

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Estudo da influência da temperatura e de
partículas sólidas na transferência de massa
gás-líquido***

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

Cecília Fernanda de Sá Ferreira



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Professor Fernando Alberto Nogueira da Rocha

Julho de 2009

Agradecimentos

O grau de conhecimento científico atingido neste trabalho não teria sido possível sem o apoio e o encorajamento de algumas pessoas.

Em primeiro lugar, gostava de agradecer ao meu pai que, embora já não esteja entre nós, sempre me encorajou a desenvolver as minhas capacidades, mostrando orgulho em mim por cada obstáculo que eu conseguia ultrapassar. Obrigada pai!

Um abraço enorme para a minha mãe, para o meu irmão Zezinho e para o amor da minha vida, Zé Manel, por terem estado sempre ao meu lado dando-me forças nos momentos de maior cansaço.

Gostava também de agradecer ao meu colega André Assembleia pelo espírito prestativo que demonstrou e pelos conselhos que me deu na elaboração deste projecto.

Sou grata aos meus colegas de laboratório, Issam Khaddour e Vasanth Kumar, que embora provenham de culturas diferentes das minhas, tal facto nunca foi uma barreira à nossa comunicação e entreaajuda.

Em especial, agradeço ao Doutor António Ferreira que me ajudou muito no desenvolvimento deste projecto, tendo sido contagiante a sua dedicação à investigação. Obrigada António, foste impecável!

A toda a boa vontade do pessoal técnico e administrativo do Departamento um bem haja.

Mas porque os últimos são os primeiros...gostaria de agradecer ao Senhor Professor Fernando Rocha por ter me aceiteado como sua aluna, tendo estado sempre disponível para me instruir e esclarecer dúvidas que iam surgindo ao longo deste trabalho.

Resumo

Este trabalho de investigação foi desenvolvido no âmbito do Projecto Desenvolvimento em Ambiente Académico (PDAA) durante o período de Março a Julho de 2009. Neste trabalho estudou-se a transferência de massa em sistemas bifásicos e trifásicos usando uma coluna de borbulhamento. O objectivo principal consistiu no estudo da influência de vários factores intrínsecos aos sistemas em estudo no processo de transferência de massa gás-líquido.

Os aspectos mais relevantes deste projecto passaram por:

- Estudo do efeito da temperatura na transferência de massa em sistema bifásico e trifásico.

- Análise da influência das propriedades da fase sólida, nomeadamente, a concentração, tamanho e densidade nos valores de $k_L a$.

- A utilização da técnica análise de imagem para estudar o efeito da interacção bolha - partícula e bolha - bolha.

O coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido ($k_L a$) foi obtido neste trabalho recorrendo ao método dinâmico. O eléctrodo usado para a medição do oxigénio dissolvido foi do tipo polarográfico. As partículas sólidas foram policloreto de vinilo (PVC) e poliestireno.

No estudo realizado verificou-se que o valor de $k_L a$ é influenciado positivamente com o aumento da temperatura e que diminui com a concentração e o tamanho dos sólidos. A correlação desenvolvida neste trabalho descreveu com um elevado grau de confiança os resultados obtidos.

Por análise de imagem foi constatado que as partículas menos densas, ou seja, as partículas de poliestireno apresentavam uma maior propensão para a sua aglomeração em redor das bolhas. Esta característica contribuiu significativamente para o decréscimo no valor de $k_L a$.

Palavras-chave: Coluna de borbulhamento; transferência de massa; $k_L a$; sólidos; temperatura.

Abstract

This work was developed during the development of the project PDAA in the period of March to July of 2009. In this work, the gas-liquid mass transfer in two and three phase systems was investigated. The main objective was to study the influence of several parameters on the gas-liquid mass transfer in a bubble column.

The aspects more important of this work were:

- The study of the effect of the temperature in mass transfer process in two and three phase systems.
- The study of influence of solid properties, like the concentration, size and density in the value of $k_L a$.
- Use of image analysis technique to study of the interactions bubble-particle and bubble-bubble and their effect on mass transfer.

The volumetric gas-liquid mass transfer coefficient, $k_L a$, was determined in this work using the dynamic method. The electrode used to measure the dissolved oxygen was of the polarographic type. The solid particles were polyvinyl chloride (PVC) and polystyrene.

In this work it was verified that $k_L a$ is influenced positively by temperature and decrease with the concentration and size of solids. The correlation developed in this study describes the results with a high degree of confidence.

The image analysis shows that the particles with lower density, i.e. polystyrene particles, tend more to aggregate around the bubbles, this characteristic contributing significantly for the decrease in $k_L a$.

Keywords: bubble column; mass transfer; $k_L a$; solids; temperature.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Colunas de borbulhamento.....	1
1.1.1	Modo de operação	3
1.1.2	Distribuição de gás.....	5
1.1.3	Medição da concentração de oxigênio na fase líquida	6
1.2	Transferência de massa.....	7
1.2.1	Processos de transferência de massa.....	7
1.2.2	Transferência de massa gás-líquido.....	9
2	Descrição Técnica.....	13
2.1	Descrição do equipamento experimental	13
2.1.1	Policloreto de vinilo (PVC)	16
2.1.2	Poliestireno	17
2.2	Descrição experimental.....	17
2.3	Procedimento para calibração do medidor de oxigênio dissolvido.....	18
2.4	Procedimento de cálculo	19
2.4.1	Determinação da massa de sólidos.....	19
2.4.2	Avaliação de kLa a partir dos dados experimentais.....	19
3	Resultados e discussão:.....	24
3.1	O sistema bifásico ar reconstituído - água destilada	24
3.1.1	Influência da cápsula.....	24
3.1.2	Influência da temperatura	26
3.1.3	Testes de solubilidade	29
3.2	Os sistemas trifásicos ar reconstituído - água destilada - sólido.....	31
3.2.1	Influência da carga	31
3.2.2	Influência do tipo de partículas sólidas : PVC e poliestireno	36
3.2.3	Influência do tamanho das partículas de PVC.....	39
3.3	Correlações	41

4. Conclusões	47
5. Avaliação do trabalho realizado.....	48
5.1 Objectivos Realizados.....	48
5.2 Outros Trabalhos Realizados.....	48
5.3 Limitações e Trabalho Futuro	48
5.4 Apreciação final.....	49
6. Bibliografia	50
Anexo 1	52
Anexo 2.....	53
Anexo 3.....	54

Notação e Glossário

A	Área interfacial total gás-líquido	m^2
a	Área interfacial específica	$m^3 m^{-3}$
a_i	Parâmetros empíricos da correlação do Mena	-
b_1	Declive óptimo da regressão linear do lado esquerdo	s^{-1}
b_2	Declive óptimo da regressão linear do lado direito	s^{-1}
b	Declive da regressão linear ($y_{est} = c + bx$)	s^{-1}
c	Parâmetro da regressão linear ($y_{est} = c + bx$)	-
$C_{G,c}$	Concentração do componente difusivo c no seio do gás longe da interface	$mol m^{-3}$
$C_{G,c}^i$	Concentração do componente difusivo c na interface, do lado gás	$mol m^{-3}$
$C_{L,c}$	Concentração do componente difusivo c no seio do líquido, longe da interface	$mol m^{-3}$
$C_{L,c}^i$	Concentração do componente difusivo c na interface, do lado líquido	$mol m^{-3}$
$C_{L,c}^*$	Concentração de saturação do componente difusivo c no líquido que está em equilíbrio com a fase gasosa	$mol m^{-3}$
$C_{L,c}^0$	Concentração do componente difusivo c no seio do líquido, longe da interface, no início da contagem do tempo	$mol m^{-3}$
D_c	Coefficiente de difusão molecular do componente difusivo c	$m^2 s^{-1}$
d_R	Diâmetro da coluna	m
d_p	Diâmetro da partícula	m
e_s	Fracção volúmica de partículas sólidas	-
F^*	Parâmetro do teste F	-
g	Aceleração gravítica	$m s^{-2}$
H_c	Constante de Henry do componente difusivo c	-

J_c	Fluxo molar do componente difusivo c	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
K_L	Coeficiente global de transferência de massa do lado do líquido	ms^{-1}
k	Coeficiente de transferência de massa	ms^{-1}
k_G	Coeficiente pelicular de transferência de massa do gás	ms^{-1}
k_L	Coeficiente pelicular de transferência de massa do líquido	ms^{-1}
$k_L a$	Coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido	s^{-1}
L	Comprimento da coluna	m
m	Parâmetro das linhas de tendência	-
m_p	Massa das partículas	kg
n	Parâmetro das linhas de tendência	-
N_c	Caudal molar do componente difusivo c	mol s^{-1}
n_{p1}	Número de pontos para regressão linear do lado esquerdo	-
n_{p2}	Número de pontos para regressão linear do lado direito	-
Q_c	Caudal molar do componente difusivo c , por unidade de volume de líquido	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
R^2	Factor de correlação	-
T	Temperatura do líquido	$^{\circ}\text{C}$
t	Tempo	s
u_G	Velocidade superficial do gás	m s^{-1}
V_L	Volume de líquido	m^{-3}
V_p	Volume de partículas	m^{-3}
V_{total}	Volume total (partículas e líquido)	m^{-3}
X	Fracção molar	-
z	Espessura do filme	m

Letras gregas

ρ_p	Massa volúmica das partículas	kg m^{-3}
ρ_L	Massa volúmica do líquido	kg m^{-3}
μ_L	Viscosidade do líquido	Pa.s

Índices

c	Componente
G	Gás
i	Interface
L	Líquido
p	Partícula
R	Radial
s	Sólido
*	Saturação

Acrónimos e abreviações

Esf.	Esférica
Ir.	Irregular
PVC	Policloreto de Vinilo

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Representação esquemática de uma coluna de borbulhamento simples (adaptado de Deckwer (1992))</i>	2
<i>Figura 2: Formas de circulação na coluna de borbulhamento (Deckwer, 1992)</i>	4
<i>Figura 3: Regimes de escoamento mais usuais em colunas de borbulhamento (adaptado de Deckwer (1992))</i>	5
<i>Figura 4: Distribuidores de gás estáticos: a) Prato poroso; b) Prato perfurado; c) “dip tube”; d) Anel perfurado (adaptado de Deckwer (1992)).</i>	6
<i>Figura 5: Ilustração da teoria do filme, em que uma dada substância é transportada da Fase 1 para a Fase 2, através de dois filmes estagnados e de uma interface (Fonseca & Teixeira, 2007).</i>	8
<i>Figura 6: Gradientes de concentração no filme de gás e no filme de líquido na transferência de um dado composto de uma bolha de gás para o seio do líquido. Assume-se que as concentrações no seio de ambas as fases são constantes e que as concentrações na interface estão em equilíbrio (Fonseca & Teixeira, 2007).</i>	9
<i>Figura 7: Perfis de concentração de oxigênio dissolvido durante a aplicação do método dinâmico (Fonseca & Teixeira, 2007).</i>	12
<i>Figura 8: Coluna de borbulhamento</i>	13
<i>Figura 9: Esquema dimensional do dispersor prato perfurado (adaptado de Mena (2005)).</i>	14
<i>Figura 10: Representação esquemática da instalação experimental</i>	15
<i>Figura 11: Análise granulométrica de partículas de PVC.</i>	16
<i>Figura 12: Evolução da concentração de O₂ dissolvido com o tempo para o sistema ar K -água destilada e $u_G = 5,9 \text{ mm s}^{-1}$.</i>	20
<i>Figura 13: Aplicação do teste F aos resultados experimentais do sistema ar K-água destilada, a $u_G = 5,9 \text{ mm s}^{-1}$.</i>	22
<i>Figura 14: Diferentes tipos de cápsulas protectoras utilizadas no sensor</i>	25
<i>Figura 15: Influência da cápsula protectora do sensor na evolução do coeficiente volumétrico de transferência de massa em função da velocidade superficial do gás para o sistema ar k -água destilada a 25°C.</i>	26
<i>Figura 16: Influência da temperatura na evolução do coeficiente volumétrico de transferência de massa a diferentes velocidades superficiais de gás, em ensaios realizados sem cápsula.</i>	27
<i>Figura 17: Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os publicados na literatura (T= 25 °C).</i>	28

Figura 18: Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os publicados na literatura (T= 30 °C).....	28
Figura 19: Variação da solubilidade do O ₂ com a temperatura. Comparação entre os resultados experimentais e os publicados bibliografia (David, 2009).	29
Figura 20: Dependência do kLa com a velocidade superficial, a diferentes concentrações de PVC_I ($d_p= 548,9 \mu m$), para as temperaturas: a) 25°C; b) 30°C; c) 35 °C.	32
Figura 21: Dependência do kLa com a velocidade superficial, a diferentes concentrações de PVC_II ($d_p= 210 \mu m$), para as temperaturas: a) 25°C; b) 30°C.	33
Figura 22: Visualização de algumas imagens obtidas a 500 frames s^{-1} num leito de PVC_I a 3% de concentração, a $u_G= 5,84 m s^{-1}$	34
Figura 23: Dependência do kLa com a velocidade superficial, a diferentes concentrações de poliestireno ($d_p= 591,2 \mu m$), para as temperaturas: a) 25°C; b) 30°C; c) 35 °C.....	35
Figura 24: Comparação dos resultados experimentais obtidos com partículas de PVC e poliestireno.	37
Figura 25: Apresentação sequencial de vídeos em frame s^{-1}	38
Figura 26: Dependência do kLa com a velocidade superficial para a ₁) 1% e 25°C; a ₂) 2,32% e 25°C; a ₃) 4,47% e 25°C; b ₁) 1% e 30°C; b ₂) 2,32% e 30°C; b ₃) 4,33% e 30°C, quando se varia o tamanho das partículas de PVC (PVC_I: $d_p= 548,9 \mu m$; PVC_II: $d_p= 210 \mu m$).....	40
Figura 27: Comparação dos valores experimentais com os da correlação do Mena em sistema bifásico, a temperaturas de: a) 25 °C; b)30 °C; c)35°C.	43
Figura 28: Comparação dos resultados experimentais com os previstos pela correlação a 20°C...	44
Figura 29: Comparação dos resultados experimentais com os previstos pela correlação em sistema trifásico, a temperaturas: a) 25°C; b)30°C; c)35°C.	46
Figura A1-1: Verificação da formação da camada de aglomerados na superfície do líquido.	52
Figura A2-1: Visualização de algumas imagens captadas a 100 frames s^{-1} num leito de P424 a 3% de concentração, a $u_G= 5,84 m s^{-1}$	53

Lista de tabelas

<i>Tabela 1: Diâmetro médio.....</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 2: Condições operatórias</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3: Parâmetros ótimos.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabela A3-1: Informação detalhada das correlações referidas no texto.</i>	<i>54</i>
<i>Tabela A3-2: Informação detalhada das correlações referidas no texto (continuação).....</i>	<i>55</i>

1 Introdução

1.1 Colunas de borbulhamento

Segundo Deckwer (1992), as colunas de borbulhamento são dispositivos de transferência de massa e de reacção em que um ou vários gases são colocados em contacto e reagem com a própria fase líquida podendo estes reagir com esta fase ou com um componente dissolvido ou suspenso na mesma. A fase de transferência de massa, que sob certas condições determina a velocidade a que todo o processo é realizado, pode ter lugar antes e depois da própria reacção química. Consequentemente, grande ênfase é dada às medidas de engenharia que asseguram uma elevada taxa de transferência de massa, isto é, a criação de grandes áreas interfaciais e níveis elevados de intensidade de turbulência.

A forma mais simples de reactores de coluna de borbulhamento é um cilindro vertical, como mostra a Figura 1. O gás entra na parte inferior através de um distribuidor de gás o qual pode variar em termos de design. A fase líquida pode encontrar-se na forma *batch* ou em fase contínua movendo-se em co ou contracorrente.

O topo da coluna de borbulhamento é por vezes alargado para facilitar a separação de gás. O reactor de coluna de borbulhamento é caracterizado por não possuir qualquer meio mecânico para agitação, consequentemente o gás é distribuído mais uniformemente na fase líquida. A razão entre o comprimento e o diâmetro, L/d_R , pode variar muito. Razões entre 3 e 6 são comuns e um $L/d_R \approx 10$ não é frequente. Na verdade este nível é muito frequentemente excedido em laboratório e em testes piloto. O tamanho da coluna de borbulhamento varia de acordo com a utilização pretendida e a taxa de produção. Unidades de 100-200 m³ são consideradas muito grandes na produção da indústria química contudo muito maiores são usadas na biotecnologia em que a duração dos processos é geralmente muito mais longa. Versões com 3000 m³ de capacidade têm sido fornecidas para a produção de proteínas unicelulares a partir do metanol e as colunas de 20 000 m³ são utilizadas para tratamento biológico de efluentes.

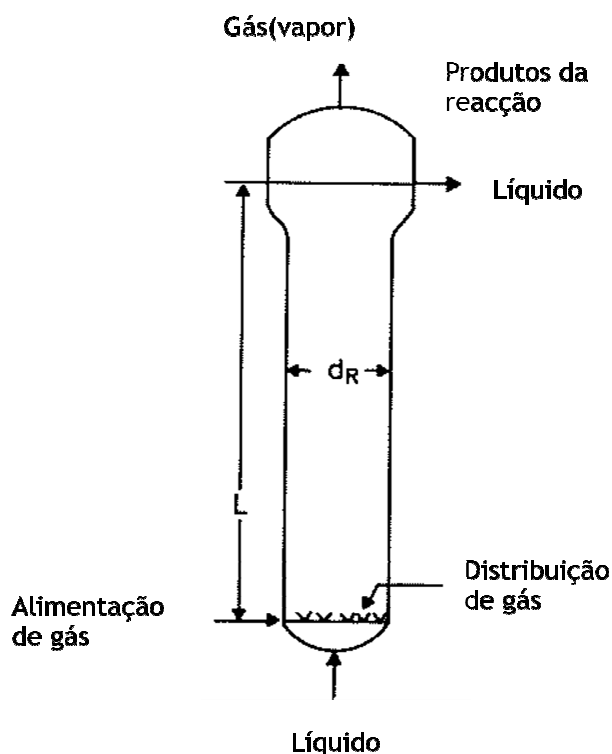


Figura 1: Representação esquemática de uma coluna de borbulhamento simples (adaptado de Deckwer (1992))

Construções simples e inexistência de um meio mecânico de agitação são dois aspectos característicos dos reactores de coluna de bolhas. Por este motivo, a vedação de peças mecânicas (indispensável na existência de meios mecânicos) é desnecessária o que significa que até mesmo gases agressivos podem ser convertidos sem nenhum problema mesmo a elevadas pressões e temperaturas. Em geral, a coluna de borbulhamento é um tipo de reactor adaptável que tem preços razoáveis e pode ser construído em grandes dimensões. Possui elevado coeficiente de transferência de calor que garante uma temperatura uniforme em toda a coluna, mesmo com reacções fortemente exotérmicas. Este facto é de especial relevância quando estão envolvidas reacções cuja selectividade é altamente dependente da temperatura. As colunas de borbulhamento funcionam igualmente bem quando o caudal de gás é elevado e mesmo no caso de colunas do tipo simples (apresentada na Figura 1), a taxa elevada de circulação de líquido (devido ao aumento do arrastamento da bolha de gás) garante que na existência de sólidos, tais como catalisadores, reagentes ou biomassa, estes possam ser distribuídos uniformemente. Por outro lado, a circulação de líquido tem o efeito adverso aumentando o *back-mixing*¹ e se as expectativas de conversão são altas, o volume do reactor aumentará em conformidade. O curto tempo de residência do gás, determinado unicamente pela velocidade de subida da bolha, é uma desvantagem adicional.

¹ Mistura dos produtos da reacção com os reagentes.

No entanto, deve ser sublinhado que este simples arranjo da coluna de borbulhamento, isenta de componentes e peças mecânicas e necessidade de baixa energia de entrada (apenas dispersão do gás), provê um ambiente para interações hidrodinâmicas extremamente complexas. Esta complexidade é ainda ampliada quando nos encontramos na presença de um sistema trifásico, no qual a fase sólida influencia não só os parâmetros relacionados com a hidrodinâmica do sistema, como por exemplo o gás *hold-up*, mas também a transferência de massa, tornando difícil correlacioná-los com um elevado grau de certeza.

