

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Transferência de massa em colunas de  
bolhas***

***Estudo da influência de propriedades físicas do líquido e  
de partículas sólidas***

**Tese de Mestrado**

de

**Graça Pereira**

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizado em

**Universidade do Porto**

Orientador na FEUP: **Prof. Fernando Alberto Rocha**

Co-orientador: **Doutor António Ferreira**



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**

**Departamento de Engenharia Química**

**Julho de 2010**



## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer ao Professor Fernando Rocha pela oportunidade que me deu de realizar com ele este trabalho e ao Doutor António Ferreira por todo o apoio durante a realização do trabalho experimental e escrito.



## Resumo

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico (PDAA) de Março a Junho de 2010.

Este tem como objectivo o estudo da influência da altura e de propriedades físicas do líquido, como a tensão superficial e viscosidade, na transferência de massa numa coluna de bolhas. Neste sentido foram realizados vários ensaios com diferentes alturas de líquido (32, 64 e 96 cm) e diferentes tensões superficiais e viscosidades recorrendo à utilização de diferentes soluções (etanol, cloreto de sódio e sacarose). A homogeneidade da fase líquida foi estudada recorrendo à determinação de  $k_L a$  com o sensor colocado a diferentes alturas na coluna de bolhas. A individualização dos parâmetros  $a$  e  $k_L$  do coeficiente volumétrico de transferência de massa foram determinados recorrendo à ferramenta Análise de Imagem.

Neste trabalho foi também objecto de estudo o sistema gás-líquido-sólido onde a influência das partículas sólidas, PVC e PES no  $k_L a$  foi analisada.

Verificou-se que a presença de etanol provoca um pequeno aumento no coeficiente volumétrico de transferência de massa, não dependendo este da concentração de álcool em solução. O cloreto de sódio e o açúcar produzem um efeito mais significativo na diminuição deste coeficiente. Conclui-se também que a alteração da altura de líquido na coluna não produz efeito significativo na transferência de massa. No que se refere às partículas sólidas verificou-se que estas têm um efeito negativo na transferência de massa.

Por análise visual obteve-se a fracção de gás (*gas holdup*) e por análise de imagem o diâmetro equivalente de bolha, o que permitiu calcular a área interfacial de transferência de massa gás-líquido, assim como, o coeficiente pelicular de transferência de massa da fase líquida para os sistemas gás-líquido em função da velocidade superficial de gás. Verificou-se que no caso do álcool existe a diminuição da área interfacial e o aumento do coeficiente de transferência de massa com o aumento da concentração de álcool em solução. No caso das soluções de cloreto de sódio a área permanece praticamente constante e o coeficiente diminui. Já no caso das soluções de açúcar a área e o coeficiente de transferência de massa diminuem.

**Palavras-chave:** transferência de massa, coeficiente de transferência de massa, coluna de bolhas, tensão superficial e área interfacial.

## Abstract

The work presented here was developed under the curricular unit Development Project in academic background (PDAA) from March to June of 2010.

This has as objective the study of the influence of liquid height and physical properties, like surface tension and viscosity, on the mass transfer in a bubble column. For this, several experiments were performed with different liquid heights (32, 64 and 96 cm) and different surface tension and viscosities using solutions of different concentrations (ethanol, sodium chloride and sucrose). The homogeneity of the liquid phase was verified calculating  $k_L a$  for different heights of the sensor in the bubble column. The individualization of the parameters  $a$  and  $k_L$  were determined using the image analysis technique.

In this work, the influence of solid particles, PVC and PES, on  $k_L a$  in a gas-liquid-solid system was also studied.

It was observed that the ethanol slightly increases the volumetric mass transfer coefficient, the variation not depending on the alcohol solution concentration. Sodium chloride and sugar have a more significant effect on the decrease of this coefficient. It was also concluded that the increase of liquid height in the column has no significant effect on mass transfer. It was verified that solid particles have a negative effect on mass transfer.

