedro Miguel Pacheco Neves Carteadó - Mass transfer and hydrodynamics in multiphase systems. Porto: [s.n.], 2005.
- Ruen-ngam, D., et al. - Influence of salinity on bubble size distribution and gas-liquid mass transfer in airlift contactors. Chemical Engineering Journal. 141:1 (2008). p. 222-232.

INDUSTRIAL CHEMISTRY (1)

- Zehner, P.; Kraume, M. - Bubble Columns. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.

k(L)a (1)

- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.

KINETICS (1)

- Alves, S. S.; Maia, C. I.; Vasconcelos, J. M. T. - Gas-liquid mass transfer coefficient in stirred tanks interpreted through bubble contamination kinetics. Chemical Engineering and Processing. 43:7 (2004). p. 823-830.

LIQUID (1)

- Banisi, S., et al. - EFFECT OF SOLID PARTICLES ON GAS HOLDUP IN FLOTATION COLUMNS .1. MEASUREMENT. Chemical Engineering Science. 50:14 (1995). p. 2329-2334.

MANUAL (1)

- Coulson, J. M.; Richardson, J. F. - Tecnologia Química. 3a. Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

MASS TRANSFER (15)

- Banisi, S., et al. - EFFECT OF SOLID PARTICLES ON GAS HOLDUP IN FLOTATION COLUMNS .1. MEASUREMENT. Chemical Engineering Science. 50:14 (1995). p. 2329-2334.
- Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. - Transport Phenomena. Wiley International Edition, 1960.

- Chaumat, H., et al. - Mass transfer in bubble column for industrial conditions-effects of organic medium, gas and liquid flow rates and column. *Chemical Engineering Science*. 60:22 (2005). p. 5930-5936.
- Deckwer, W. D.; Burckhart, R.; Zoll, G. - Mixing and mass transfer in tall bubble columns. *Chemical Engineering Science*. 29:11 (1974). p. 2177-2188.
- Dudley, J. - Mass transfer in bubble columns: a comparison of correlations. *Water Research*. 29:4 (1995). p. 1129-1138.
- Garcia-Ochoa, J., et al. - Hydrodynamics and mass transfer in a suspended solid bubble column with polydispersed high density particles. *Chemical Engineering Science*. 52:21 (1997). p. 3827-3834.
- Jin, H., et al. - Experimental Study of Oxygen Mass Transfer Coefficient in Bubble Column with High Temperature and High Pressure. *Chemical Engineering & Technology*. 27:12 (2004). p. 1267-1272.
- Kantarci, N.; Borak, F.; Ulgen, K. O. - Bubble column reactors. *Process Biochemistry*. 40:7 (2005). p. 2263-2283.
- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. *Chemical Engineering Journal*. 129:1-3 (2007). p. 67-74.
- Mena, Pedro Miguel Pacheco Neves Carteado - Mass transfer and hydrodynamics in multiphase systems. Porto: [s.n.], 2005.
- Middleman, S. - An Introduction to Mass and Heat Transfer. 1st. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- Quicker, G.; Schumpe, A.; Deckwer, W. D. - Gas-liquid interfacial areas in a bubble column with suspended solids. *Chemical Engineering Science*. 39:1 (1984). p. 179-183.
- Ruen-ngam, D., et al. - Influence of salinity on bubble size distribution and gas-liquid mass transfer in airlift contactors. *Chemical Engineering Journal*. 141:1 (2008). p. 222-232.
- Schumpe, A. ; Saxena, A. K. ; Nigam, K. D. P. - Gas/liquid mass transfer in a bubble column with suspended nonwetttable solids. *AIChE Journal*. 33:11 (1987). p. 1916-1920.

- Welty, J. R., et al. - Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer. 5th. John Wiley & Sons, Inc., 2008.

MAXIMUM GAS(1)

- Banisi, S., et al. - EFFECT OF SOLID PARTICLES ON GAS HOLDUP IN FLOTATION COLUMNS .1. MEASUREMENT. Chemical Engineering Science. 50:14 (1995). p. 2329-2334.

MEASUREMENT METHOD (1)

- Chaumat, H., et al. - Mass transfer in bubble column for industrial conditions-effects of organic medium, gas and liquid flow rates and column. Chemical Engineering Science. 60:22 (2005). p. 5930-5936.

MULTIPHASE FLOW (1)

- Chaumat, H., et al. - Mass transfer in bubble column for industrial conditions-effects of organic medium, gas and liquid flow rates and column. Chemical Engineering Science. 60:22 (2005). p. 5930-5936.

OXYGEN TRANSFER RATE (1)

- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.

PARTICLES (1)

- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.

PHYSICAL ABSORPTION (1)

- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.

PHYSICAL CHEMISTRY (2)

- Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. - John Wiley & Sons, 2002.
- Adamson, A. W.; Gast, A. P. - Physical chemistry of surfaces. New York: Wiley Interscience, 1997.