1.1.1 Modo de operação

Visto que a fase líquida tem uma densidade significativamente maior que a fase gasosa, o caudal de líquido que passa por uma coluna de borbulhamento é baixo, assim a velocidade superficial do gás, u_G , é o parâmetro mais importante. Este associado com a coalescência na fase líquida determina a área interfacial para transferência de massa. O caudal de gás pode variar muito de acordo com os métodos usados e o nível de conversão especificada. A gama normal, fundamentada num reactor de área de secção transversal vazia, é numa região de 3 a 12 cm s⁻¹, embora, na prática, caudais muito elevados superiores a 1 m s⁻¹ são também utilizados. O gás que passa de forma ascendente pelo reactor em forma de bolha arrasta o líquido com ele, provocando um movimento contrário do líquido circundante a este sistema bolha/líquido arrastado e formando desta forma uma configuração de fluxo como é apresentado na Figura 2. Como as bolhas juntamente com o líquido arrastado tendem a subir pelo centro e as bolhas maiores em particular gravitam também para esta área, daí resulta um perfil de velocidades e de gás *hold-up* radial. O líquido perto das paredes também se move para baixo, transportando consigo pequenas bolhas. Como mostra a Figura 2, uma troca radial entre os elementos do líquido sobrepõe-se ao padrão de circulação axial, provocando uma alta mistura radial que faz com que não seja encontrado praticamente nenhum gradiente de concentração da fase líquida na direcção radial.

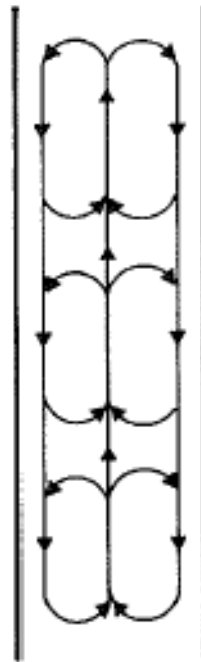


Figura 2: Formas de circulação na coluna de borbulhamento (Deckwer, 1992)

As bolhas são distribuídas uniformemente no líquido quando o caudal de gás é baixo. A distribuição de tamanhos da bolha é relativamente bem definida e uniforme ao longo de toda a coluna. Tal configuração é conhecida como fluxo homogêneo e está representado na Figura 3. No entanto, este estado não é preservado quando o gás atravessa mais rapidamente a coluna. Agregados de bolhas e bolhas maiores são formadas e estas sobem mais rapidamente que as bolhas pequenas. Este tipo de fluxo é denominado heterogêneo e é muito comum devido aos elevados caudais de gás adotados na indústria. Neste caso, parte do gás é transportada ao longo da coluna em forma de grandes bolhas de ascensão rápida. O coeficiente de transferência de massa K_L é maior no caso destas bolhas maiores, mas a área interfacial não aumenta e não é proporcional ao caudal de gás. Consequentemente, a conversão do reagente gasoso atingida numa gama de funcionamento heterogênea é na maioria das vezes abaixo dos valores obtidos na zona homogênea. O estado heterogêneo e os efeitos negativos que advêm deste regime podem ser minimizados tomando medidas tais como o uso de placas perfuradas de forma apropriada, estabilização da circulação e incorporação de distribuidores de gás especiais.

Uma situação peculiar levanta-se em colunas estreitas, como as geralmente usadas em ambiente laboratorial: as grandes bolhas na zona heterogênea são estabilizadas pela parede do tubo e movem-se de modo ascendente ao longo da coluna em forma de pistão. Estas bolhas alongadas (conhecidas como *slugs*) ocupam praticamente toda a secção transversal da coluna e continuam a crescer pelo ajuntamento de bolhas pequenas que encontram ao longo

da sua ascensão. Tal fenómeno é conhecido como fluxo *slug* e é mais propício ocorrer em colunas com diâmetros de cerca de 20 cm ou menos. A taxa de conversão e a capacidade do reactor são baixas e os dados não podem ser transferidos para equipamentos com grandes diâmetros. O fluxo *slug* deve ser estritamente evitado tanto em laboratório como à escala piloto.

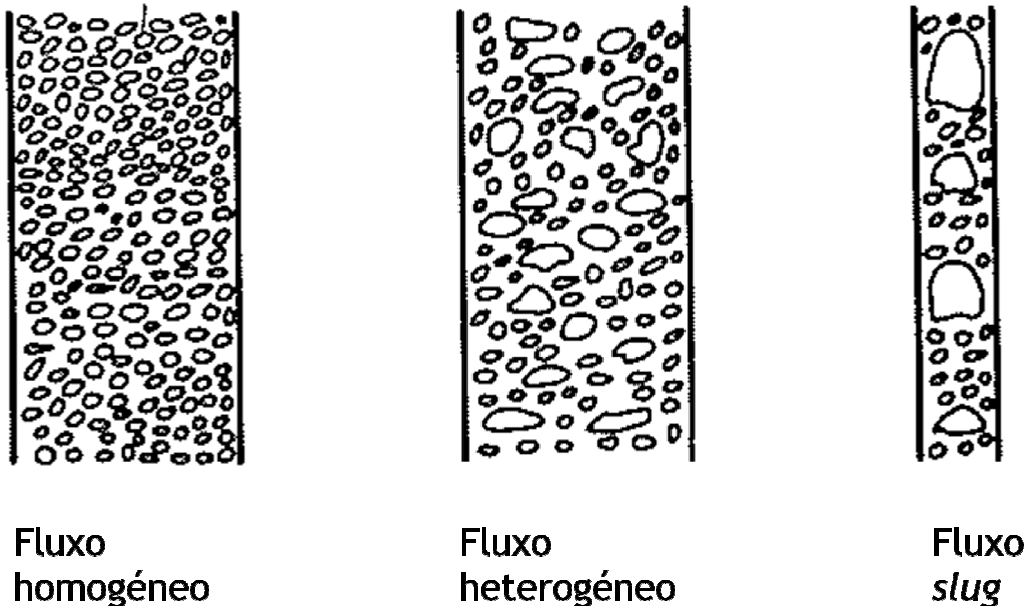


Figura 3: Regimes de escoamento mais usuais em colunas de borbulhamento (adaptado de Deckwer (1992))

1.1.2 Distribuição de gás

A selecção e o *design* do distribuidor de gás são aspectos particularmente importantes nos reactores de coluna de borbulhamento. A distribuição das bolhas e a construção do distribuidor de gás usado têm uma influência decisiva no *hold-up*, na área interfacial e no nível de transferência de massa em toda a coluna, incluindo aquelas em que as bolhas têm de percorrer um longo caminho.

O gás pode ser disperso através de poros ou orifícios, como mostra a Figura 4. Estes equipamentos de dispersão de gás são também conhecidos como distribuidores de gás estáticos em contraste com os dinâmicos, em que o gás é distribuído a partir da energia cinética gerada pela força do líquido. Placas sinterizadas produzem bolhas pequenas e uma distribuição de bolhas uniforme. Podem ser feitas de vidro ou metal (bronze) e são a escolha preferida para testes laboratoriais ou em escala piloto. Visto que as placas sinterizadas tendem a formar incrustações, causando assim o seu entupimento e a suspensão da sua função, estas são raramente usadas para processos de dispersão de gás apesar das vantagens

que oferecem. No entanto, equipamentos com poros sinterizados tais como *plugs* e o *dome vents* são geralmente escolhidos.

Pratos perfurados com orifícios de diâmetro entre 1 e 5 mm são distribuidores de gás simples frequentemente utilizados. Geralmente são feitos de metal e têm área de secção transversal útil entre 0,5 e 5 % do reactor. Os pratos perfurados e os peneiros são particularmente bons para redispersão do gás em colunas de borbulhamento em cascata. Os pratos perfurados de plástico ou de borracha também podem ser usados para o mesmo fim. A vantagem dos pratos de borracha é que a deformação temporária do distribuidor de gás garante uma distribuição uniforme do gás, e evita problemas de depósitos e incrustação persistentes em pratos sinterizados.

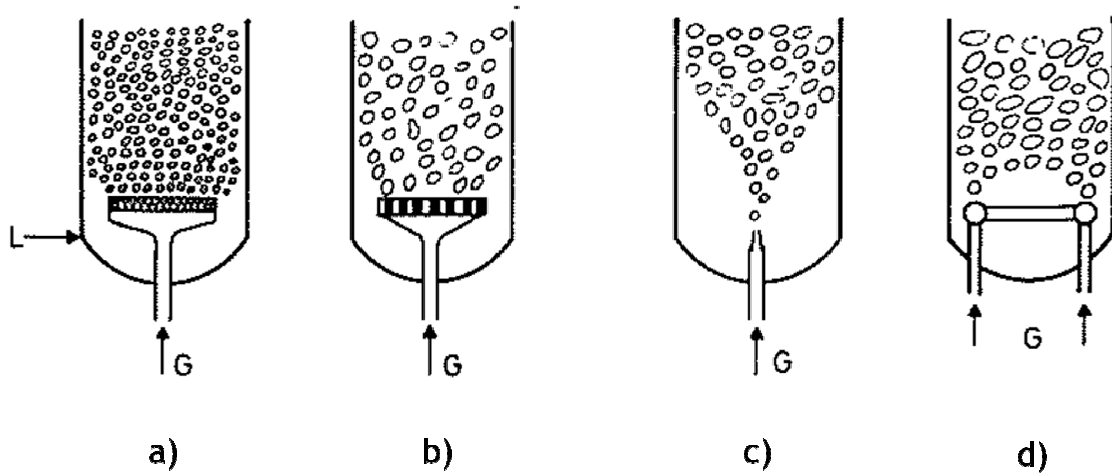


Figura 4: Distribuidores de gás estáticos: a) Prato poroso; b) Prato perfurado; c) “dip tube”; d) Anel perfurado (adaptado de Deckwer (1992)).

1.1.3 Medição da concentração de oxigénio na fase líquida

Para medição de concentração de oxigénio na fase líquida, diferentes sondas/eléctrodos foram já testados e usados. Os eléctrodos poligráficos são os mais frequentemente utilizados. Neste tipo de eléctrodo, o oxigénio é consumido pela redução do cátodo e a corrente é usada como uma medida da fugacidade do oxigénio. O eléctrodo é ligado ao respectivo medidor/analizador onde as concentrações de oxigénio são exibidas. Para que a dinâmica do eléctrodo não afecte a aquisição de dados deve existir suficiente agitação à volta da membrana (Mena, 2005).

1.2 Transferência de massa

Quando um sistema contém dois ou mais componentes cuja concentração varia de um ponto para o outro, há uma tendência natural para a massa ser transferida, minimizando a diferença de concentração dentro do sistema deslocando-se no sentido de equilíbrio. A transferência de um componente de regiões de altas concentrações para as de menores concentrações denomina-se transferência de massa (Benitez, 2009).

Em geral, o mecanismo de transferência de massa depende da dinâmica do sistema em que ocorre. A matéria pode ser transferida por difusão molecular e/ou por convecção.

A transferência de massa assume um papel importante em muitos processos industriais, nomeadamente nos biológicos. Os principais mecanismos de transferência de massa que podem ocorrer num reactor biológico, nomeadamente numa coluna de borbulhamento, dividem-se nas seguintes etapas: transferência de componentes entre a fase gasosa e a fase líquida, desta para uma fase sólida eventualmente presente (partículas de um biocatalisador) e no interior desta.

1.2.1 Processos de transferência de massa

1.2.1.1 Transferência de massa por difusão molecular

Difusão molecular é o movimento das moléculas dos componentes de uma mistura sob influência de uma diferença (gradiente) de concentrações: ocorrerá deslocação espontânea de zonas de maior concentração para zonas de menor concentração. Este fenómeno é descrito pela lei de *Fick*, segundo a qual a quantidade de uma substância que é transportada por difusão por unidade de tempo e de área em estado estacionário é proporcional ao gradiente de concentração. O factor de proporcionalidade designa-se de coeficiente de difusão. A lei de *Fick* é traduzida pela Equação 1.1:

$$J_c = -D_c \frac{dC_c}{dz} \quad (1.1)$$

Onde J_c ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) é o fluxo molar do componente c , D_c ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) o coeficiente de difusão molecular do componente c , e $\frac{dC_c}{dz}$ ($\text{mol m}^{-3} \text{m}^{-1}$) o gradiente de concentração através da espessura, z (m), do filme. O sinal negativo traduz o facto de a transferência de massa ocorrer sempre de zonas de concentração elevada do componente c para zonas de concentração mais baixa, em oposição ao gradiente de concentração, que tem sentido contrário.

1.2.1.2 Transferência de massa por convecção

A transferência de massa por convecção refere-se ao transporte de matéria que ocorre devido à deslocação do fluido onde o componente de interesse se encontra dissolvido. Quando ocorre, este mecanismo de transferência de massa origina fluxos de transferência que podem ser várias ordens de grandeza superiores aos que se obtêm por difusão molecular. Esta última, como se disse, estará presente sempre que haja um gradiente de concentração, mas os seus efeitos poderão ser negligenciáveis face à importância relativa de transporte convectivo.

Na prática, é impossível dissociar ambos os processos quando ocorrem em simultâneo, pelo que é desejável obter uma expressão para a taxa de transferência de massa que seja aplicável a esta situação. Tal expressão deverá reflectir o facto de o fluxo molar N_c ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) se poder obter multiplicando a força directriz para a transferência (uma diferença de concentrações entre o ponto i e o ponto $i + 1$) por um coeficiente de transferência de massa k (m s^{-1}). Isto dá origem à equação:

$$N_c = k(C_{i+1} - C_i) \quad (1.2)$$

1.2.1.3 Transferência de massa através de uma película

A teoria do filme é um modelo muito útil para descrever e estudar a transferência de massa entre duas fases. Neste modelo, baseado na ideia de que se forma uma película, ou interface, sempre que duas fases estão em presença, supõe-se que qualquer substância, a ser transportada de uma fase (onde está a uma concentração C_1 (mol m^{-3})) para a outra (onde está a uma concentração C_2 (mol m^{-3}), inferior à primeira), terá que ser transportada através da fase onde está até à interface e desta para a outra fase (ver Figura 5).

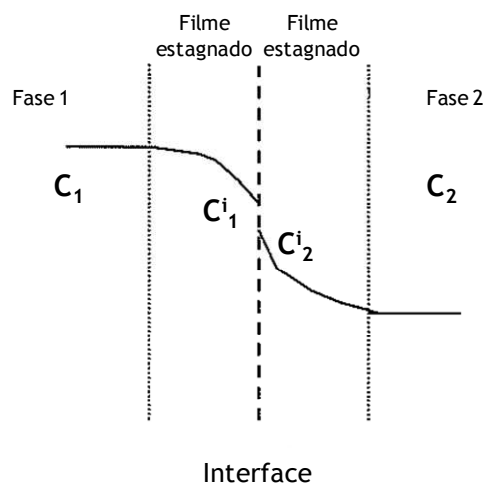


Figura 5: Ilustração da teoria do filme, em que uma dada substância é transportada da Fase 1 para a Fase 2, através de dois filmes estagnados e de uma interface (Fonseca & Teixeira, 2007).

Esta teoria assume que ambas as fases estão perfeitamente agitadas (sendo uniforme, portanto, a concentração dos componentes em presença), mas que há um filme de fluido adjacente a cada lado da interface em que o fluido se encontra estagnado. Assim, assume-se que não existe resistência à transferência no transporte através do seio dos fluidos e através da interface, encontrando-se a principal resistência associada ao transporte através de cada um dos filmes. A força directriz para a transferência de massa resulta dos gradientes de concentração na vizinhança da interface e, nestas condições, o mecanismo de transferência de massa preponderante será a difusão molecular, descrito pela lei de *Fick* (Equação 1.2).

O fluxo de transferência pode ainda ser expresso em termos de um coeficiente de transferência de massa, k (m s^{-1}), calculando-se o fluxo em estado estacionário da substância c , N_c , através da Equação 1.3, que neste caso toma a forma:

$$N_c = k_1(C_1 - C_1^i) = k_2(C_2^i - C_2) \quad (1.3)$$

Onde k_1 e k_2 são os coeficientes no filme estagnado adjacente à Fase 1 e à Fase 2, respectivamente, C_1 e C_2 são as concentrações da substância na Fase 1 e na Fase 2, respectivamente, e C_1^i e C_2^i são as concentrações na interface.

1.2.2 Transferência de massa gás-líquido

A transferência de massa gás - líquido constitui uma das etapas de grande importância no conjunto dos fenómenos de transferência de massa envolvidos em bioprocessos.

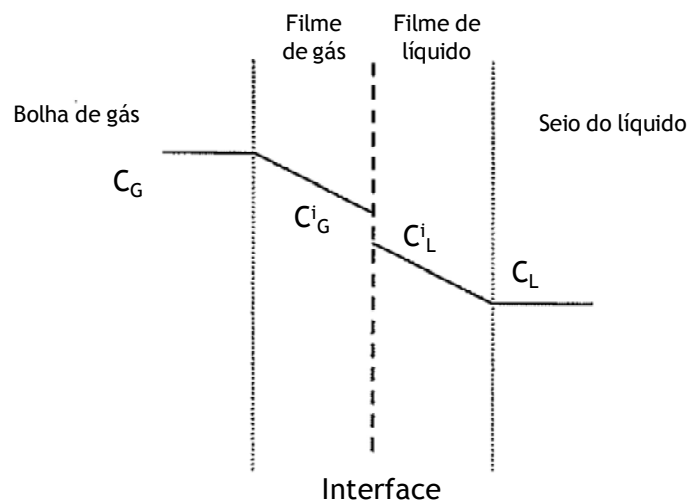


Figura 6: Gradientes de concentração no filme de gás e no filme de líquido na transferência de um dado composto de uma bolha de gás para o seio do líquido. Assume-se que as concentrações no seio de ambas as fases são constantes e que as concentrações na interface estão em equilíbrio (Fonseca & Teixeira, 2007).

Tal como se referiu na secção 1.2.1, a força directriz para a transferência de massa gás-líquido resulta dos gradientes de concentração na vizinha da interface. Estes gradientes

dependem do processo de transferência bem como da hidrodinâmica dos fluidos, sendo normalmente aproximados por gradientes lineares (Figura 6).

No caso presente, a Equação (1.3) toma a forma:

$$N_c = k_G(C_{G,c} - C_{G,c}^i) = k_L(C_{L,c}^i - C_{L,c}) \quad (1.4)$$

Onde k_G e k_L são os coeficientes no filme de gás e de líquido, $C_{G,c}$ e $C_{L,c}$ são as concentrações do componente c na bolha de gás e no seio do líquido, respectivamente, e $C_{G,c}^i$ e $C_{L,c}^i$ são as concentrações na interface.

O caudal molar por unidade de volume de líquido, Q_c (mol m⁻³ s⁻¹), é obtido através da Equação 1.5:

$$Q_c = N_c a = k_G a (C_{G,c} - C_{G,c}^i) = k_L a (C_{L,c}^i - C_{L,c}) \quad (1.5)$$

Onde $a = A/V_L$ é a área específica para a transferência de massa ou a área interfacial por unidade de volume de líquido, V_L (m³).

As concentrações na interface são relacionáveis pela lei de Henry, $C_{G,c}^i = H_c C_{L,c}^i$, em que H_c é a constante de Henry para a substância c e depende do líquido e da temperatura (Perry e Green, 1998). No entanto, as concentrações na interface não são normalmente conhecidas pelo que se recorre ao uso de um coeficiente global de transferência de massa K_L e a uma força directriz global, de acordo com a Equação 1.6, que expressa o caudal molar (por unidade de volume de líquido) global de transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida da seguinte forma:

$$Q_c = K_L a (C_{L,c}^* - C_{L,c}) \quad (1.6)$$

Onde $C_{L,c}^*$ é a concentração de c na fase líquida em equilíbrio com a concentração de c na fase gasosa $C_{G,c}$.

Conjugando as Equações 1.5 e 1.6 com a lei de Henry, obtém-se a seguinte relação para os coeficientes de transferência de massa (Equação 1.7):

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H k_G} \quad (1.7)$$

Para gases pouco solúveis, como é o caso do oxigénio em água, H é elevado e k_G é bastante maior que k_L , pelo que $K_L \approx k_L$, o que significa que a principal resistência à transferência se encontra no filme de líquido e o respectivo coeficiente é aproximadamente igual ao coeficiente global de transferência (Fonseca & Teixeira, 2007).