The gas holdup was obtained by visual analysis and the bubble equivalent diameter was obtained using image analysis technique. By this way it was possible to calculate the interfacial area of gas-liquid mass transfer and the liquid side mass transfer coefficient. For the alcohol it was observed a decrease of interfacial area and an increase in mass transfer coefficient, as the alcohol concentration increases. For sodium chloride the interfacial area stays constant and the mass transfer coefficient decreases, and for sugar solutions the mass transfer area and coefficient decrease.

**Keywords:** mass transfer, mass transfer coefficient, bubble column, surface tension and interfacial area.

## Índice

Índice.....	i
Notação e Glossário .....	iii
Letras Gregas.....	iv
Índices e Expoentes.....	v
Abreviaturas.....	v
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas .....	ix
1. Introdução.....	1
1.1. Transferência de massa.....	1
1.2. Colunas de Bolhas .....	4
1.2.1. Projecto e <i>Scale-up</i> .....	5
1.2.2. Características das bolhas .....	6
1.2.3. Características do líquido .....	7
1.2.4. Sistema multifásico .....	8
1.3. Organização da tese .....	9
2. Estado da Arte .....	11
3. Descrição Técnica .....	15
3.1. Descrição da instalação experimental para determinação de $k_L a$ .....	15
3.2. Procedimento de cálculo de $k_L a$ .....	18
3.3. Instalação experimental para ensaios de análise de imagem.....	20
3.4. Procedimento para o calculo de $a$ .....	21
3.5. Determinação do <i>gas holdup</i> .....	24
4. Resultados e Discussão .....	25
4.1. Influência da altura de líquido na coluna.....	25
4.2. Estudo da homogeneidade da fase líquida .....	26
4.3. Sistema gás-líquido .....	28

4.3.1.	Determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa .....	28
4.3.1.1.	<i>Efeito do álcool</i> .....	28
4.3.1.2.	<i>Efeito do cloreto de sódio</i> .....	30
4.3.1.3.	<i>Efeito do açúcar</i> .....	31
4.3.1.4.	Tensão superficial vs Viscosidade .....	33
4.3.2.	Determinação da área interfacial gás-líquido por análise de imagem .....	36
4.3.2.1.	<i>Efeito do álcool</i> .....	36
4.3.2.2.	<i>Efeito do cloreto de sódio</i> .....	39
4.3.2.3.	<i>Efeito do açúcar</i> .....	40
4.3.3.	Determinação do coeficiente de transferência de massa.....	42
4.4.	Sistema gás-líquido-sólido.....	44
5.	Conclusão .....	47
6.	Avaliação do trabalho realizado.....	49
6.1.	Objectivos realizados .....	49
6.2.	Limitações e trabalho futuro.....	49
	Referências.....	51
	Anexo I.....	53

## Notação e Glossário

$a$	Área interfacial específica	$m^{-1}$
$A$	Área interfacial total gás-líquido	$m^2$
$a_i; i=1:4$	Parâmetros da correlação	
$A_{sup}$	Área superficial	$m^2$
$b$	Ordenada na origem da regressão linear	
$C$	Concentração do <i>bulk</i>	$mol\ l^{-1}$
$C_i$	Concentração na interface gás-líquido	$mol\ l^{-1}$
$C_g$	Concentração no gás	$mol\ l^{-1}$
$C_g^i$	Concentração do gás na interface	$mol\ l^{-1}$
$C_L$	Concentração no líquido	$mol\ l^{-1}$
$C_L^i$	Concentração do líquido na interface	$mol\ l^{-1}$
$C_L^*$	Concentração do líquido em equilíbrio com a concentração do gás	$mol\ l^{-1}$
$C_{saturação}$	Concentração de saturação	$mol\ l^{-1}$
$d_b$	Diâmetro de bolha	cm
$d_{eq}$	Diâmetro equivalente	m
$D_L$	Coefficiente de difusão gás - líquido	$cm^2\ s^{-1}$
$d_p$	Diâmetro das partículas	m
$e_G$	<i>Gas holdup</i>	
$e_s$	Fracção volúmica de sólidos	
$F^*$	Parâmetro do teste F	
$F_{max}$	Diâmetro de Feret máximo	m
$F_{min}$	Diâmetro de Feret mínimo	m
$H$	Constante de Henry	
$h$	Altura de líquido na coluna	m
$h_0$	Altura de líquido na coluna com o gás desligado	m
$j$	Fluxo molar de soluto	$mol\ m^{-2}s^{-1}$
$k$	Coefficiente pelicular de transferência de massa	$m\ s^{-1}$
$k_L a$	Coefficiente volumétrico de transferência de massa do lado do líquido	$s^{-1}$
$K_L$	Coefficiente global de transferência de massa do lado do líquido	$m\ s^{-1}$
$m$	Declive da regressão linear	