PRESSURE DIFFERENCE (1)

- Ruen-ngam, D., et al. - Influence of salinity on bubble size distribution and gas-liquid mass transfer in airlift contactors. Chemical Engineering Journal. 141:1 (2008). p. 222-232.

RESIDENCE TIME DISTRIBUTION (1)

- Chaumat, H., et al. - Mass transfer in bubble column for industrial conditions-effects of organic medium, gas and liquid flow rates and column. Chemical Engineering Science. 60:22 (2005). p. 5930-5936.

SLURRY (1)

- Garcia-Ochoa, J., et al. - Hydrodynamics and mass transfer in a suspended solid bubble column with polydispersed high density particles. Chemical Engineering Science. 52:21 (1997). p. 3827-3834.

SLURRY BUBBLE COLUMN (2)

- Banisi, S., et al. - EFFECT OF SOLID PARTICLES ON GAS HOLDUP IN FLOTATION COLUMNS .1. MEASUREMENT. Chemical Engineering Science. 50:14 (1995). p. 2329-2334.
- Vandu, C. O.; Krishna, R. - Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in a Slurry Bubble Column. Chemical Engineering & Technology. 26:7 (2003). p. 779-782.

SLURRY REACTORS (2)

- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.
- Wang, T.; Wang, J.; Jin, Y. - Slurry Reactors for Gas-to-Liquid Processes: A Review. Ind. Eng. Chem. Res. 46:18 (2007). p. 5824-5847.

SOLID-LIQUID TWO-PHASE PARTITIONING (1)

- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.

SOLIDS(6)

- Banisi, S., et al. - EFFECT OF SOLID PARTICLES ON GAS HOLDUP IN FLOTATION COLUMNS .1. MEASUREMENT. Chemical Engineering Science. 50:14 (1995). p. 2329-2334.
- Garcia-Ochoa, J., et al. - Hydrodynamics and mass transfer in a suspended solid bubble column with polydispersed high density particles. Chemical Engineering Science. 52:21 (1997). p. 3827-3834.
- Kluytmans, J. H. J., et al. - Gas Holdup in a Slurry Bubble Column: Influence of Electrolyte and Carbon Particles. Ind. Eng. Chem. Res. 40:23 (2001). p. 5326-5333.
- Quicker, G.; Schumpe, A.; Deckwer, W. D. - Gas-liquid interfacial areas in a bubble column with suspended solids. Chemical Engineering Science. 39:1 (1984). p. 179-183.
- Schumpe, A. ; Saxena, A. K. ; Nigam, K. D. P. - Gas/liquid mass transfer in a bubble column with suspended nonwetable solids. AIChE Journal. 33:11 (1987). p. 1916-1920.
- Tsutsumi, A.; Nieh, J. Y.; Fan, L. S. - Particle wettability effects on bubble wake dynamics in gas-liquid-solid fluidization. Chemical Engineering Science. 46:9 (1991). p. 2381-2384.

SORPTION (1)

- Littlejohns, J. V.; Daugulis, A. J. - Oxygen transfer in a gas-liquid system containing solids of varying oxygen affinity. Chemical Engineering Journal. 129:1-3 (2007). p. 67-74.

SPARGED REACTORS (1)

- Banisi, S., et al. - EFFECT OF SOLID PARTICLES ON GAS HOLDUP IN FLOTATION COLUMNS .1. MEASUREMENT. Chemical Engineering Science. 50:14 (1995). p. 2329-2334.

TANK (1)

- Alves, S. S.; Maia, C. I.; Vasconcelos, J. M. T. - Gas-liquid mass transfer coefficient in stirred tanks interpreted through bubble contamination kinetics. Chemical Engineering and Processing. 43:7 (2004). p. 823-830.

TECHNIQUES OF DESIGN AND ANALYSIS OF EXPERIMENTS (1)

- Dean, A.; Voss, D. - Design and Analysis of Experiments. Springer, 1999.

TECNOLOGIA QUÍMICA (1)

- Coulson, J. M.; Richardson, J. F. - Tecnologia Química. 3a. Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

TESE DE DOUTORAMENTO (1)

- Mena, Pedro Miguel Pacheco Neves Carteador - Mass transfer and hydrodynamics in multiphase systems. Porto: [s.n.], 2005.

TRANSPORT PHENOMENA (1)

- Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. - Transport Phenomena. Wiley International Edition, 1960.

VOLUMETRIC MASS TRANSFER COEFFICIENT (1)

- Vandu, C. O.; Krishna, R. - Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in a Slurry Bubble Column. Chemical Engineering & Technology. 26:7 (2003). p. 779-782.

WETTABILITY (1)

- Tsutsumi, A.; Nieh, J. Y.; Fan, L. S. - Particle wettability effects on bubble wake dynamics in gas-liquid-solid fluidization. Chemical Engineering Science. 46:9 (1991). p. 2381-2384.