Portanto, relativamente ao oxigénio, a sua taxa de transferência da bolha para a água pode ser expressa da seguinte forma:

$$Q_{O_2} = k_L a (C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2}) \quad (1.8)$$

O produto $k_L a$ (s^{-1}) é designado por coeficiente volumétrico de transferência de massa e, devido às dificuldades experimentais de determinação de k_L e a separadamente, é normalmente utilizado para caracterizar a transferência de massa gás-líquido.

A variação da concentração de dissolução do oxigénio com o tempo é igual ao caudal molar definido na Equação 1.8:

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = k_L a (C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2}) \quad (1.9)$$

A Equação 1.9 expressa o balanço mássico do oxigénio na fase líquida. Considerando homogénea a fase líquida e C_{L,O_2}^0 a concentração de dissolução de oxigénio a $t = 0$, a integração da equação anterior conduz a:

$$\ln(C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2}) = \ln(C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2}^0) - k_L a \cdot t \quad (1.10)$$

Se C_{L,O_2}^0 e C_{L,O_2}^* (solubilidade do oxigénio) são conhecidas, então o coeficiente volumétrico de transferência de massa pode ser determinado pela representação gráfica $\ln(C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2})$ versus tempo, que representa uma recta de declive igual ao simétrico de $k_L a$ (Mena, 2005).

1.2.2.1 Métodos de determinação de $k_L a$

Na avaliação do coeficiente volumétrico de transferência de massa para o oxigénio, $k_L a$, são propostos vários métodos que se classificam como procedimentos em estado estacionário ou dinâmico.

O método experimental usado no presente trabalho foi o dinâmico. Este método envolve duas etapas. A primeira etapa consiste na desgasificação do meio, utilizando-se azoto para remover o oxigénio dissolvido no líquido da coluna. Quando a concentração de oxigénio no líquido é próxima de zero (C_{L,O_2}^0), inicia-se a segunda etapa, ou seja, realiza-se, nas condições pretendidas, o arejamento até a concentração de oxigénio dissolvido atingir o valor de saturação (C_{L,O_2}^*). A concentração é medida on-line utilizando um sensor de medição de oxigénio dissolvido, o qual se encontra conectado ao computador de modo a ser registada a evolução da concentração de oxigénio ao longo do tempo. O $k_L a$ pode ser então determinado a partir da relação expressa na Equação 1.10, que resulta de um balanço de massa ao oxigénio à fase líquida (Equação 1.9) (Fonseca & Teixeira, 2007).

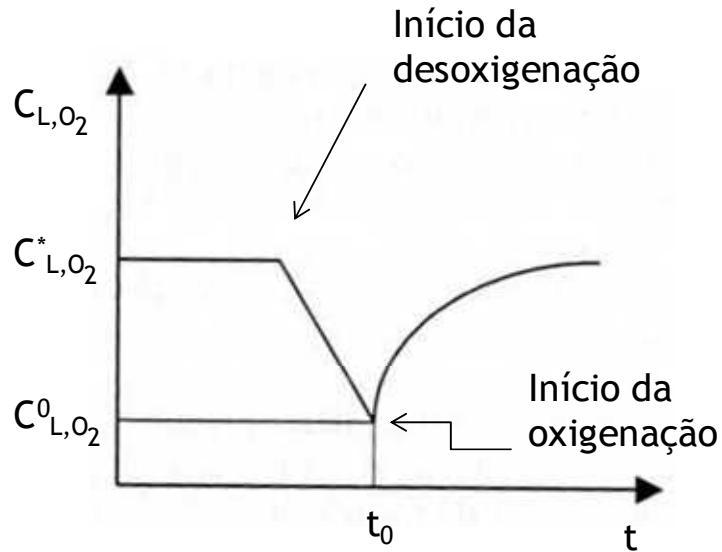


Figura 7: Perfis de concentração de oxigênio dissolvido durante a aplicação do método dinâmico (Fonseca & Teixeira, 2007).

1.2.2.2 Factores que afectam o $k_L a$

O coeficiente volumétrico de transferência de massa (Chisti, 2007), $k_L a$, depende de:

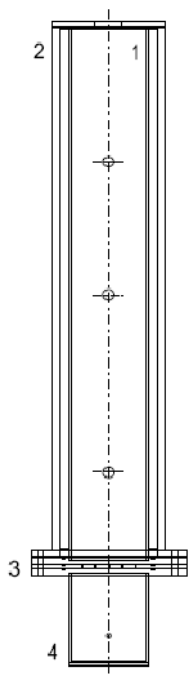
- Temperatura;
- Pressão;
- Difusividade;
- Viscosidade;
- Densidade;
- Tensão superficial;
- Presença de surfactantes e iões;
- Força iónica;
- Concentração de sólidos;
- Hidrofobia de sólidos;
- Morfologia dos sólidos;
- Velocidade de arejamento;
- Velocidade de arejamento;
- pH;
- Geometria do equipamento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

2 Descrição Técnica

2.1 Descrição do equipamento experimental

O estudo dos fenômenos de transferência de massa foi realizado numa coluna de borbulhamento representada na Figura 8 com as respectivas dimensões. A coluna de borbulhamento é um cilindro vertical de Perspex revestido por uma camisa rectangular, feita do mesmo material. A circulação de água no espaço vazio entre a coluna e a camisa possibilitou o controlo da temperatura do líquido em estudo.

O gás entra primeiro na câmara de gás e depois passa pelo dispersor gasoso onde as bolhas são formadas.



Estrutura	Características	mm
1-Coluna cilíndrica	Diâmetro interno	84
	Espessura	3
	Altura	600
2-Camisa Rectangular	Diâmetro interno	110
	Espessura	8
	Altura	600
3-Distribuidor gasoso	Espessura	5
4- Câmara gasosa	Diâmetro interno	84
	Espessura	3
	Altura	100

Figura 8: Coluna de borbulhamento

O dispersor gasoso, do tipo prato perfurado, é feito também de material Perspex e constituído por 13 agulhas (ou orifícios) dispostas uniformemente com um diâmetro de 0,3 mm. Um esquema do dispersor gasoso é apresentado na Figura 9. O tipo e tamanho das agulhas bem como a sua disposição garantem a formação de pequenas bolhas bem definidas distribuídas uniformemente ao longo da coluna. Uma peça de Perspex de configuração côncava e cilíndrica, constituída por pequenos cones envolvendo cada agulha, foi colocada na base da coluna de modo a permitir a circulação de sólidos nessa área e evitar a deposição de sólidos.

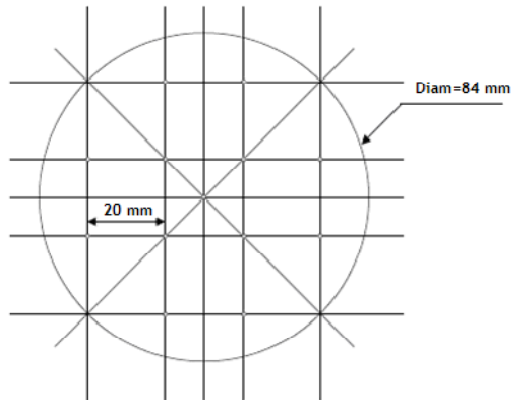
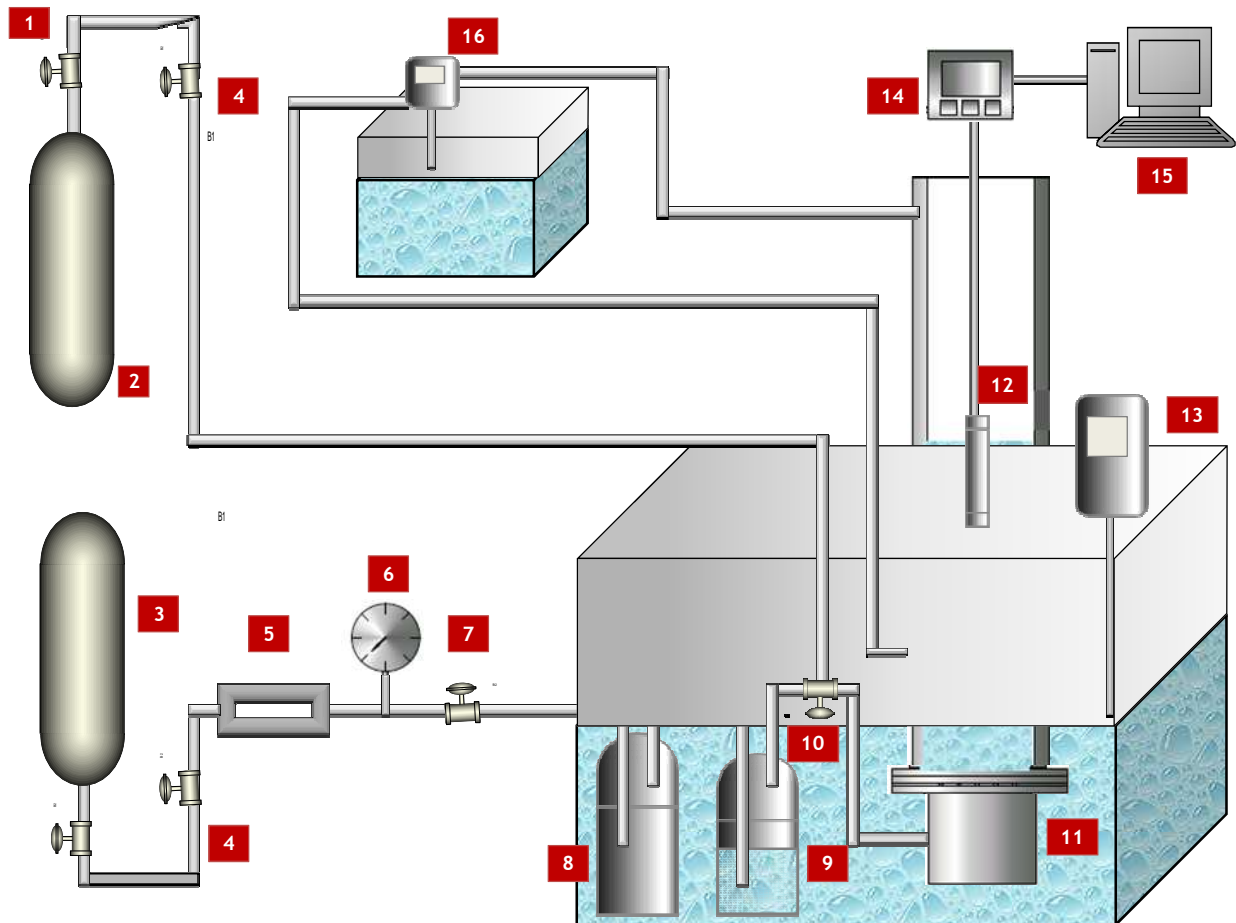


Figura 9: Esquema dimensional do dispersor prato perfurado (adaptado de Mena (2005)).

Um esquema completo do sistema operacional é apresentado na Figura 10.



Legenda:

- 1- Válvulas de *on-off*
- 2- Reservatório de armazenagem de azoto
- 3- Reservatório de armazenagem de ar K
- 4- Manorreduzores

- 5- Caudalímetro digital
- 6- Manómetro
- 7- Válvula de controlo
- 8- Recipiente para termostatização do gás
- 9- Humificador
- 10- Válvula direccional de 3 vias
- 11- Coluna de borbulhamento
- 12- Sensor de oxigénio
- 13- Banho termostático 1
- 14- Medidor de oxigénio
- 15- Computador
- 16- Banho termostático 2

Figura 10: Representação esquemática da instalação experimental

Os gases usados estavam armazenados em reservatórios (2,3) e a sua saída era controlada por válvulas *on-off* (1).

O caudal de ar reconstituído (ar K)² era controlado por uma válvula de controlo Festo (7) e medido por um caudalímetro digital da marca *Hastings*, do tipo HFM-60 (5), seguido por um manómetro (6) no qual a pressão medida era mantida no valor constante de 1 bar relativo. O controlo da pressão era efectuado por um manorredutor (4), no qual o valor lido era ligeiramente superior a 1 bar relativo.

Dado que a utilidade do gás azoto era unicamente para desgasificação, procedeu-se apenas ao controlo da sua pressão através dum manorredutor (4), em que o valor lido era sensivelmente 0,5 bar relativo.

Antes de ser introduzido no dispersor gasoso, o gás ar K foi termostatizado à temperatura requerida no sistema através da passagem por um recipiente de capacidade 500 ml (8) mergulhado num banho de água (12) também termostatizado. Em seguida, foi saturado num humidificador (9), o qual foi mantido ao volume constante de 200 ml de água ultrapura.

² O gás ar reconstituído, produzido pela empresa Air Liquide, era composto por 20% de O₂ e 80% de N₂, contendo também impurezas nomeadamente, H₂O e compostos hidrocarbonetos cujas concentrações apresentavam valores inferiores a 3 ppm e 0,5 ppm, respectivamente.

A concentração de oxigénio dissolvido foi medida de modo on-line por um medidor de oxigénio Oxi 340i da WTW (13) o qual foi conectado a um sensor de oxigénio dissolvido CelloX 325 WTW (11). Um programa de aquisição de dados (14) foi usado para a registar a evolução da concentração de O₂ ao longo do tempo.

Nos ensaios onde eram usadas partículas sólidas, um processo de desaglomeração e molhagem das mesmas era efectuado, recorrendo ao uso de ultra-sons (*Bandelin Sonorex*, do tipo RK100H), antes da sua introdução na coluna.

2.1.1 Policloreto de vinilo (PVC)

O PVC é um polímero amorfo insolúvel em água de carácter hidrofóbico. As partículas sólidas de PVC, fornecidas pela empresa CIREs, apresentam uma forma arredondada embora irregular e com uma densidade de 1,35 g cm⁻³. Estudaram-se dois tamanhos diferentes de partículas, tendo-se aferido o diâmetro destas por análise granulométrica no *COULTER LS 230* (Analisador do tamanho de partículas baseado na difracção dos raios *laser*). As distribuições de tamanhos das partículas analisadas são apresentadas na Figura 11. A Tabela 1 mostra os diâmetros médios (em volume) obtidos.

Tabela 1: Diâmetro médio

Leito	Diâmetro (µm)
PVC_I	548,9
PVC_II	210

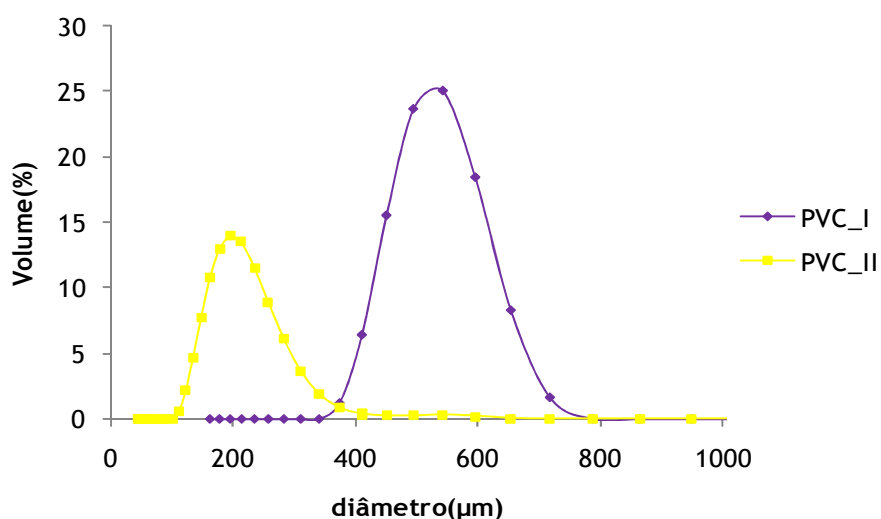


Figura 11: Análise granulométrica de partículas de PVC.

2.1.2 Poliestireno

As partículas sólidas de poliestireno são esferas rígidas translúcidas insolúveis em água de carácter hidrofóbico com uma densidade de $\rho_p=1,040-1,050 \text{ g cm}^{-3}$. Utilizaram-se partículas de poliestireno produzidas pela BASF, denominadas Styropor[®] EP 424 (P424).

Mena (2005), ao estudar o mesmo tipo de partículas, verificou por análise granulométrica no *COULTER LS 230* que as partículas P424 apresentavam um diâmetro médio de 591,2 μm , diâmetro este utilizado no presente trabalho.

2.2 Descrição experimental

As experiências de transferência de massa foram realizadas em sistemas bifásico e trifásico. O ar K e a água destilada foram usados como fase gasosa e líquida, respectivamente, e os diferentes tipos de sólidos, apresentados na secção anterior, como fase sólida.

A coluna de borbulhamento operou de modo *semi-batch*, isto é, a fase líquida e sólida foram adicionadas em modo *batch* enquanto que a fase gasosa foi introduzida em modo contínuo.

Os ensaios foram efectuados a diferentes temperaturas (20, 25, 30 e 35 °C) variando a velocidade superficial do ar K. Em todas as experiências a altura de líquido na coluna foi fixada em 32 cm e o sensor de oxigénio dissolvido CellOx 325 posicionado a 20 cm do distribuidor de gás.

No início de cada experiência, as partículas foram sujeitas à aplicação de ultra-sons durante 3 min, possibilitando desta forma a sua molhagem e uma melhor dispersão destas no leito da coluna.

As condições operatórias usadas no presente trabalho estão apresentadas na seguinte tabela.

Tabela 2: Condições operatórias

Fase gasosa		Fase sólida							Fase líquida		
Q_G (cm^3s^{-1})	$u_G \times 10^3$ (ms^{-1})	Tipo	ρ ($g\ cm^{-3}$)	Características	Θ ($^\circ$)	$\bar{\epsilon}_s$ (%)	$d_p(\mu m)$	Forma	Tipo	V (L)	T ($^\circ C$)
11-39,5	1,98-7,13								H ₂ O	1,8	20;25;30;35
11-39,5	1,98-7,13	PVC_I	1,35	Hidrofóbico	103	1,07	548,9	Ir.	H ₂ O	1,8	25;30;35
11-39,5	1,98-7,13	PVC_I	1,35	Hidrofóbico	103	2,30	548,9	Ir.	H ₂ O	1,8	25;30;35
11-39,5	1,98-7,13	PVC_I	1,35	Hidrofóbico	103	4,36	548,9	Ir.	H ₂ O	1,8	25;30;35
11-39,5	1,98-7,13	P424	1,05	Hidrofóbico	98	1,07	591,2	Esf.	H ₂ O	1,8	25;30;35
11-39,5	1,98-7,13	P424	1,05	Hidrofóbico	98	5,26	591,2	Esf.	H ₂ O	1,8	25;30;35
11-39,5	1,98-7,13	PVC_II	1,35	Hidrofóbico	103	1,07	210	Ir.	H ₂ O	1,8	25;30
11-39,5	1,98-7,13	PVC_II	1,35	Hidrofóbico	103	2,32	210	Ir.	H ₂ O	1,8	25;30
11-39,5	1,98-7,13	PVC_II	1,35	Hidrofóbico	103	3,55	210	Ir.	H ₂ O	1,8	25;30

Aplicou-se o método dinâmico, descrito na secção 1.2.2.1, para determinar o coeficiente volumétrico de transferência de massa.

2.3 Procedimento para calibração do medidor de oxigénio dissolvido

Existem duas maneiras para proceder à calibração do sensor de oxigénio

- Calibração através de ar saturado com vapor de água, usando a câmara para calibração Oxical-SL;
- Calibração por comparação recorrendo a uma solução para a calibração.

Neste trabalho fez-se uso da primeira forma de calibração por uma questão de simplicidade e rapidez.