$n_p$	Número óptimo de pontos	
$N$	Caudal molar de transferência de massa	$\text{mol s}^{-1}$
$N_b$	Número de bolhas	
$Q_{O_2}$	Quantidade de oxigénio transferido por unidade de volume de reactor	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$r_1$	Raio máximo	m
$r_2$	Raio mínimo	m
$S$	Área projectada	$\text{m}^2$
$t$	Tempo	s
$T$	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
$u_G$	Velocidade superficial de gás	m/s
$V$	Volume	l
$X_{\text{Componente}}$	Parâmetro em estudo para determinado componente	
$y$	Valor obtido pela regressão linear	
$y_{\text{est}}$	Valor experimental	

## Letras Gregas

$\delta$	Espessura do filme	m
$\rho$	Massa volúmica do líquido	$\text{g cm}^{-3}$
$\mu$	Viscosidade do líquido	cP
$\sigma$	Tensão superficial	$\text{mN m}^{-1}$

## Índices e Expoentes

1	Direita
2	Esquerda
b	Bolha
eq	Equivalente
G	Gás
L	Líquido
i	Interface
máx	Máximo
min	Mínimo
$O_2$	Oxigênio
p	Partícula
S	Sólido
sup	Superficial
*	Em equilíbrio

## Abreviaturas

M	Concentração molar ( $\text{mol l}^{-1}$ )
NaCl	Cloreto de sódio
PVC	Policloreto de vinilo
PES	Poliestireno expandido
V	Volume
%V/V	Porcentagem volúmica



## Lista de Figuras

Figura 1 – Curva real da concentração e modelo do filme para transferência de massa.....	2
Figura 2 – Regimes de bolhas .....	7
Figura 3 – Esquema da instalação experimental.....	15
Figura 4 – Fotos da Instalação Experimental .....	16
Figura 5 – Variação da concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo .....	18
Figura 6 – Instalação Experimental para análise de imagem.....	21
Figura 7 – Procedimento de análise de imagem .....	22
Figura 8 – Imagem utilizada em análise de imagem .....	23
Figura 9 – Escala milimétrica.....	24
Figura 10 – Variação de $k_L a$ com a velocidade superficial do gás para diferentes volumes de líquido.....	26
Figura 11 - Posições onde foi colocado o sensor .....	26
Figura 12 – Valores de $k_L a$ em função da velocidade de gás para as experiências com volume de 10 l com alteração da posição do sensor .....	27
Figura 13 - Valores de $k_L a$ em função da velocidade de gás para as experiências com volume de 15 l com alteração da posição do sensor .....	27
Figura 14 – Concentração de saturação para as várias experiências com alteração do volume de líquido e da posição do sensor na coluna .....	28
Figura 15 – Variação de $k_L a$ com a velocidade superficial de gás para as soluções de álcool...	29
Figura 16 – Variação da concentração de saturação para as experiências com álcool .....	30
Figura 17 – Variação de $k_L a$ com a velocidade do gás para as soluções de cloreto de sódio....	31
Figura 18 – Variação da concentração de saturação para as experiências com NaCl .....	31
Figura 19 - Variação de $k_L a$ com a velocidade superficial de gás para as soluções de açúcar...	32
Figura 20 – Variação da concentração de saturação com a concentração de açúcar .....	33
Figura 21 – Tensão superficial das soluções analisadas.....	34
Figura 22 – Viscosidade das soluções analisadas.....	35
Figura 23 – Número total de bolhas e número de bolhas simples para várias velocidades superficiais de gás .....	36
Figura 24 – Valores de <i>gas holdup</i> obtidos para as várias soluções de álcool.....	37
Figura 25 – Variação do diâmetro equivalente de bolha com a velocidade superficial de gás para as soluções de álcool.....	37
Figura 26 – Valores de $a$ obtidos pelas diferentes equações .....	38