A calibração consiste dos seguintes passos:

1. Ligar o sensor ao medidor;
2. Ligar o medidor à corrente;
3. Ligar o aparelho;
4. Colocar o sensor de oxigénio dissolvido dentro da câmara Oxical-SL;
5. Carregar na tecla <CAL> até aparecer “O₂Cal”;
6. Carregar na tecla <RUN/ENTER> para iniciar a auto-leitura;

7. Após a medida de um valor estável, o instrumento revela o valor do declive relativo e o estado do sensor;
8. Finalmente carrega-se em <M> para se voltar ao modo normal de operação

Como referido no ponto 7, após a calibração o medidor avalia o estado do sensor face a um declive relativo. O declive relativo não tem qualquer efeito na exactidão das medidas, unicamente informa que, se os valores forem baixos (menores que 0,8), a solução electrolítica em breve irá esgotar-se e precisará de ser renovada.

2.4 Procedimento de cálculo

2.4.1 Determinação da massa de sólidos

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

$$V_{partículas} = 0,03V_{total} \quad (2.1)$$

$$V_p = 0,03(V_L + V_p) \quad (2.2)$$

$$V_p = \frac{0,03 \times 1,8 \times 10^3}{0,97} \quad (2.3)$$

$$V_p = 55,67 \text{ cm}^3 \quad (2.4)$$

$$m_p = \rho_p \times V_p = 1,35 \times 10^{-3} \times 55,67 = 7,515 \times 10^{-2} \text{ Kg} \quad (2.5)$$

2.4.2 Avaliação de $k_L a$ a partir dos dados experimentais

Em cada ensaio experimental de transferência de massa, era obtida a variação da concentração de oxigénio dissolvido com o tempo. Um exemplo encontra-se representado na Figura 12.

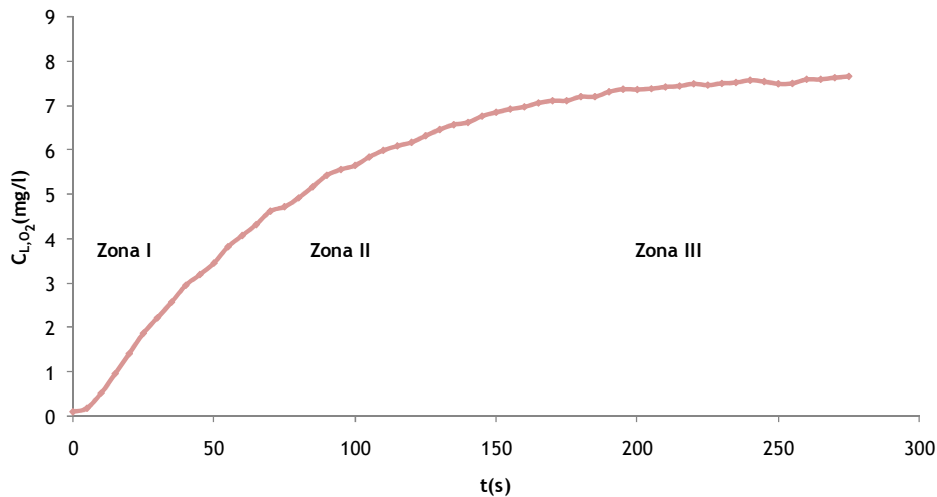


Figura 12: Evolução da concentração de O₂ dissolvido com o tempo para o sistema ar K -água destilada e $u_G = 5,9 \text{ mm s}^{-1}$.

Como se pode observar, existem 3 zonas distintas no gráfico:

Zona I - No início, onde a concentração de O₂ é praticamente constante.

Zona II- região de intensa transferência de massa, onde a concentração de O₂ aumenta rapidamente.

Zona III- situada perto da saturação, quando a taxa de transferência de massa inicia o seu decréscimo.

Criando o gráfico $\ln(C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2})$ versus tempo (ver Equação 1.10 da secção 1.2.2), determina-se $k_L a$ a partir do declive na zona linear (ver Figura 13). A solubilidade do oxigénio na água (C_{L,O_2}^*) é obtida pela média dos últimos 10 valores de C_{L,O_2} experimentais, correspondentes ao patamar de saturação da mistura. Para determinar a zona linear e, deste modo, calcular o declive recorre-se a um método estatístico, denominado teste F. Este método consiste na determinação do número óptimo de pontos (n_p) para a regressão linear a partir dos dados experimentais.

Inicialmente, um pequeno intervalo é estudado e são então determinados os parâmetros da regressão linear (c e b) bem como o parâmetro F^* . Este parâmetro é definido como:

$$F^* = \frac{1}{n_p - 1} \sqrt{\frac{\sum (y_{est} - y)^2}{\sum y^2}} \quad (2.6)$$

Onde y é o valor experimental e y_{est} é o valor estimado ($y_{est} = c + bx$). Em cada iteração, um incremento no n_p é adicionado ao intervalo de valores experimentais e os parâmetros c e b são recalculados até o parâmetro F^* atingir o valor mínimo.

No presente trabalho o Teste F foi aplicado do seguinte modo: 1) localiza-se a zona linear, algures na Zona II; 2) fixa-se um ponto inicial nessa zona; e 3) inicia-se o Teste F a partir desse ponto percorrendo os dois sentidos da zona definidos pelo ponto inicial (ver Figura 13). Este método iterativo permite achar no final dois declives e intervalos óptimos (correspondentes ao lado esquerdo e lado direito que compõem a zona linear), sendo que o valor final de $k_L a$ é a média ponderada de tais declives obtidos:

$$k_L a = \left| \frac{n_{p1} \cdot b_1 + n_{p2} \cdot b_2}{n_{p1} + n_{p2}} \right| \quad (2.7)$$

Onde n_{p1} , b_1 , e n_{p2} , b_2 são os valores óptimos do número de pontos e dos declives das rectas para esquerda e direita do ponto inicial fixado. Para o caso em estudo os resultados obtidos são apresentados na seguinte tabela:

Tabela 3: Parâmetros óptimos

	Esquerda	Direita
F^*	5,15E-04	1,98E-03
n_p	13	12
c	-0,013	-0,015
b	2,093	2,220

Por último, substituindo os parâmetros óptimos na Equação 2.7, é obtido o valor do coeficiente volumétrico de transferência de massa, $k_L a = 0,0140 \text{ s}^{-1}$.

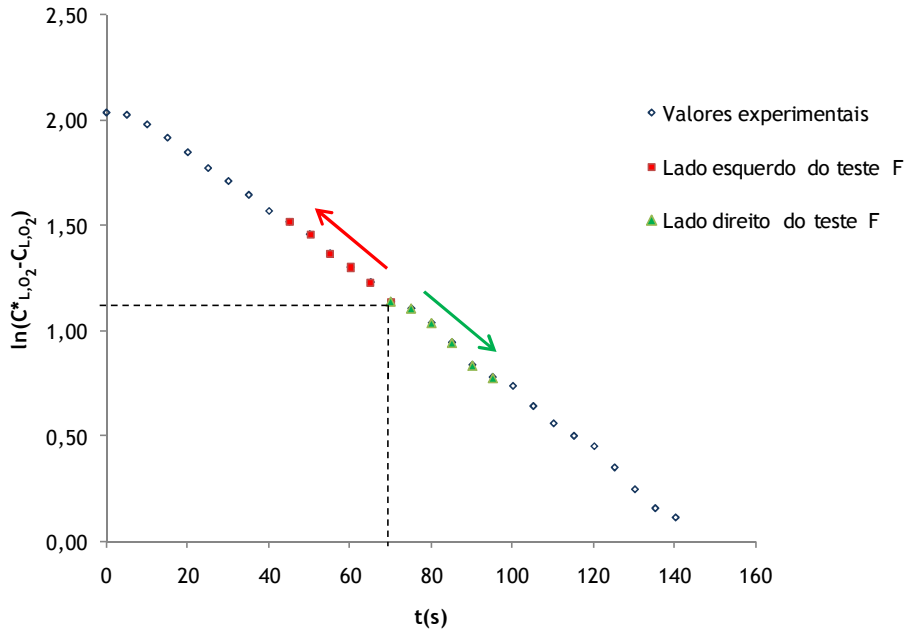


Figura 13: Aplicação do teste F aos resultados experimentais do sistema ar K-água destilada, a $u_G = 5,9 \text{ mm s}^{-1}$.

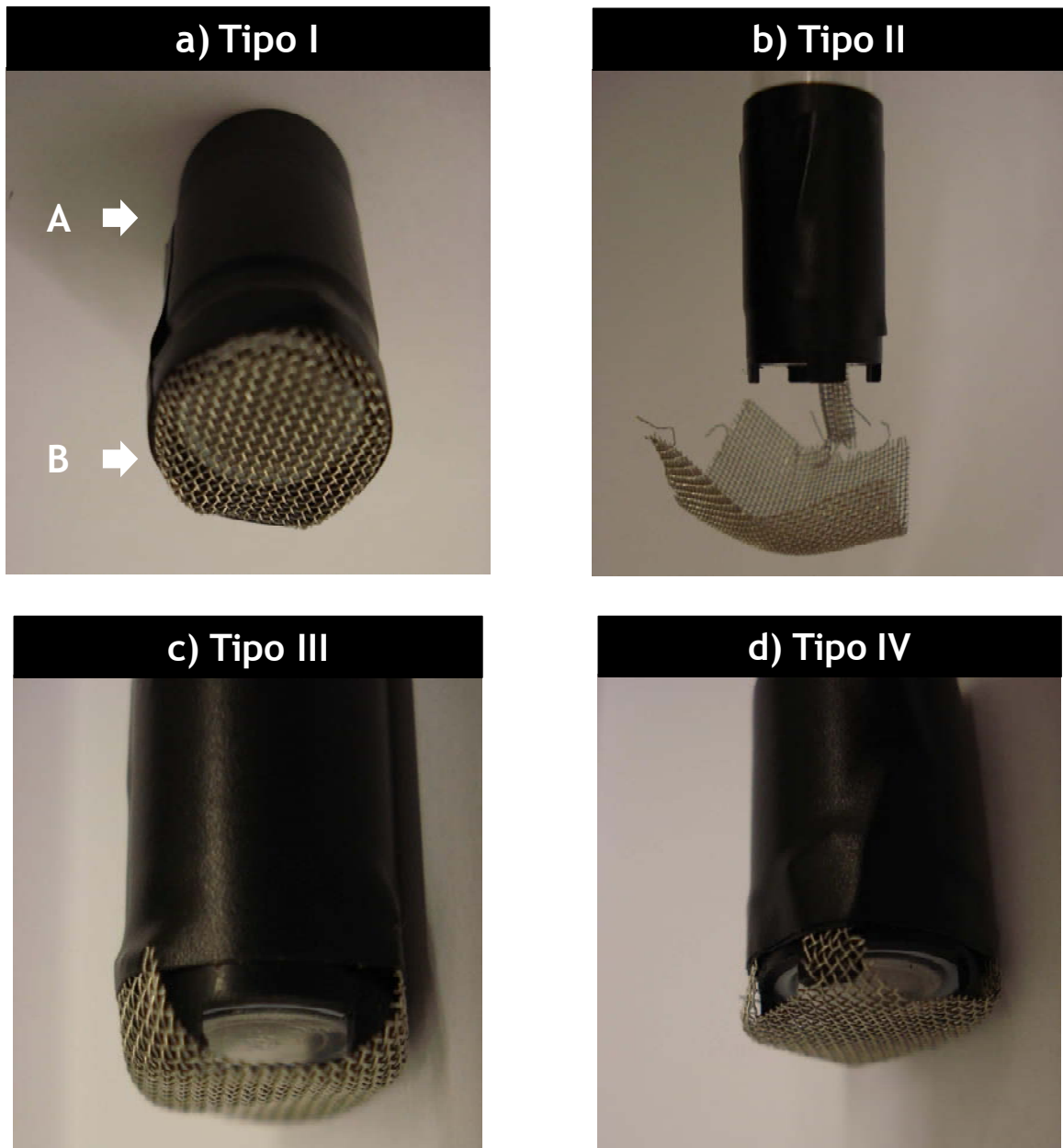
3 Resultados e discussão:

3.1 O sistema bifásico ar reconstituído - água destilada

Na abordagem ao estudo do sistema bifásico, verificaram-se vários problemas relacionados com a estabilidade da leitura da concentração de oxigénio dissolvido. Neste sentido, esta secção começa por fazer uma abordagem a este problema, seguindo-se então o estudo da influência da temperatura nos valores de $k_L a$ e C_{L,O_2}^* .

3.1.1 Influência da cápsula

Ao iniciarmos o trabalho experimental verificamos uma alta instabilidade na medida da concentração de O_2 dissolvido pelo eléctrodo, fenómeno observado também por Costa (2008). Seguindo as indicações do autor, de modo a contornar este problema, procedeu-se à protecção do sensor com uma cápsula tipo I (ver Figura 14). Da realização dos ensaios experimentais verificou-se que os valores obtidos do $k_L a$ eram idênticos aos de Costa (2008), no entanto, inferiores aos obtidos por Oliveira (2009), o qual utilizou o mesmo sensor mas isento de cápsula. Esta evidência experimental sugeriu-nos que, neste trabalho experimental, bem como no de Costa (2008), houve factores condicionantes à transferência de massa. Em Oliveira (2009) indicaram-se duas causas válidas que contribuíram para uma redução dos valores de $k_L a$ no trabalho de Costa (2008): a falta de controlo da temperatura do ar e a existência de fuga de ar na instalação. Dado que no decorrer das experiências iniciais deste trabalho tais problemas não foram presenciados, concluiu-se que a cápsula protectora estaria a provocar um atraso na leitura do sensor conduzindo, desta forma, à obtenção de valores inferiores de $k_L a$ em comparação com as experiências realizadas sem esta protecção. A existência de uma zona de líquido estagnado em redor do sensor poderá estar na origem desta influência. Assim, surgiu a necessidade de melhorar o *design* da cápsula de modo a facilitar a renovação do líquido na zona de leitura. Neste sentido, procedeu-se ao estudo da influência da configuração da cápsula (ver Figura14) nos valores de $k_L a$, para as mesmas condições operatórias, de modo a avaliar e seleccionar a que possibilitaria uma melhor renovação do líquido.



Legenda:

A- Cabeça do sensor

B- Cápsula protectora

Figura 14: Diferentes tipos de cápsulas protectoras utilizadas no sensor

Na Figura 15 estão presentes os resultados obtidos com os quatro tipos de cápsulas de protecção. Para uma melhor compreensão do seu efeito, encontram-se também representados nesta figura os valores obtidos pelos autores, Costa (2008) e Oliveira (2009), nas mesmas condições operatórias.

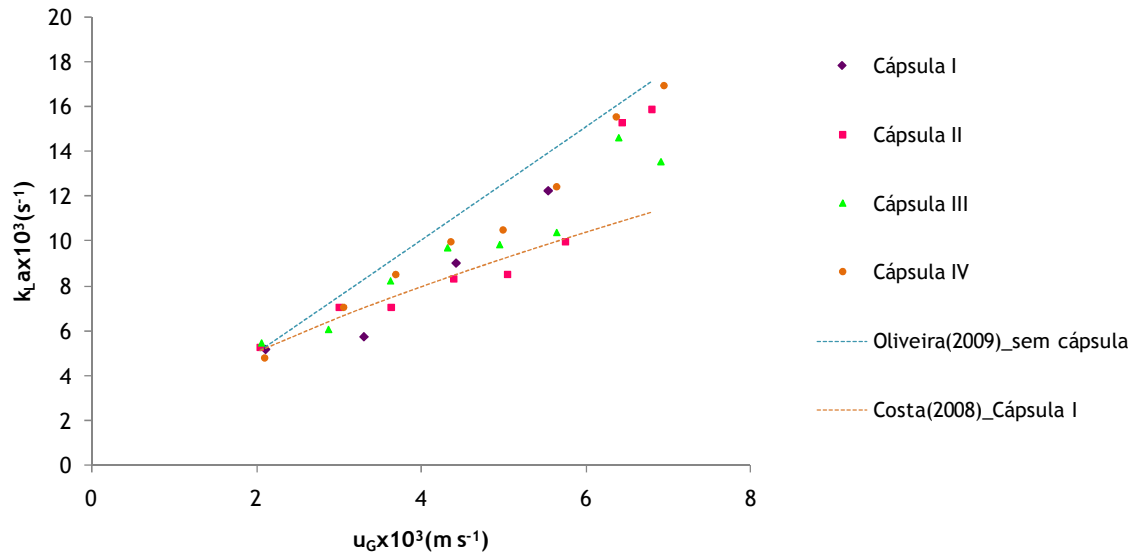


Figura 15: Influência da cápsula protectora do sensor na evolução do coeficiente volumétrico de transferência de massa em função da velocidade superficial do gás para o sistema ar - água destilada a 25°C.

Analisando a Figura 15, observa-se que na experiência realizada com a cápsula tipo IV os valores experimentais de $k_L a$ apresentam menor dispersão e aproximam-se dos valores obtidos por Oliveira (2009), sem o uso da cápsula. Este facto leva a concluir que permanecem algumas limitações no funcionamento da cápsula, nomeadamente a presença de volumes mortos e a incapacidade de desviar e evitar a acumulação de microbolhas na cabeça do sensor que vão afectar a sua leitura. Ou seja, a alteração da configuração da cápsula para tipo IV, embora melhorasse significativamente a qualidade dos resultados, não permitiu resolver completamente as limitações presentes na medição do sensor causadas pela sua presença.

No decorrer da análise anterior, verificou-se que se o eléctrodo permanecesse em estabilização durante um certo período de tempo (cerca de uma hora) e os ensaios iniciassem à velocidade mais elevada, a questão da instabilidade na medição era resolvida. Assim, as experiências seguintes foram realizadas tendo em consideração este procedimento.

3.1.2 Influência da temperatura

Neste trabalho experimental o efeito da temperatura no $k_L a$ foi estudado às temperaturas de 20, 25, 30 e 35 °C, fazendo variar a velocidade superficial do ar K.

Na Figura 16 encontram-se representados os resultados obtidos. Como se pode verificar, a um aumento da temperatura corresponde um aumento no $k_L a$, sendo este efeito mais notório a velocidades mais elevadas.

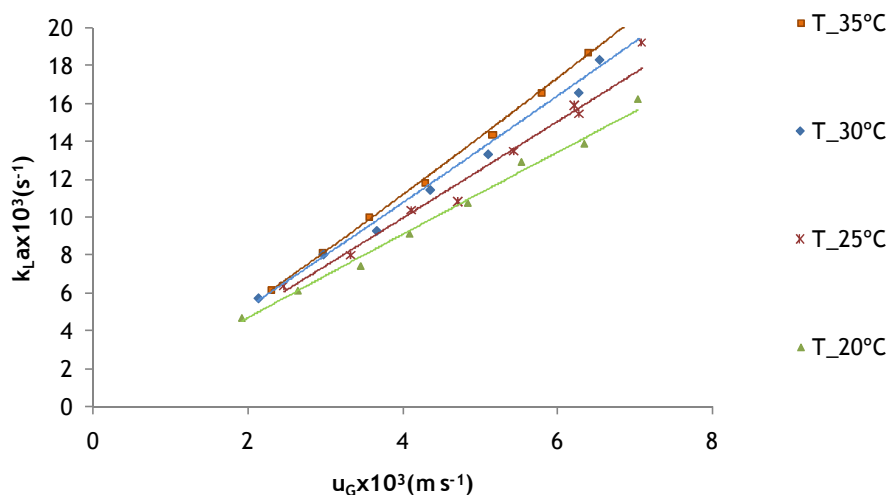


Figura 16: Influência da temperatura na evolução do coeficiente volumétrico de transferência de massa a diferentes velocidades superficiais de gás, em ensaios realizados sem cápsula.

Existem várias razões para a ocorrência deste fenómeno. Oliveira (2009) afirma que o aumento do $k_L a$ com a temperatura deve-se a um aumento da difusividade do gás o qual promove um aumento do parâmetro k_L . Por outro lado, os investigadores Panja e Rao (1992), os quais estudaram o sistema gás-líquido num reactor mecanicamente agitado, vão mais além, defendendo que um aumento na temperatura causa também uma redução na viscosidade, na tensão superficial e na densidade do gás, o que se traduz na diminuição do grau de coalescência de bolhas, e consequentemente num aumento do valor de área interfacial, a . Tais investigadores, apoiando a sua análise na equação de *Calderbank e Moo-Young*³, comprovaram também que k_L é uma função da viscosidade e densidade do líquido e da difusividade do soluto. Segundo os mesmos autores, o aumento no $k_L a$ causado pelo aumento da temperatura, deve-se essencialmente a um acréscimo no valor de k_L .

Tais considerações permitiram-nos averiguar que, com o aumento da temperatura, determinadas propriedades físicas da fase líquida e gasosa podem ter uma influência significativa no valor de $k_L a$. Por exemplo, relativamente à viscosidade da água verificou-se que diminui acentuadamente com a temperatura (David, 2009). Tal situação, provavelmente, resultará num efeito positivo no sistema em relação ao $k_L a$, dado que fará aumentar a difusividade do gás.

³Equação de *Calderbank e Moo-Young*: $k_L = 0.42 S_c^{-1/2} \left(\frac{\mu_L g}{\rho_L} \right)^{1/3}$, onde $S_c = \frac{\mu_L}{\rho_L D}$

É importante salientar que à medida que se aumentava a velocidade superficial a influência da temperatura parecia tornar-se mais visível. Tal facto pode estar associado ao efeito adicional do aumento da turbulência no líquido que contribuiria para a melhoria da regeneração do líquido, levando a um aumento do valor de k_L .

As figuras seguintes comparam os resultados obtidos neste trabalho, com os de outros autores nas mesmas condições operatórias.

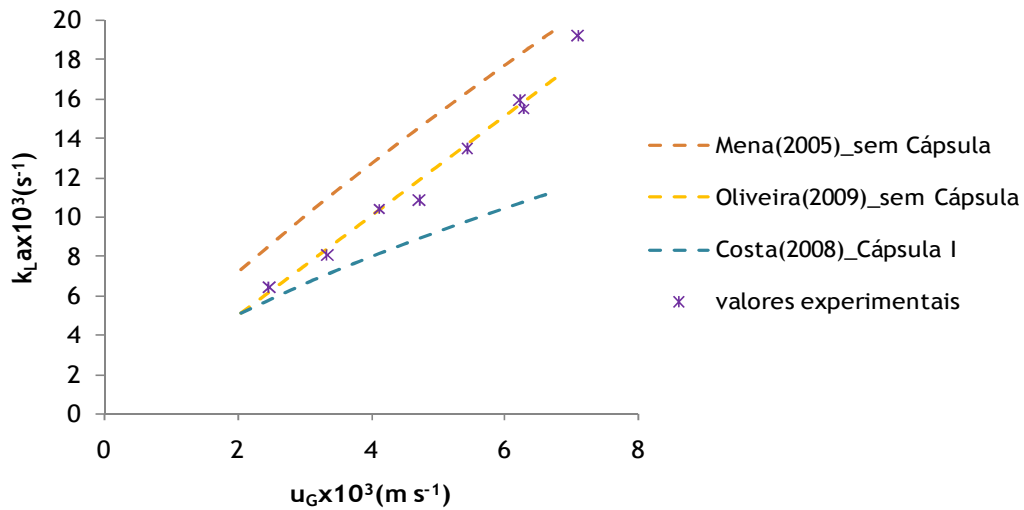


Figura 17: Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os publicados na literatura ($T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

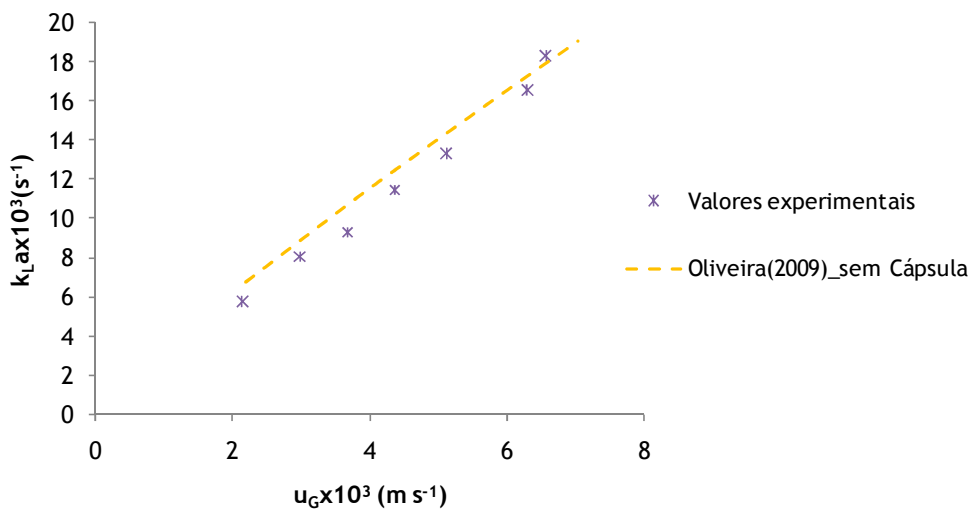


Figura 18: Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os publicados na literatura ($T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tal como era esperado os resultados experimentais obtidos neste trabalho a 25 °C aproximam-se dos valores obtidos por Oliveira (2009) e Mena (2005), sendo, no entanto, discrepantes de Costa (2008) por razões já referidas na secção 3.1.1.

Da observação da Figura 18 podemos concluir que os resultados obtidos neste trabalho aproximam-se dos publicados por Oliveira (2009), tal como observado a 25°C.

3.1.3 Testes de solubilidade

Os valores de concentração de saturação de O₂ em água, C_{L,O_2}^* , foram determinados em experiências realizadas sem sólidos a diferentes temperaturas (20, 25, 30 e 35 °C). Considerou-se o valor de C_{L,O_2}^* como a média dos últimos 10 pontos experimentais, obtidos 15 minutos após se ter atingido o patamar de saturação. De modo a confirmar a credibilidade destes valores, procedeu-se a um ensaio experimental à velocidade superficial mais elevada, que se prolongou durante 2 horas após se ter atingido o patamar de saturação. Visto que a média dos últimos 10 pontos ao fim de 2 horas era similar à media dos últimos 10 pontos ao fim de 15 minutos após se ter alcançado o patamar de saturação, conclui-se que os valores de concentração obtidos ao fim dos 15 minutos correspondiam à concentração de saturação de O₂ no sistema.

Apresenta-se na Figura 19 a comparação dos valores de C_{L,O_2}^* experimentais com os valores da literatura (David, 2009).

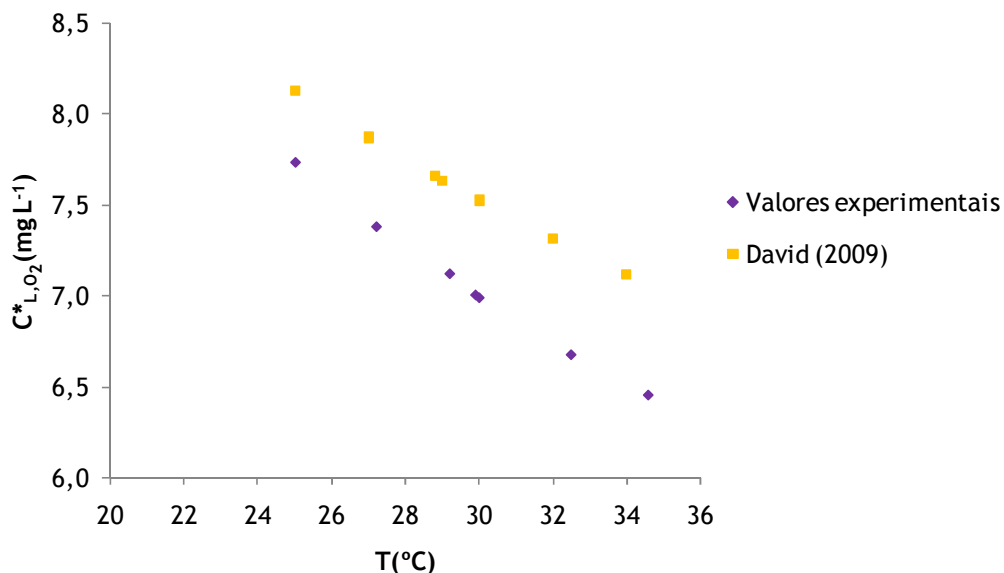


Figura 19: Variação da solubilidade do O₂ com a temperatura. Comparação entre os resultados experimentais e os publicados bibliografia (David, 2009).

Por análise da Figura 19, conclui-se que a solubilidade de O₂ em água obtida experimentalmente apresenta um comportamento idêntico ao da bibliografia, ou seja,

diminui com a temperatura. Contudo, observa-se que a solubilidade de O₂ obtida neste trabalho é menor que o valor esperado.

Os valores de C_{L,O_2}^* da bibliografia foram calculados recorrendo à seguinte equação que expressa a solubilidade do O₂ em fracção molar, X , na solução aquosa:

$$\ln X = A + B/T^* + C \ln T^* \quad (3.1)$$

onde

$$T^* = T/100 K \quad (3.2)$$

Sendo

$$A = -66,7354$$

$$B = 87,4755$$

$$C = 24,4526$$

As constantes da Equação 3.1 foram determinadas a partir de dados experimentais recolhidos numa gama de temperaturas de 273,15 a 348,15 K, e para um valor constante de 760 mmHg de pressão parcial do gás.

Comparando as condições operatórias da bibliografia com as existentes neste trabalho laboratorial, verificaram-se flutuações na pressão atmosférica na área de trabalho ao longo das experiências influenciada por mudanças climáticas. Considerando que a pressão atmosférica era cerca de 750 mmHg (valor assumido para todas as experiências) e contabilizando a pressão exercida pela água até ao nível do sensor (colocado a aproximadamente 20 cm do distribuidor), que corresponde a cerca de 10 mmHg, conclui-se que a pressão de operação na zona de medição do sensor foi de 760 mmHg.

No entanto de forma a clarificar e quantificar a influência da pressão resultante das alterações climáticas nos valores apresentados na Figura 19, recorreu-se à equação da lei dos gases ideais, que se traduz da seguinte forma:

$$C_{L,O_2}^* = \frac{P}{RT} \quad (3.3)$$

onde T é a temperatura do gás em K e R a constante universal do gases em J/(kgmole.K)

Segundo a equação dos gases ideais e sabendo que a percentagem de O₂ no ar foi 20 %, um aumento de 10 mmHg na pressão atmosférica conduziria a um aumento em média de 1,3% na concentração de saturação de O₂. Concluindo-se desta forma que a diferença verificada entre os valores experimentais e os publicados, aproximadamente 7,4%, não se deve apenas a variações de pressão atmosférica, mas poderá estar também associada a outros factores, nomeadamente com o próprio sensor.

3.2 Os sistemas trifásicos ar reconstituído - água destilada - sólido

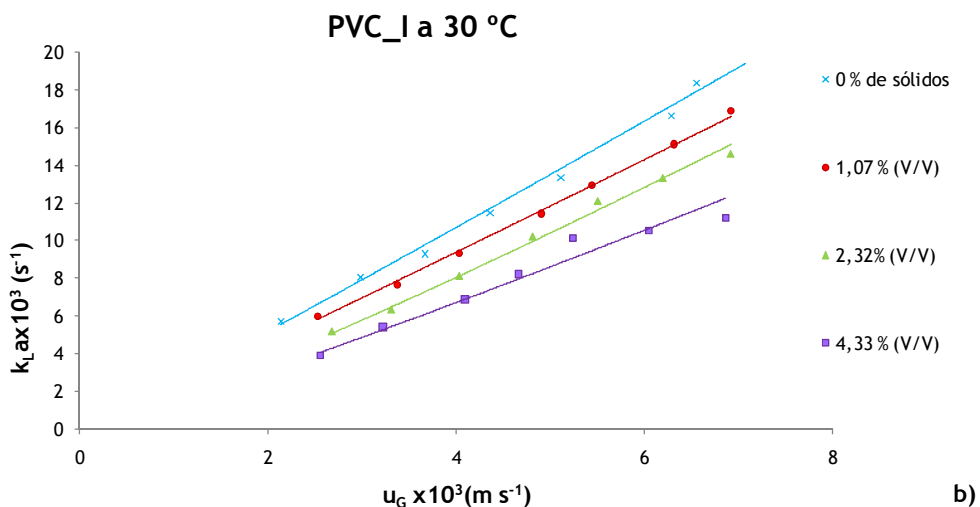
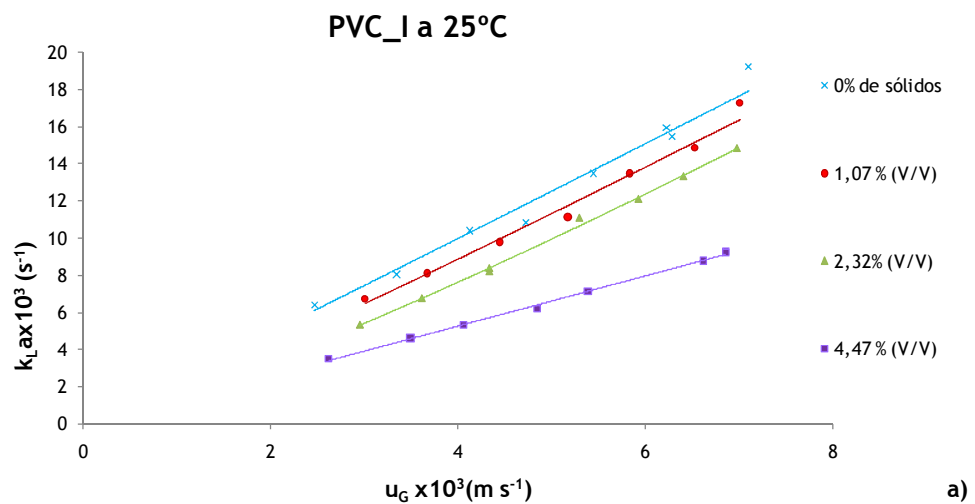
Com o objectivo de analisar o efeito da presença de sólidos no valor de $k_L a$, no sistema trifásico, realizaram-se experiências às temperaturas de 25, 30 e 35°C variando:

- a carga das partículas sólidas (partículas de PVC e poliestireno)
- o tipo de partículas sólidas (partículas de PVC e poliestireno)
- o tamanho das partículas (partículas de PVC)

3.2.1 Influência da carga

3.2.1.1 Partículas sólidas de PVC

Pela análise da Figura 20 verifica-se que, na gama de temperaturas estudada, o aumento da carga de partículas sólidas de PVC_I ($d_p = 548,9 \mu\text{m}$) influencia negativamente o valor de $k_L a$. Tal efeito é observável também nos resultados obtidos para partículas de PVC mais pequenas, PVC_II ($d_p = 210 \mu\text{m}$), apresentados na Figura 21.



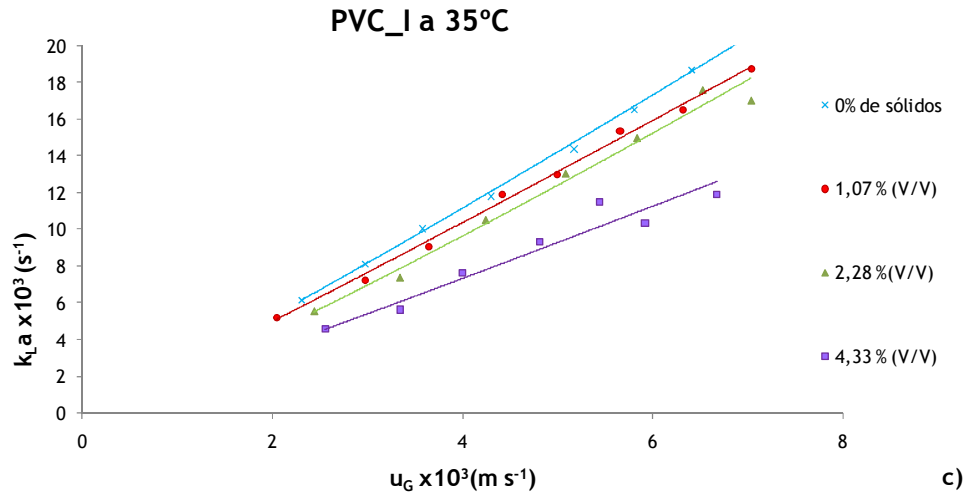
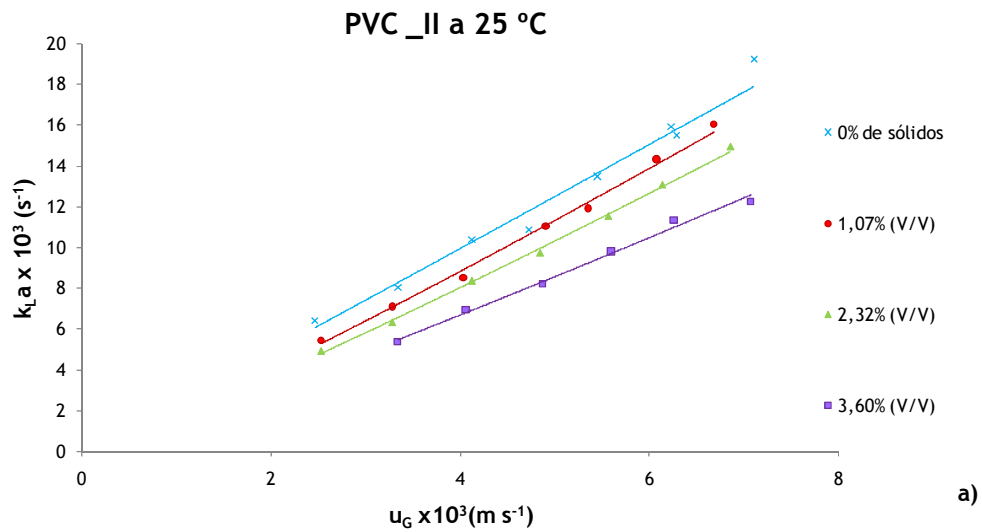


Figura 20: Dependência do $k_L a$ com a velocidade superficial, a diferentes concentrações de PVC_I ($d_p = 548,9 \mu\text{m}$), para as temperaturas: a) 25°C; b) 30°C; c) 35 °C.



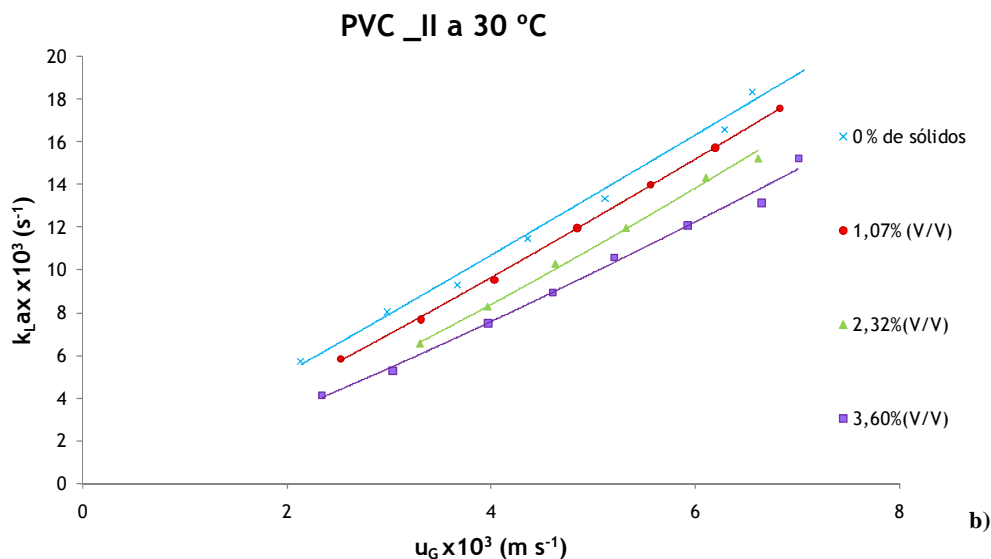


Figura 21: Dependência do k_La com a velocidade superficial, a diferentes concentrações de PVC_II ($d_p= 210 \mu\text{m}$), para as temperaturas: a) 25°C; b) 30°C.⁴

Segundo Costa (2008), a diminuição do valor de k_La , neste sistema, deve-se à subida da viscosidade do leito, a qual contribui para o aumento da coalescência, e consequentemente, para diminuição da área interfacial, a . Mena (2005), por outro lado, ao analisar o sistema ar-água-alginato de cálcio (5-10% (V/V)), concluiu que o decréscimo do valor de k_La com a concentração de sólidos é causado não só pela diminuição da área interfacial mas também pela diminuição do valor de k_L .