Figura 27 – Dispersão dos valores de $a$ obtidos pelas Equações (18) e (20) em relação à Equação (19).....	38
Figura 28 – Variação de $a$ com a velocidade superficial de gás para as soluções de álcool .....	39
Figura 29 - Valores de <i>gas holdup</i> obtidos para as várias soluções de cloreto de sódio .....	39
Figura 30 - Variação do diâmetro equivalente de bolha com a velocidade superficial de gás para as soluções de cloreto de sódio .....	40
Figura 31 - Variação de $a$ com a velocidade superficial de gás para as soluções de cloreto de sódio .....	40
Figura 32 - Valores de <i>gas holdup</i> obtidos para as várias soluções de açúcar.....	41
Figura 33 - Variação do diâmetro equivalente de bolha com a velocidade superficial de gás para as soluções de açúcar.....	41
Figura 34 - Variação de $a$ com a velocidade superficial de gás para as soluções de açúcar.....	41
Figura 35 – Variação de $k_L$ com a velocidade superficial de gás para as soluções de álcool.....	42
Figura 36 - Variação de $k_L$ com a velocidade superficial de gás para as soluções de cloreto de sódio .....	43
Figura 37 - Variação de $k_L$ com a velocidade superficial de gás para as soluções de açúcar.....	43
Figura 38 – Valores de $k_L a$ em função da velocidade superficial de gás para as experiências com PVC .....	45
Figura 39 – Partículas de PES estudadas: A- esfera; B- cilindro .....	45
Figura 40 - Valores de $k_L a$ em função da velocidade superficial de gás para as experiências com PES.....	46

---

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Variáveis que influenciam a transferência de massa .....	4
Tabela 2- Características da coluna.....	17
Tabela 3 – Dimensões da coluna para análise de imagem .....	21
Tabela 4 – Área superficial e volume de esferóides alongados e achatados.....	23
Tabela 5 – Condições operatórias das experiências com variação de volume .....	25
Tabela 6 – Condições operatórias .....	26
Tabela 7 – Condições operatórias das experiências realizadas com álcool e características da solução .....	29
Tabela 8 – Condições operatórias das experiências com cloreto de sódio e características das soluções.....	30
Tabela 9 – Condições operatórias das experiências com açúcar .....	32
Tabela 10 – Massa volúmica e viscosidade das soluções de açúcar .....	33
Tabela 11 – Variação relativa dos vários parâmetros em relação ao sistema ar-água.....	35
Tabela 12 – Condições operatórias das experiências com PVC .....	44
Tabela 13 – Condições operatórias das experiências com PES.....	46



## 1. Introdução

O presente trabalho tem como objectivo o estudo da influência da altura e de propriedades físicas do líquido, como a tensão superficial e viscosidade, na transferência de massa numa coluna de bolhas. Neste sentido foram realizados vários ensaios com diferentes alturas de líquido (32, 64 e 96 cm) e diferentes tensões superficiais e viscosidades recorrendo à utilização de diferentes soluções (etanol, cloreto de sódio e sacarose). A homogeneidade da fase líquida foi estudada recorrendo à determinação de  $k_L a$  com o sensor colocado a diferentes alturas na coluna de bolhas. A individualização dos parâmetros  $a$  e  $k_L$  do coeficiente volumétrico de transferência de massa foram determinados recorrendo à ferramenta Análise de Imagem.

Neste trabalho foi também objecto de estudo o sistema gás-líquido-sólido onde a influência das partículas sólidas, PVC e PES, no  $k_L a$  foi analisada.

### 1.1. Transferência de massa

O fenómeno de transferência de massa dá-se quando uma substância se move do seio de uma fase para a interface entre fases, ou vice-versa [1]. Este fenómeno não é só uma parte integral mas também essencial da química e dos processos industriais. Este é, por exemplo, a base de muitos processos de separação e purificação usados na indústria, além disto está muito presente em sistemas de reacções químicas com ou sem catalisador.

A transferência de massa pode ocorrer devido a diferentes mecanismos, como por exemplo por difusão molecular, que implica a existência de gradiente de concentração, ou por convecção, que implica circulação do fluido onde o composto se encontra dissolvido. No caso da transferência de massa gás-líquido por difusão, esta ocorre devido à presença de um gradiente de concentração, assim a massa transferida por unidade de área de transferência de massa (fluxo molar do soluto),  $j$ , é proporcional ao gradiente de concentração. Neste caso em particular à diferença entre a concentração na interface e a concentração no seio da fase, sendo assim traduzido pela Equação (1). A constante resultante da proporcionalidade entre o fluxo de matéria e a diferença de concentração é chamada de coeficiente de transferência de massa,  $k$ .

$$j = k(C_i - C) \quad (1)$$

Escrevendo  $j = N/A$ , temos que:

$$N = kA(C_i - C) \quad (2)$$

Nesta equação  $k$  pode possuir os índices L ou G dependendo se a concentração tida em conta é do lado do líquido ou do gás, respectivamente.

Existem vários modelos para descrever o fenômeno de transferência de massa gás-líquido. Um desses modelos é a teoria do filme, que se encontra descrito em seguida, estando curva de concentração real encontrada na vizinhança da interface representada na Figura 1.

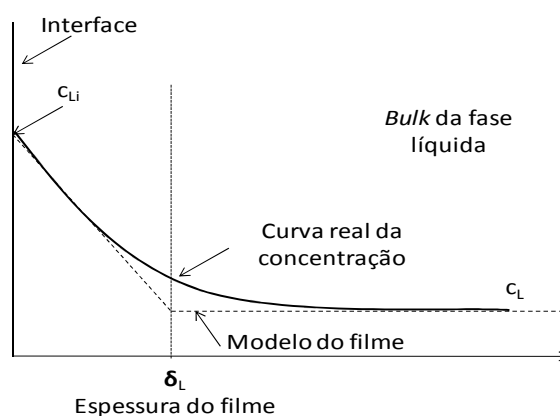


Figura 1 – Curva real da concentração e modelo do filme para transferência de massa

A teoria do filme baseia-se no pressuposto de que o filme é uma corrente laminar e estacionária na interface gás-líquido e que toda a transferência de massa se dá através deste, apenas por difusão. A região correspondente à queda de concentração, baseada exclusivamente na difusão, é referida como filme, o qual se assume possuir uma espessura  $\delta$ . Assim, o coeficiente de transferência de massa do lado do líquido pode ser escrito como:

$$k_L = \frac{\text{Fluxo Difusional}}{\text{Gradiente de concentração}} = \frac{-D_L \frac{dc_L}{dx}}{c_{Li} - c_L} \quad (3)$$

Na qual  $c_L$  é a concentração no seio da fase líquida e  $c_{Li}$  é a concentração na interface no lado do líquido. Como,

$$\frac{dc_L}{dx} = \frac{-c_{Li} - c_L}{\delta_L} \quad (4)$$

é válido para este modelo, obtemos que:

$$k_L = \frac{D_L}{\delta_L} \quad (5)$$

Como referido anteriormente, o coeficiente de transferência de massa,  $k$ , pode possuir índices L ou G dependendo se consideramos a resistência do lado do líquido ou do gás, respectivamente. De seguida pretende-se demonstrar que no caso em estudo, oxigénio-água, se pode considerar válida a teoria do filme e que a resistência se encontra essencialmente no lado do líquido.