Panja e Rao (1992) justifica a diminuição do k_La a elevadas concentrações de sólidos com o número elevado de colisões entre bolhas o qual resulta no aumento da coalescência, e consequentemente, num acréscimo do tamanho da bolha e diminuição de a .

Na análise de imagem do comportamento das bolhas no sistema trifásico em estudo (ver Figura 22), constatou-se que as bolhas tendiam a percorrer um caminho preferencial em sistema com alta densidade de sólidos. Esta ocorrência deve-se ao facto de os sólidos presentes no leito comportarem-se como um obstáculo ao deslocamento das bolhas, conduzindo, assim, a que estas sigam um caminho preferencial, no qual, a resistência ao seu deslocamento é menor.

As primeiras bolhas que atravessam o caminho preferencial servem de “escudo” para as que lhe antecedem, e por isso, estas conseguem atingir velocidades maiores, podendo desta forma colidir e fundirem-se com a primeira, levando ao aumento do tamanho da bolha. Concluí-se assim, que a tendência para a coalescência aumenta neste tipo de sistemas.

⁴ Procurou-se efectuar ensaios a 35 °C, contudo o sensor não apresentou estabilidade na leitura.

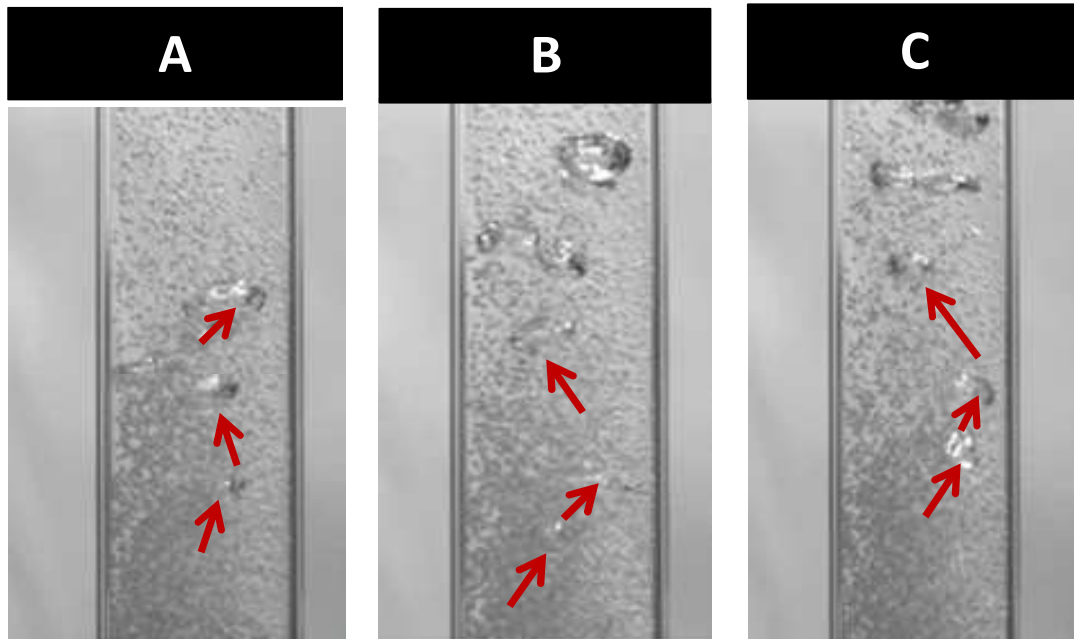


Figura 22: Visualização de algumas imagens obtidas a $500 \text{ frames s}^{-1}$ num leito de PVC_I a 3% de concentração, a $u_G = 5,84 \text{ m s}^{-1}$.

Observou-se também que o comportamento ascendente do $k_L a$ com a velocidade superficial era menos significativo a elevadas velocidades. Tal facto poderá ser sustentado em dois critérios:

- Erros experimentais associados à instabilidade inicial do sensor (dado que se inicia os ensaios a velocidades mais elevadas).
- A velocidades mais elevadas aumenta a probabilidade de coalescência, podendo provocar um decréscimo no valor de $k_L a$.

3.2.1.2 Das partículas de poliestireno

Notou-se, pela observação da Figura 23, que embora, na gama de temperaturas estudada, o aumento da concentração apresentasse um efeito padrão, este tornava-se menos preponderante com o aumento da temperatura.

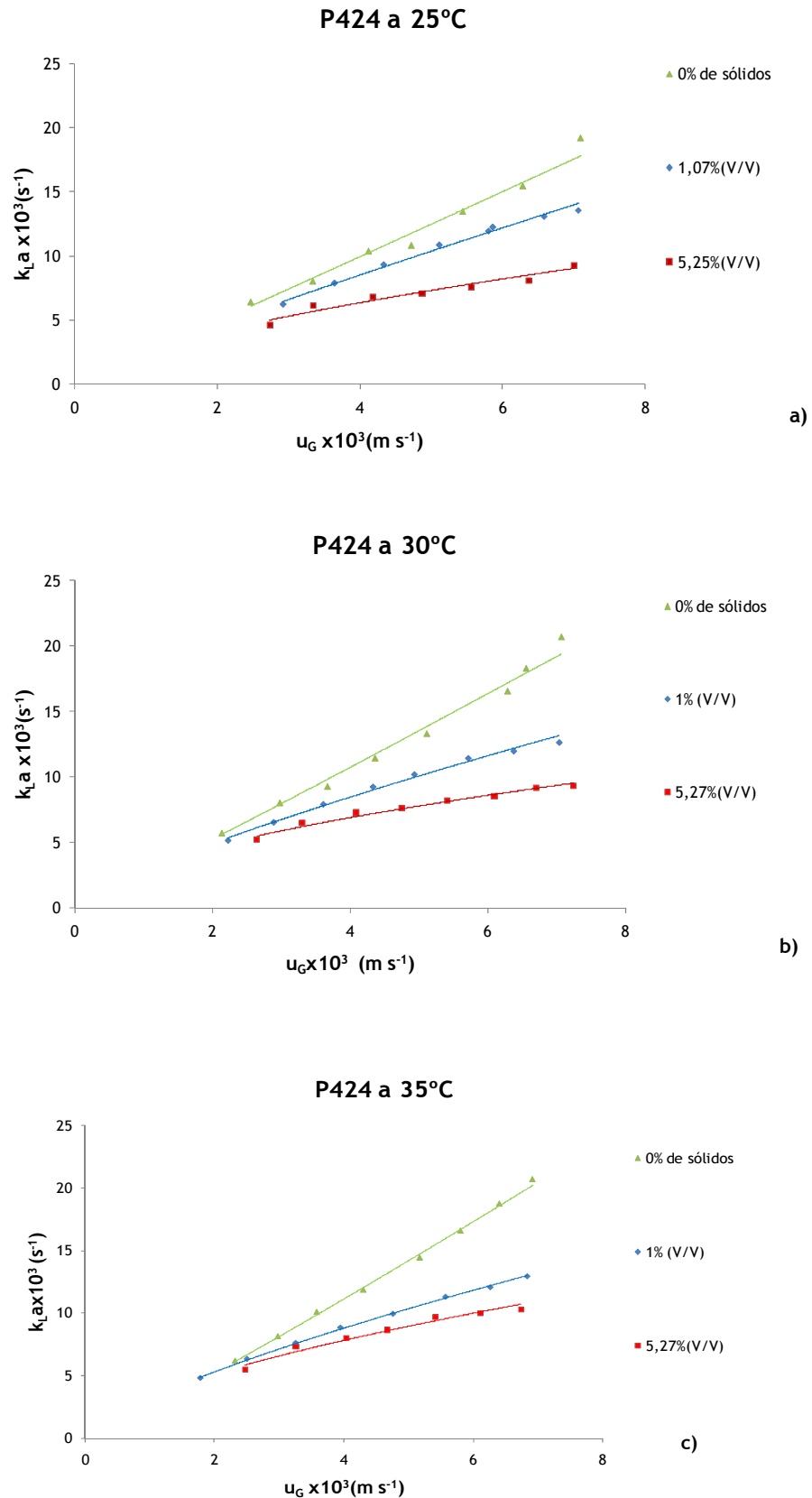


Figura 23: Dependência do $k_L a$ com a velocidade superficial, a diferentes concentrações de poliestireno ($d_p = 591,2 \mu\text{m}$), para as temperaturas: a) 25°C; b) 30°C; c) 35 °C.

Enquanto ocorria a fase de oxigenação, observou-se que as partículas P424, dada a proximidade da sua densidade com a da água, eram facilmente arrastadas pelas bolhas ao longo da sua ascensão. À medida que atingiam a superfície líquida estas iam ficando retidas nesta, formando uma camada constituída por aglomerados de partículas de P424 e bolhas. Tal estrutura permanecia em suspensão na superfície do líquido dado que a sua densidade total era inferior à da água (ver Anexo 1). Devido a este facto, constatou-se que embora o leito permanecesse homogéneo, em termos de concentração de oxigénio, a dispersão dos sólidos neste não o era.

No entanto, visualizou-se que, por vezes, o fluxo de gás conseguia vencer a resistência imposta pela camada, rompendo-a parcialmente e promovendo assim a reintegração das partículas no seio do líquido. Adicionalmente, verificou-se que as bolhas existentes na camada tendiam a dispersar-se até atingir a superfície atmosférica, e quando tal acontecia, ocorria a desintegração das bolhas, e conseqüentemente, a destruição parcial da camada.

Desta forma, devido à formação da camada de aglomerados de partículas e bolhas, a concentração real no seio da coluna era inferior à concentração total de sólidos introduzidos e não permanecia constante ao longo do ensaio experimental.

Dado que este fenómeno experimental afectou claramente os resultados obtidos, procurou-se quantificar o seu efeito. Procedeu-se então, em cada ensaio experimental, à medição da espessura da camada bem como à sua remoção no final do trabalho experimental. Verificou-se que a camada apresentava cerca de 3 cm de espessura, e que tendia a aumentar com a temperatura. Este comportamento foi mais notório nos ensaios realizados a 35°C, tendo havido uma retenção de 55% e 86% de sólidos na camada para os ensaios de 1% e 5,27% de concentração de sólidos em volume, respectivamente.

Este fenómeno pode ser explicado, não só levando em conta as características do material sólido (geometria, densidade e hidrofília), mas também as mudanças nas propriedades físicas da fase líquida com a temperatura. Conforme foi mencionado na secção 3.1.2, a temperatura provoca uma diminuição acentuada na viscosidade da água, o que contribui para uma menor resistência ao deslocamento das partículas no leito, levando a que estas sejam mais facilmente arrastadas pelas bolhas até a superfície líquido.

3.2.2 Influência do tipo de partículas sólidas : PVC e poliestireno

Como se pode observar na Figura 24, para velocidades mais baixas os valores de $k_L a$ obtidos com P424 são superiores aos dos obtidos com PVC_I mas o comportamento inverso é observado a velocidades mais elevadas.

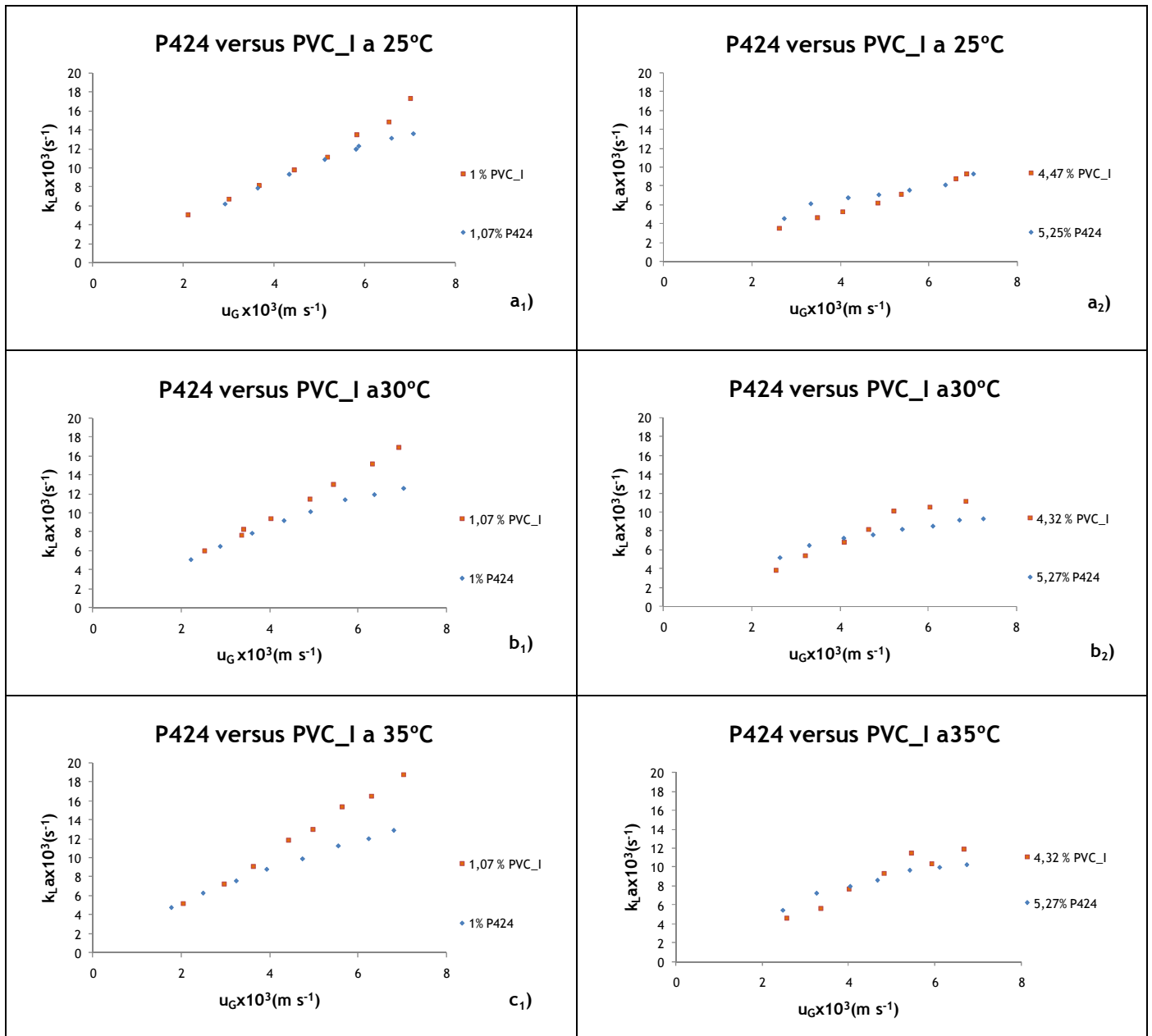


Figura 24: Comparação dos resultados experimentais obtidos com partículas de PVC e poliestireno.

Segundo Teixeira e Freitas (2001), um pequeno aumento na densidade dos sólidos provoca uma redução significativa no $k_L a$, especialmente para elevadas velocidades de gás, como consequência do seu efeito na distribuição dos sólidos no reactor. Na Figura 24, a velocidades mais baixas, a mesma influência é observada, todavia, à medida que aumenta a velocidade verifica-se que tal comportamento padrão deixa de existir.

Por observação experimental, notou-se que as partículas menos densas, P424, mostravam uma maior propensão para se agregarem ao redor da bolha. Tal ocorrência pode ter contribuído para a diminuição observada no valor do coeficiente volumétrico de

transferência de massa, $k_L a$, dado que, a aglomeração de partículas na superfície da bolha, não só pode favorecer o efeito de coalescência como também diminui a área disponível para transferência de massa, conduzindo assim ao decréscimo no valor de a (ver Anexo 2).

Observa-se que relativamente aos ensaios realizados com P424, na zona de velocidades superficiais mais elevadas, os valores de $k_L a$ são praticamente constantes. Suspeita-se que esta situação seja causada pela aderência de partículas P424 em volta da bolha, dado que a sua presença cria uma resistência adicional à transferência de massa impossível de eliminar na gama de velocidades superficiais estudada, e por isso, o valor de k_L não se altera significativamente.

De modo a perceber melhor como as partículas de P424 promovem o efeito da coalescência e diminuem área interfacial, realizaram-se filmagens com uma câmara de alta velocidade num leito com 3 % de partículas de concentração em fracção volumétrica, a $u_G=5,84 \text{ m s}^{-1}$. Algumas imagens captadas a $100 \text{ frames s}^{-1}$ estão apresentadas na Figura 25.

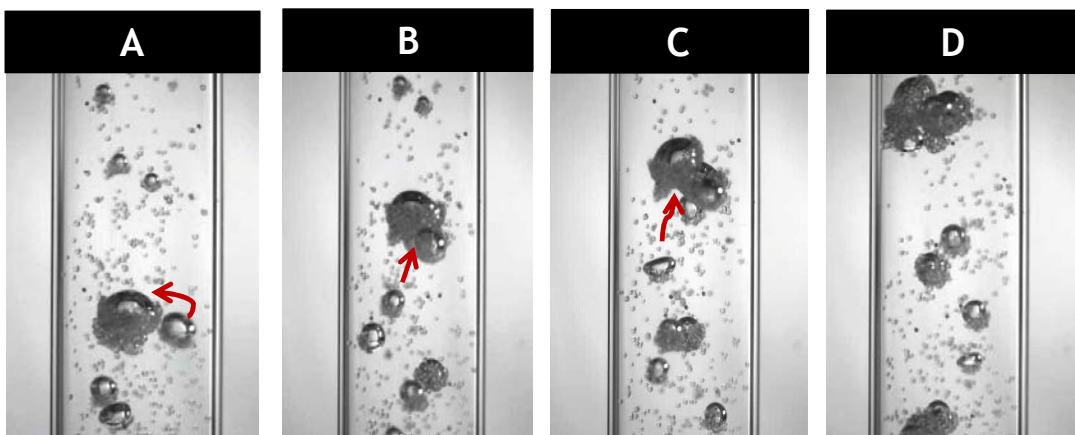


Figura 25: Apresentação sequencial de vídeos em frame s^{-1}

Como é visível na Figura 25, as partículas de P424 que se acumulam junto à superfície de uma bolha mantêm forças atractivas não só com as partículas dispersas no leito como também com as que estão aglomeradas a outras bolhas. Este comportamento produz dois efeitos:

- As bolhas tornam-se mais “pesadas”, aumentando desta forma o seu tempo de residência na coluna.
- As bolhas tendem a aproximar-se, aumentando a probabilidade de haver coalescência.

Estes resultados experimentais indicam que para além da densidade dos sólidos, existem outros factores que apresentam uma influência predominante em determinadas condições operatórias. Tais factores poderão estar relacionados com as características dos sólidos em uso, nomeadamente, a hidrofobicidade e a geometria. No que se refere à

hidrofobicidade, os sólidos utilizados no presente estudo apresentam valores de ângulo de contacto idêntico (Li, *et al.*, 2006; Yuan, *et al.*, 2007), sugerindo que as diferenças experimentais observadas residam também na desigualdade de geometria dos materiais em estudo assim como na sua densidade. Por observação microscópica, constata-se que as partículas de PVC apresentam uma configuração irregular enquanto que o poliestireno tem uma forma esférica.

3.2.3 Influência do tamanho das partículas de PVC

Como é visível na Figura 26, existe uma tendência para a diminuição do $k_L a$ com o aumento do tamanho das partículas de PVC.

Nos ensaios realizados com partículas de PVC com 210 μm de diâmetro verificou-se que quando se operava à concentração de sólidos mais alta, 4,47%, ou à temperatura de 35°C o sensor apresentava uma elevada instabilidade na leitura. Assim, decidiu-se recorrer à correlação desenvolvida neste trabalho (ver secção 3.3) no sentido de extrapolar o comportamento do sistema à concentração mais elevada.

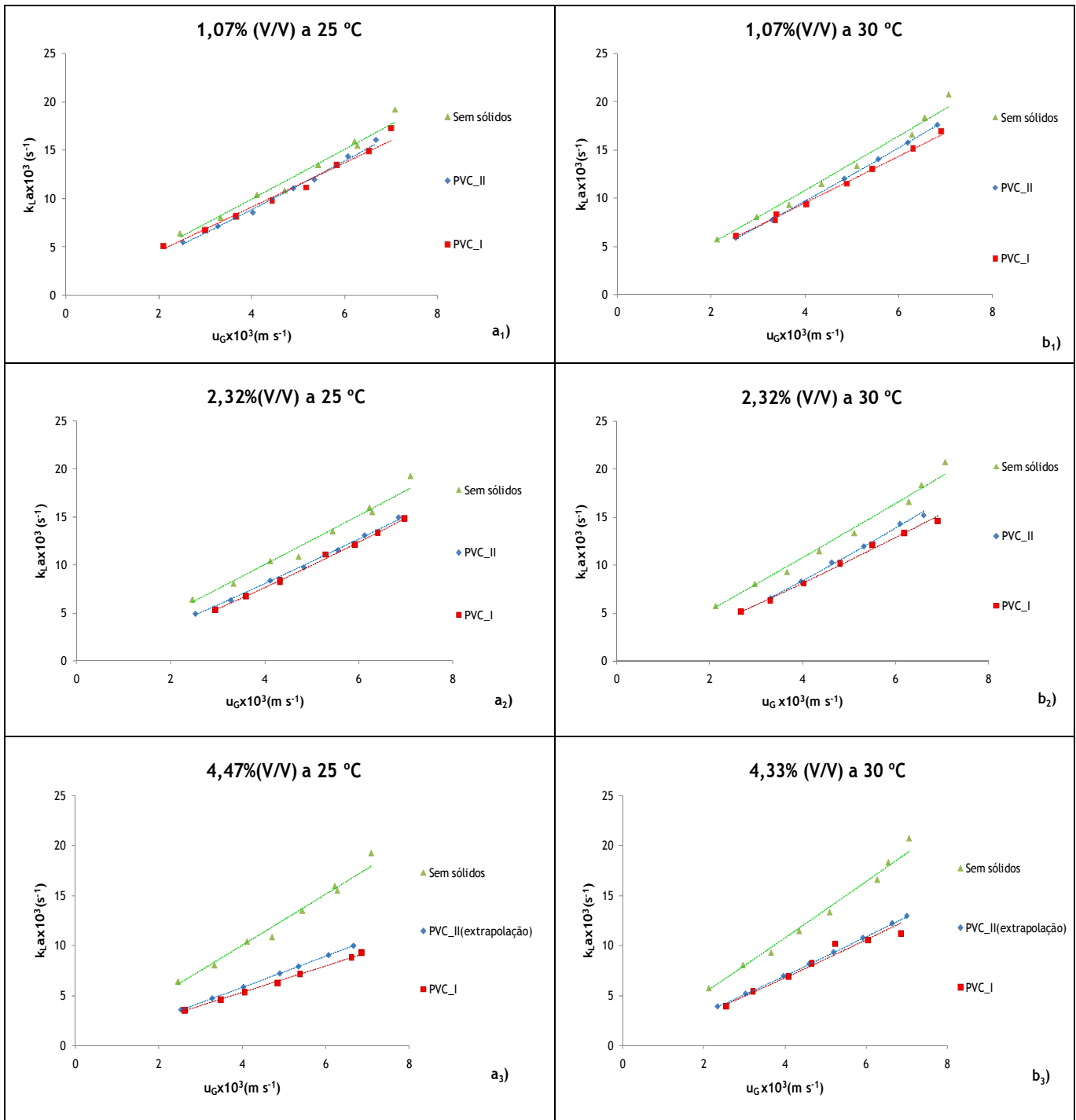


Figura 26: Dependência do $k_L a$ com a velocidade superficial para a₁) 1% e 25°C; a₂) 2,32% e 25°C; a₃) 4,47% e 25°C; b₁) 1% e 30°C; b₂) 2,32% e 30°C; b₃) 4,33% e 30°C, quando se varia o tamanho das partículas de PVC (PVC_I: $d_p = 548,9 \mu\text{m}$; PVC_II: $d_p = 210 \mu\text{m}$).

Mena (2005) investigou o efeito do tamanho das partículas de poliestireno no coeficiente volumétrico de transferência de massa, $k_L a$. Este autor constatou que uma diminuição no tamanho dos sólidos resulta na redução de $k_L a$. Resultados opostos foram obtidos neste trabalho, assim como em Costa (2008), usando partículas de PVC. Mena (2005) e

Costa (2008) sugeriram que estas diferenças nos resultados experimentais poderão estar associadas às características dos sólidos em uso (geometria, densidade e hidrofobicidade).

Como foi observado, as partículas de poliestireno apresentam particularmente uma maior afinidade com as bolhas, agregando-se ao seu redor. Portanto, à medida que se diminui o tamanho da partícula, este fenômeno contribuirá negativamente no valor da área interfacial, pois a área disponível para transferência de massa diminui.

Por outro lado, as partículas de PVC, embora hidrofóbicas, não apresentam uma afinidade tão notória com as bolhas como as partículas de poliestireno. Talvez, por este motivo a redução do tamanho das partículas de PVC tenha um efeito positivo no valor de $k_L a$, pois tais partículas mais pequenas desenvolvem microturbilhões junto à camada limite de líquido ao redor da bolha, promovendo a regeneração de líquido nessa zona, e conseqüentemente, o valor de k_L aumenta. Contudo, à medida que o tamanho das partículas de PVC aumenta tal efeito torna-se menos significativo, sendo o fenômeno de coalescência o predominante, conduzindo ao decréscimo do valor de a .

Por análise da Figura 26, nota-se também que o efeito do tamanho é mais notório à medida que se aumenta a concentração de sólidos e a temperatura do leito. Tal situação pode dever-se a alterações na viscosidade do leito associados à diminuição da viscosidade do líquido, e à diminuição da tensão superficial das bolhas com a temperatura.

3.3 Correlações

Inúmeras correlações têm sido desenvolvidas para prever o valor do coeficiente volumétrico de transferência de massa, $k_L a$, em reactores biológicos (Dudley, 1995; Panja e Rao, 1993; Sada *et al*, 1985; Zheng *et al*, 1995). Contudo, apenas algumas incluem o efeito dos sólidos no valor de $k_L a$. Mena (2005) desenvolveu uma correlação empírica para $k_L a$, tendo em consideração as seguintes variáveis: velocidade superficial u_G , diâmetro da partícula d_p e fracção volúmica de sólidos e_s . A correlação obtida foi do seguinte tipo:

$$k_L a = a_1 u_G^{a_2} (1 + d_p)^{a_3} (1 - e_s)^{a_4} \quad (3.4)$$

Em que a_i são parâmetros empíricos determinados pelo método dos mínimos quadrados.

A principal limitação desta equação prende-se com a sua aplicabilidade apenas a 25°C. Assim, neste trabalho tentou-se estudar o efeito da temperatura nos parâmetros empíricos da Equação 3.4, no sentido de alargar a sua aplicabilidade.

Além disso, dado que neste trabalho o aumento do tamanho das partículas tinha uma contribuição negativa no valor de $k_L a$, o termo $(1 + d_p)$ foi substituído por $(1 - d_p)$ na

Equação 3.4. Como d_p é um valor muito inferior a 1, neste trabalho d_p é apresentado em mm. Neste sentido, recomenda-se o uso da correlação proposta para valores de $d_p < 1$ mm. Assim, após as modificações descritas anteriormente, a Equação 3.4 toma a seguinte forma:

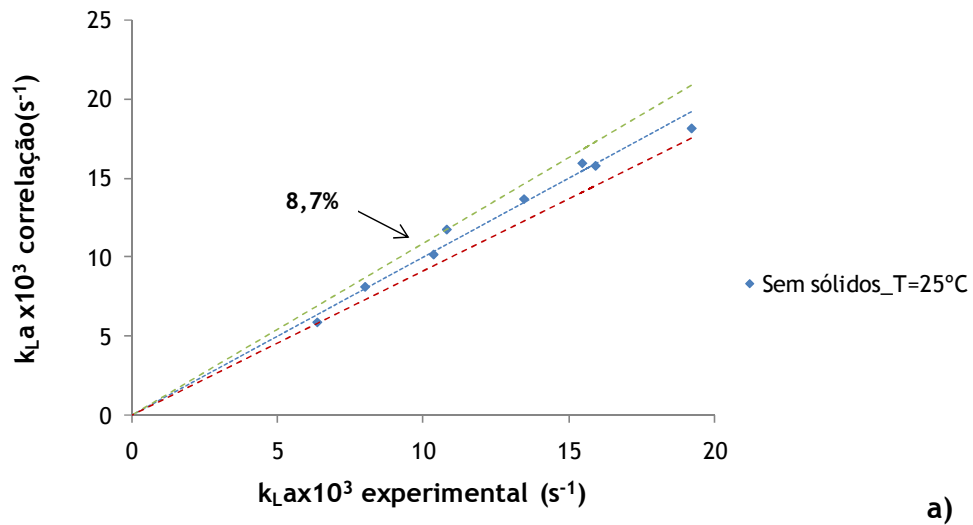
$$k_L a = a_1 u_G^{a_2} (1 - d_p)^{a_3} (1 - e_s)^{a_4} \quad (3.5)$$

Esta equação foi inicialmente aplicada ao sistema bifásico, e os parâmetros a_1 e a_2 determinados a diferentes temperaturas (25, 30 e 35 °C). De seguida estabeleceu-se uma função de ajuste de cada parâmetro com a temperatura. A função de potência apresentou melhor ajuste, tendo-se obtido as seguintes correlações:

$$a_1 = 0,03T^{1,36} \quad (3.6)$$

$$a_2 = 0,58T^{0,18} \quad (3.7)$$

A figura seguinte compara os valores obtidos pela Equação 3.5 com os resultados experimentais, no sistema bifásico a diferentes temperaturas.



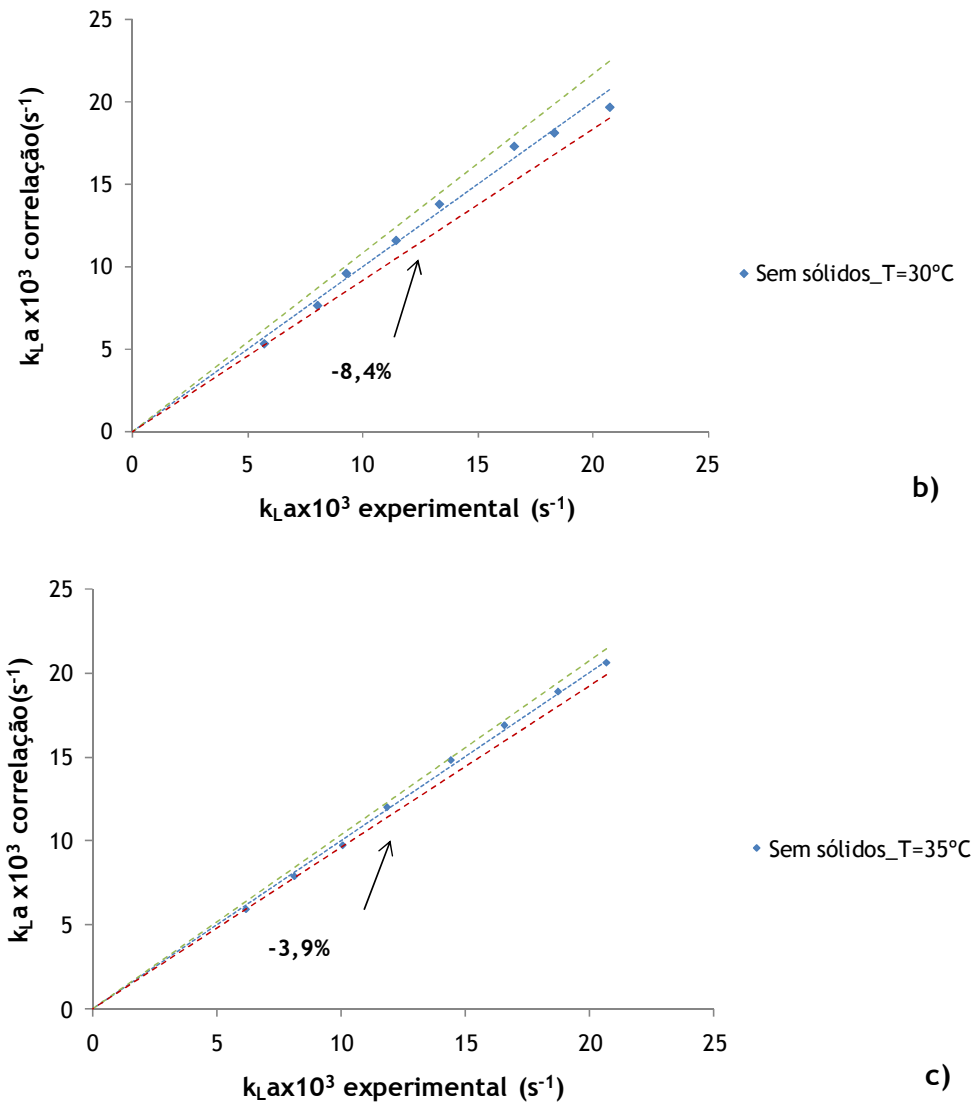


Figura 27: Comparação dos valores experimentais com os da correlação do Mena em sistema bifásico, a temperaturas de: a) 25 °C; b) 30 °C; c) 35°C.

Como podemos observar na Figura 27, existe uma boa concordância entre os valores experimentais e os da correlação. O valor do erro relativo percentual médio global para a correlação no sistema bifásico é 3,30%.

É de notar que não se incluiu o ensaio de 20 °C no cálculo dos parâmetros a_1 e a_2 , com o objectivo de usar este ensaio como teste, e verificar se a correlação desenvolvida aplicava-se a outras gamas de temperaturas não estudadas. Na Figura 28 encontram-se representados os valores previsto de k_La usando a Equação 3.5, para a temperatura de 20°C, e os valores experimentais. Como podemos verificar a equação obtida no presente trabalho conseguiu prever a variação do k_La com a velocidade superficial do gás.

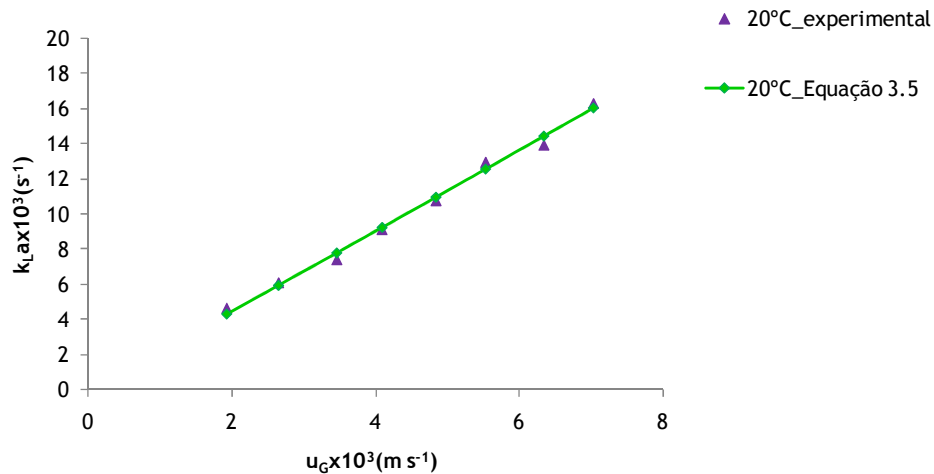


Figura 28: Comparação dos resultados experimentais com os previstos pela correlação a 20°C.

A relação de dependência dos parâmetros a_3 e a_4 com a temperatura foi calculada iterativamente pelo método dos mínimos quadrados, aplicando a correlação do Mena modificada (Equação 3.5) às variáveis experimentais obtidas em sistema trifásico (ar K -água destilada- PVC) e usando como estimativas iniciais os valores obtidos por Costa (2008) uma vez que este autor trabalhou na mesma gama de velocidade superficiais e com o mesmo tipo de sólidos.

Dado que o efeito da concentração e do tamanho das partículas estão intimamente relacionados (ver Figura 26, secção 3.2.3), não foi possível determinar os parâmetros a_3 e a_4 separadamente.

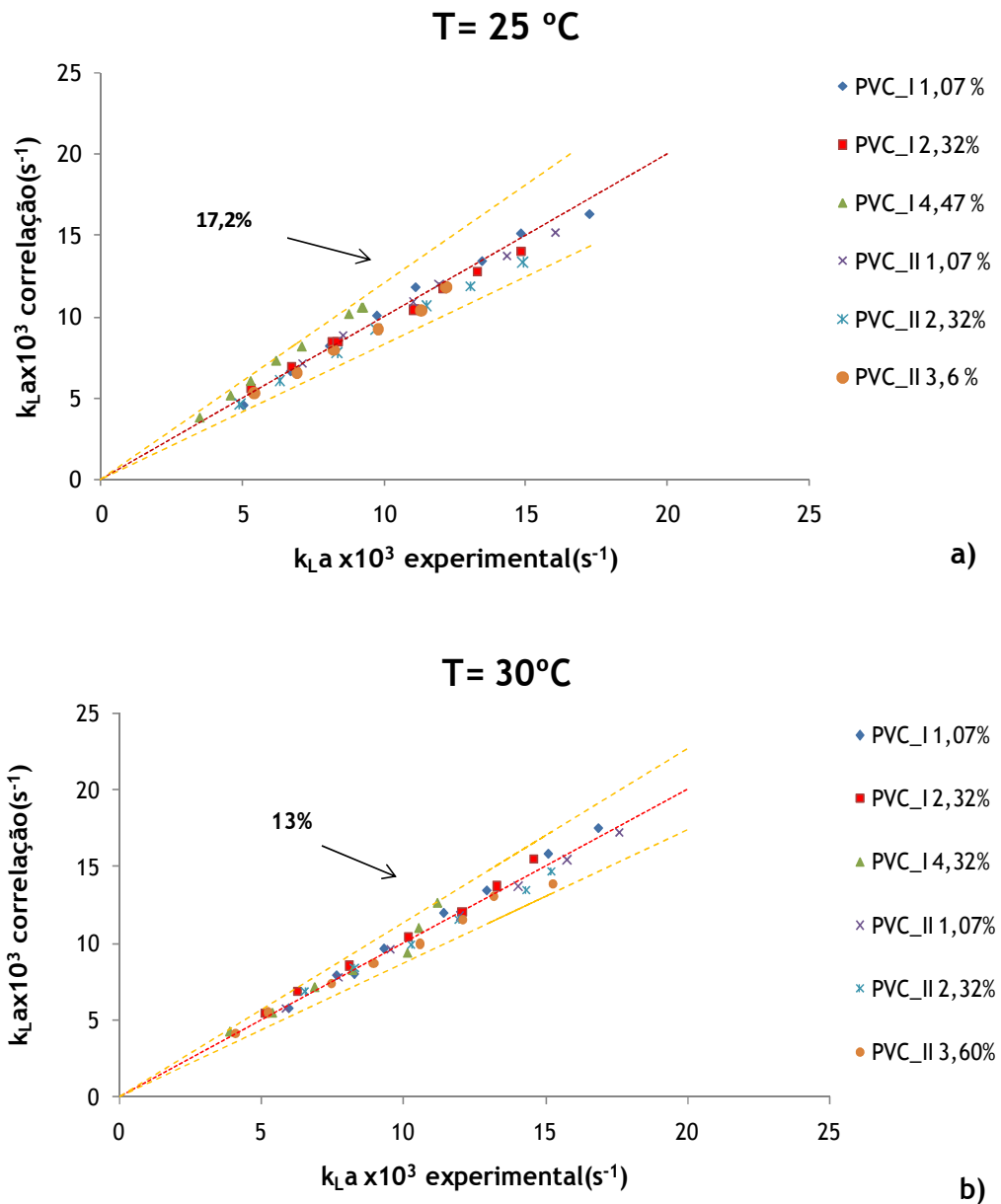
Neste sentido, calculou-se inicialmente o valor de a_3 aplicando o método iterativo aos resultados experimentais obtidos nos dois tamanhos de sólidos analisados à concentração mais baixa, pois nesta situação a influência da concentração no efeito do tamanho era menos notória. Posteriormente, usando os resultados experimentais a diferentes concentrações de sólidos e fixando o valor de a_3 obtido, seguiu-se a mesma metodologia para determinação do valor de a_4 a cada temperatura estudada. Em seguida, estabeleceu-se uma função que melhor se ajustasse aos valores obtidos. As funções que apresentaram melhor ajuste foram:

$$a_3 = 0,008T - 0,23 \quad (3.8)$$

$$a_4 = 757,62T^{-1,29} \quad (3.9)$$

É importante referir que a gama de validade considerada para estas correlações foi de 25 a 35 °C. Contudo, devido à impossibilidade de realização de ensaios a 35 °C com partículas mais pequenas, decidiu-se extrapolar o valor de a_3 a essa temperatura assumindo que este apresentaria um comportamento linear com a temperatura.