A taxa de transferência de massa gás-líquido pode ser expressa de diferentes formas:

$$N = k_G A (C_g - C_g^i) \quad (6)$$

$$N = k_L A (C_L^i - C_L) \quad (7)$$

$$N = K_L A (C_L^* - C_L) \quad (8)$$

onde  $A$  representa a área total interfacial.  $C_g$  e  $C_g^i$  são as concentrações de soluto no gás e na interface, respectivamente.  $C_L$ ,  $C_L^i$  e  $C_L^*$  são as concentrações de soluto no líquido, na interface e na fase líquida em equilíbrio com a concentração de soluto na fase gasosa,  $C_g$ , respectivamente. E  $k_G$ ,  $k_L$  e  $K_L$  representam o coeficiente de transferência de massa do lado do gás, do lado do líquido e global, respectivamente. Como o soluto tem baixa solubilidade no líquido a lei de Henry pode ser aplicada:

$$C_L^* = \frac{C_g}{H} \quad (9)$$

$$C_L^i = \frac{C_g^i}{H} \quad (10)$$

onde  $H$  é a constante de Henry. Manipulando as Equações (6-10) obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G} \quad (11)$$

Como para gases pouco solúveis  $C_g \gg C_L$ ,  $H$  é muito grande, pelo que  $\frac{1}{Hk_G} \ll \frac{1}{k_L}$ , então  $K_L \approx k_L$ . Logo, a resistência no lado do gás pode ser desprezada comparando com a resistência no lado do líquido. Assim, a taxa de transferência de massa de  $O_2$  para a água pode ser expressa como:

$$N = k_L A (C_L^* - C_L) \quad (12)$$

A quantidade de oxigénio transferido por unidade de volume de reactor é definida como:

$$Q_{O_2} = \frac{N}{V} = k_L \frac{A}{V} (C_L^* - C_L) = k_L a (C_L^* - C_L) \quad (13)$$

onde  $a$  representa a área interfacial gás-líquido por unidade de volume e o conjunto  $k_L a$  designa o coeficiente volumétrico de transferência de massa do lado do líquido. A variação da concentração de oxigénio dissolvido com o tempo é designada por  $Q_{O_2}$  e é descrita na equação anterior.

Com este trabalho pretende-se obter o coeficiente volumétrico de transferência de massa do lado do líquido,  $k_L a$ , identificando a influência que factores como a tensão superficial e a viscosidade, por exemplo, desempenham no seu valor. Na Tabela 1 estão registados vários factores que podem influenciar a transferência de massa neste tipo de reactores.

Tabela 1 – Variáveis que influenciam a transferência de massa [2]

Variáveis Geométricas	Variáveis operacionais	Variáveis físico-químicas
Diâmetro da coluna	Velocidade superficial do gás	Viscosidade do líquido
Interior da coluna (arrefecimento)	Temperatura	Densidade do líquido
Tipo e <i>design</i> do difusor de gás	Pressão parcial de gás	Densidade do gás
Número de orifícios	Concentração de sólido	Tensão superficial do líquido
Diâmetro dos orifícios	Concentração do líquido	Coefficiente de difusão gás-líquido
Área do distribuidor		Densidade do sólido
		Tamanho do sólido

## 1.2. Colunas de Bolhas

Os reactores do tipo coluna de bolhas são simples tanques cilíndricos com distribuidor de gás no fundo, através do qual se dá a dispersão contínua de gás numa fase líquida sob a forma de bolhas. A fase líquida pode estar no estado estacionário, sendo o reactor do tipo *semibatch*, ou pode esta também circular na coluna, sendo o reactor do tipo contínuo.