Na Figura 29 são apresentados os resultados da correlação desenvolvida para o sistema trifásico (ar K-água destilada- PVC).



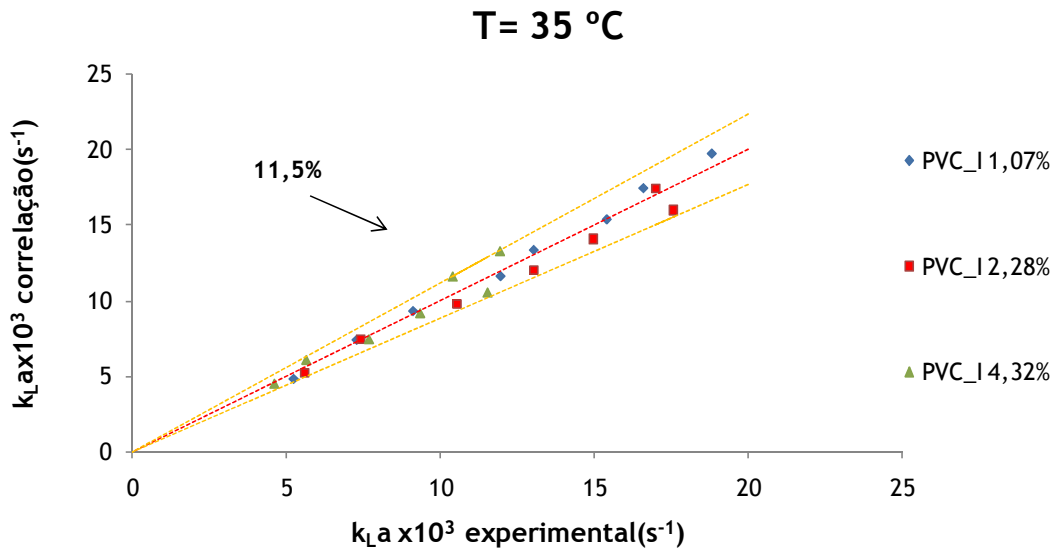


Figura 29: Comparação dos resultados experimentais com os previstos pela correlação em sistema trifásico, a temperaturas: a) 25°C; b) 30°C; c) 35°C.

Na Figura 29 é observada uma concordância satisfatória entre os valores experimentais e os previstos pela correlação. O erro relativo percentual médio global é 5,29 %.

4. Conclusões

Neste trabalho conclui-se que a cápsula protectora no sensor, usada em trabalhos anteriores, afectou significativamente os resultados obtidos, e conseqüentemente, a interpretação destes.

Também se apurou que a inferioridade da concentração de dissolução de O₂ experimental em relação à da literatura derivou não só de variações na pressão atmosférica ao longo do trabalho experimental mas também a factores intrínsecos ao próprio sensor.

As experiências realizadas em sistema bifásico, a diferentes temperaturas, permitiram aferir que o coeficiente volumétrico de transferência de massa, $k_L a$, aumenta com a temperatura, seguindo uma correlação do tipo $k_L a = a_1 u_G^{a_2}$.

Nos dois sistemas trifásicos estudados, constatou-se que o valor de $k_L a$ diminuiu com a carga (PVC e P424), e no caso do PVC, com o aumento do tamanho de partículas.

Pela análise de imagem efectuada aos leitos onde as partículas de P424 e de PVC se encontravam, observou-se que:

- as partículas de P424 apresentam uma maior propensão para se agregarem ao redor das bolhas e são mais facilmente arrastadas por estas. Tais factores promoveram o aumento da coalescência e afectaram a dispersão de sólidos no leito.
- na presença de partículas no leito as bolhas tendem a percorrer um caminho preferencial.

Os resultados previstos pela correlação empírica de Mena (2005), otimizada neste trabalho experimental, apresentaram uma boa concordância com os valores experimentais para $k_L a$.

5. Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos Realizados

Os objectivos estabelecidos no início deste trabalho foram deveras alcançados.

No sistema bifásico estudou-se o efeito da temperatura nos fenómenos de transferência de massa e esclareceram-se as repercussões que o uso de uma cápsula protectora no sensor tem nos resultados experimentais.

No que se refere ao sistema trifásico, embora o objectivo principal fosse estudar o efeito da concentração e do tamanho de dois tipos de partículas sólidas de natureza hidrofóbica (PVC e poliestireno) na transferência de massa para diferentes temperaturas, não foi possível analisar o efeito do tamanho das partículas de poliestireno. No entanto, é de salientar que os resultados obtidos permitiram alcançar uma correlação empírica função da temperatura e abrir portas a futuras investigações associadas principalmente às características físicas e químicas dos sólidos.

Recorrendo à técnica de análise de imagem foi possível interpretar os resultados obtidos no sistema trifásico, estando estes relacionados com a interacção bolha - partícula e bolha - bolha.

5.2 Outros Trabalhos Realizados

Em sistema bifásico, realizaram-se testes de solubilidade que permitiram clarificar os motivos da inferioridade da concentração de saturação de O₂ em relação aos valores da literatura.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

Limitações no trabalho:

- Devido à grande quantidade de trabalho realizado, não foi possível estudar o efeito do tamanho das partículas de poliestireno na transferência de massa, sendo este um factor importante a ser estudado.
- Devido à instabilidade na leitura do sensor nos ensaios realizados à temperatura e à concentração mais alta, na presença de partículas de PVC, não foi possível analisar o efeito da concentração destas partículas nestas condições experimentais.

Sugestões para trabalhos posteriores:

- Estudar o efeito do poliestireno nas condições operatórias que apresentaram limitações neste trabalho experimental, isto é, a 35 °C e à concentração de sólidos mais elevada.
- Analisar o efeito do tamanho das partículas de poliestireno na gama de velocidades estudada neste trabalho.
- Averiguar a razão que leva a que as partículas de poliestireno apresentem uma maior tendência para aglomeração junto às bolhas.
- Estudar fenómenos hidrodinâmicos na coluna utilizada.
- Analisar se as correlações desenvolvidas neste trabalho podem ser aplicadas no *scale-up* da instalação experimental.
- Estudo de fenómenos de coalescência por análise de imagem que possam justificar mais pormenorizadamente os resultados observados com o poliestireno.

5.4 Apreciação final

- A aprendizagem adquirida permitiu aprofundar competências profissionais.
- Teve-se o privilégio de conviver e trocar informações com pessoas de outras nacionalidades.
- Desenvolveu-se o senso de crítica.

Face ao acima exposto dificilmente poderia ter corrido melhor.

6. Bibliografia

- Benitez, J. (2009). *Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operations*. Wiley-Interscience.
- Chisti, Y. (2007). *Mass transfer*. John Wiley & Sons, Lda.
- Costa, J. F. (2008). *Estudo da influência de partículas sólidas na transferência de massa gás - líquido em reactores multifásicos*. Porto: Faculdade de Engenharia Universidade do Porto.
- David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. (s.d.).
- Deckwer, W.-D. (1992). *Bubble columns*. England: John Wiley & Sons Ltd.
- Dudley, J. (1995). Mass transfer in a bubble column: A comparison of correlations. *Water Research* 29(4) , 1129-1138.
- Fonseca, M. M., & Teixeira, J. A. (2007). *Reactores Biológicos: Fundamentos e Aplicações*. Lisboa: LIDEL-Edições técnicas, Lda.
- Freitas, C., & Teixeira, J. A. (2001). Oxygen mass transfer in a high solids loading three-phase internal-loop airlift reactor. *Chemical Engineering Journal* 84 , 57-61.
- Li, X., Chen, G., Ma, Y., Feng, L., Zhao, H., Jiang, L., et al. (2006). Preparation of a super-hydrophobic poly(vinyl chloride) surface via solvent-nonsolvent coating. *Polymer* 47 , 506-509.
- Mena, P. M. (2005). *Mass transfer and hydrodynamics in multiphase systems*. Porto, Portugal, Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Oliveira, A. F. (2009). *Estudo da influência da temperatura e da carga de líquido na transferência de massa gás-líquido*. Porto, Portugal: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Ozkan, O., Calimli, A., Oguz, H., & Berber, R. (2000). Effect of inert solid particles at low concentrations on gas-liquid mass transfer in mechanically agitated reactors. *Chemical Engineering Science* 55 , 2737-2740.
- Panja, N. C., & Rao, D. P. (1993). Measurement of gas-liquid parameters in a mechanically agitated contactor. *The Chemical Engineering Journal* 52 , 121-129.
- Sada, E., Kumazawa, H., Lee, C., & Fujiwara, N. (1985). Gas-Liquid Mass transfer Characteristics in a Bubble column with Suspended Sparingly Soluble Fine Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Design and Development* 24 (2) , 255-261.

Yuan, Z., Chen, H., Tang, J., Chen, X., Zhao, D., & Wang, Z. (2007). Facile method to fabricate stable superhydrophobic polystyrene surface by adding ethanol. *Surface & Coatings Technology* 201 , 7138-7142.

Zheng, C., Chen, Z., Feng, Y., & Hofmann, H. (1995). Mass transfer in different flow regimes of three-phase fluidized beds. *Chemical Engineering Science* 50(10) , 1571-1578.

Anexo 1

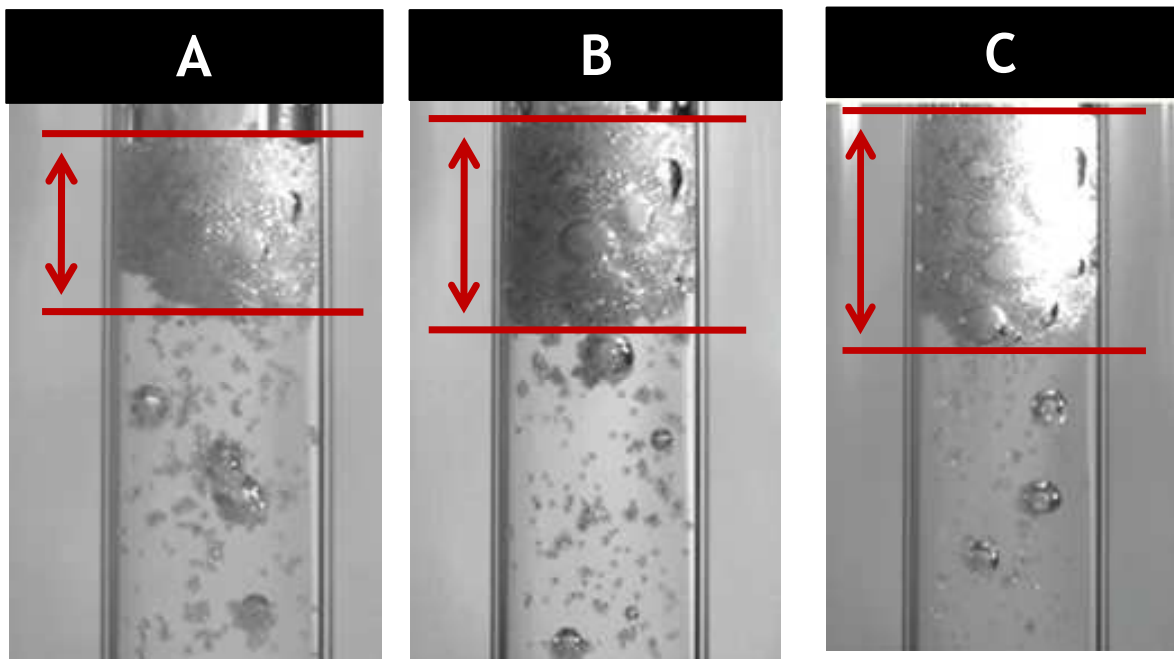


Figura A1-1: Verificação da formação da camada de aglomerados na superfície do líquido.

Anexo 2

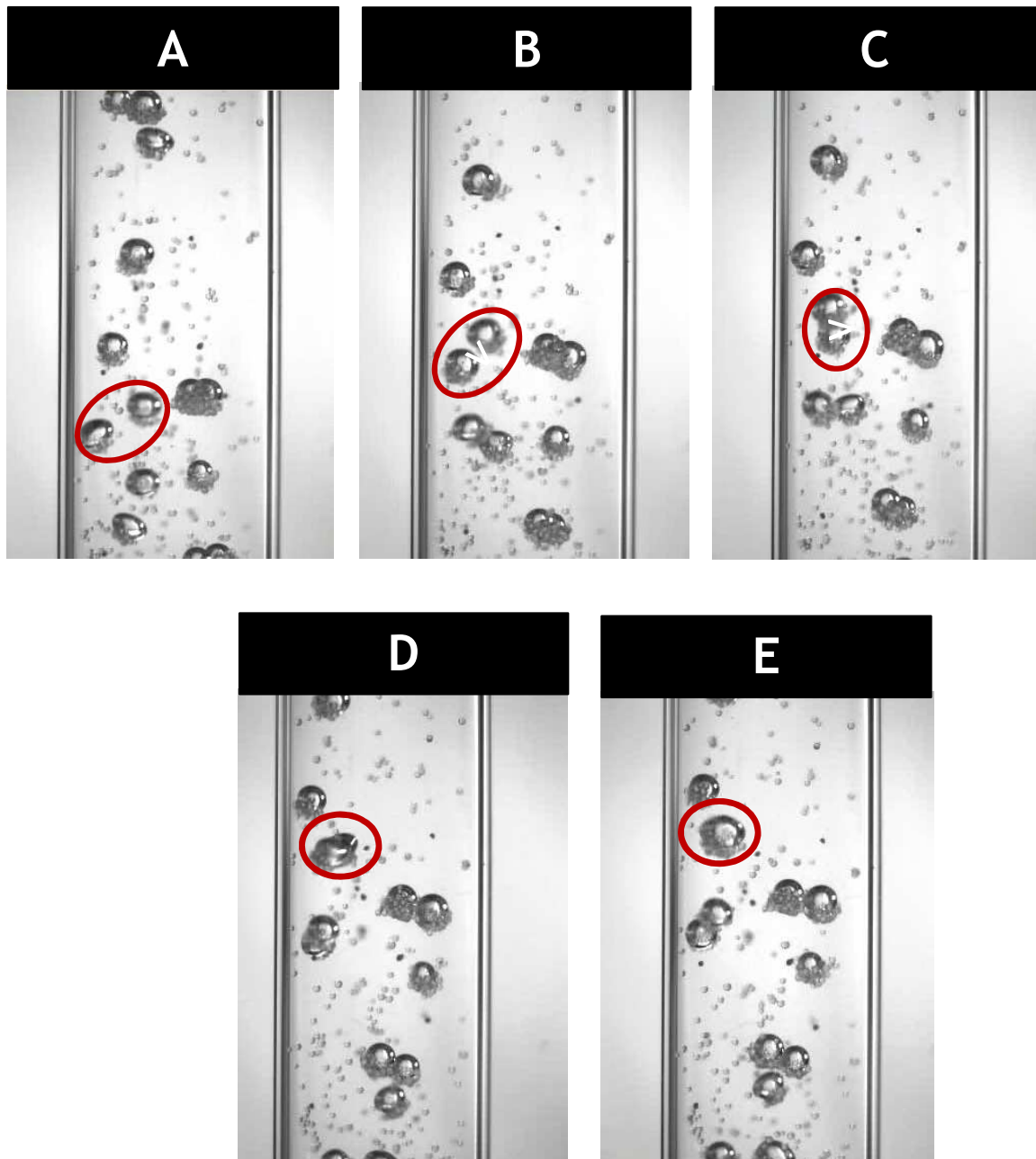


Figura A2-1: Visualização de algumas imagens captadas a $100 \text{ frames s}^{-1}$ num leito de P424 a 3% de concentração, a $u_G = 5,84 \text{ m s}^{-1}$.

Anexo 3

Tabela 4: Informação detalhada das correlações referidas no texto.

Figura	Nome da equação	Tipo de equação	Parâmetros da equação		
			m	n	R ²
15	Costa (2008) _Cápsula I	Potência ⁵	3,20	0,66	0,997
	Oliveira (2009) _sem cápsula	Potência	2,47	1,01	0,980
16	T_35°C	Potência	4,46	1,08	0,999
	T_30°C	Potência	3,40	1,04	0,991
	T_25°C	Potência	2,81	1,02	0,982
	T_20°C	Potência	1,90	0,97	0,993
17	Costa (2008) _Cápsula I	Potência	3,20	0,66	0,997
	Oliveira (2009) _sem cápsula	Potência	2,47	1,01	0,980
	Mena (2005) _sem cápsula	Potência	4,07	0,82	-
18	Oliveira (2009) _sem cápsula	Potência	2,47	1,01	0,980
20a)	0%de sólidos	Potência	2,41	1,02	0,982
	1,07%(V/V)	Potência	1,96	1,09	0,989
	2,32%(V/V)	Potência	1,45	1,20	0,998
	4,47%(V/V)	Potência	1,30	1,01	0,998
20b)	0% de sólidos	Potência	2,52	1,04	0,991
	1,07%(V/V)	Potência	2,23	1,04	0,998
	2,32%(V/V)	Potência	1,66	1,14	0,996
	4,33%(V/V)	Potência	1,45	1,11	0,974
20c)	0% de sólidos	Potência	2,48	1,08	0,999
	1,07%(V/V)	Potência	2,39	1,06	0,996
	2,28%(V/V)	Potência	2,01	1,13	0,989
	4,33%(V/V)	Potência	1,70	1,06	0,960
21a)	0% de sólidos	Potência	2,41	1,02	0,982
	1,07%(V/V)	Potência	1,90	1,11	0,995
	2,32%(V/V)	Potência	1,70	1,12	0,998
	3,60%(V/V)	Potência	1,44	1,11	0,994

⁵ A equação tipo potência tem a forma $y = mx^n$

Tabela 5: Informação detalhada das correlações referidas no texto (continuação).

Figura	Nome da equação	Tipo de equação	Parâmetros da equação		
			m	n	R ²
21b)	0%de sólidos	Potência	2,04	1,12	0,999
	1,07%(V/V)	Potência	2,52	1,04	0,991
	2,32%(V/V)	Potência	1,50	1,24	0,997
	3,60%(V/V)	Potência	1,46	1,19	0,996
23a)	0%de sólidos	Potência	2,41	1,02	0,982
	1,07%(V/V)	Potência	2,47	0,89	0,991
	5,25%(V/V)	Potência	2,63	0,63	0,937
23b)	0%de sólidos	Potência	2,52	1,04	0,991
	1%(V/V)	Potência	2,82	0,79	0,993
	5,27%(V/V)	Potência	3,27	0,54	0,971
23c)	0%de sólidos	Potência	2,48	1,08	0,999
	1%(V/V)	Potência	3,19	0,73	0,999
	5,27%(V/V)	Potência	3,37	0,61	0,966
24a ₁)	1%PVC_I	Potência	2,25	1,01	0,988
	1,07%P424	Potência	2,47	0,89	0,991
24a ₂)	4,47%PVC_I	Potência	2,63	0,63	0,937
	5,27%P424	Potência	1,30	1,01	0,998
24b ₁)	1%PVC_I	Potência	2,29	1,02	0,996
	1,07%P424	Potência	2,82	0,79	0,993
24b ₂)	4,47%PVC_I	Potência	1,45	1,11	0,974
	5,27%P424	Potência	3,27	0,54	0,971
24c ₁)	1%PVC_I	Potência	2,39	1,06	0,996
	1,07%P424	Potência	3,19	0,73	0,999
24c ₂)	4,47%PVC_I	Potência	1,70	1,06	0,960
	5,27%P424	Potência	3,37	0,61	0,966