Este tipo de reactores é intensamente utilizado como meio de contacto entre fases e como reactor multifásico em operações gás-líquido industriais, como por exemplo processos que envolvam reacções de oxidação e polimerização, agitação por injeção de gás, fermentadores, entre outros, em processos industriais químicos, bioquímicos, petroquímicos e

metalúrgicos, devido à sua simples construção, baixo custo de operação e elevada eficiência energética.

A sua grande variedade de aplicações é devida às várias vantagens que estes reactores apresentam quer a nível do projecto quer a nível da operação em relação a outros tipos de reactores. A principal vantagem da sua utilização é possuírem excelentes características de transferência de calor e massa, ou seja, elevado valor de coeficiente de transferência de calor e massa [3].

### **1.2.1. Projecto e *Scale-up***

Geralmente são considerados, em colunas de bolhas, dois modos de operação, nomeadamente, *semibatch* e contínuo.

No modo operativo contínuo, o gás e a suspensão deslocam-se em co-corrente ascendente dentro da coluna e a suspensão que deixa a coluna pode ser reciclada ao tanque de alimentação. A velocidade superficial do líquido é mantida de modo a que seja inferior à velocidade superficial do gás, pelo menos numa ordem de grandeza. Contudo, no modo operativo *semibatch* a suspensão encontra-se parada e o gás é borbulhado no sentido ascendente dentro da coluna [3].

O projecto e *scale-up* de colunas de bolhas dependem geralmente de três fenómenos:

- I. Características de transferência de massa e calor;
- II. Condições de mistura;
- III. Condições cinéticas do sistema reaccional.

Assim, vários estudos sublinham a importância de um melhor conhecimento da dinâmica do sistema e a sua influência no *holdup* da fase, propriedades da mistura e de transporte.

Os métodos de *scale-up* usados em biotecnologia e na indústria química advêm de *know-how* que se baseia, normalmente, em princípios empíricos.

No entanto, embora seja possível identificar qual o tipo de influência de vários parâmetros na transferência de massa, a previsão do valor do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido do lado do líquido ( $k_L a$ ) é extremamente difícil devido à complexidade da hidrodinâmica do sistema, principalmente aquando do *scale-up*, já que os valores existentes foram obtidos a nível laboratorial [4].

De forma a obter um bom *scale-up* deste tipo de reactores é necessário conhecer o comportamento do fluido em termos dos regimes operatórios gás-líquido, de modo a que o coeficiente de transferência de massa possa ser determinado em pequenos equipamentos.

### 1.2.2. Características das bolhas

Um dos fenómenos mais importante que ocorre em colunas de bolhas e que necessita de controlo rigoroso é a transferência de massa. Assim, características como o tamanho e distribuição das bolhas e a velocidade de subida do gás são parâmetros importantes que influenciam a *performance* do reactor e consequentemente necessitam de ser conhecidos [5].

As características das bolhas são determinadas pelas condições de operação e parâmetros do reactor, como por exemplo o tipo de distribuidor de gás, e pelas propriedades da fase líquida.

Normalmente, é admitido que se conseguem distinguir dois tipos de regimes de bolhas dependentes da velocidade do gás: homogéneo e heterogéneo (Figura 2). Outro regime, chamado regime *slug*, pode ser observado em reactores de pequena escala. Existe ainda um outro chamando "*foaming regime*" que não é normalmente encontrado em colunas de bolhas [3, 6].

O regime homogéneo apresenta-se para velocidades de gás baixas e caracteriza-se por bolhas de tamanho idêntico e pelo facto de o fenómeno da coalescência de bolhas poder ser desprezado. O tamanho das bolhas e os valores de *gas holdup* presentes na coluna estão fortemente dependentes das propriedades físico-químicas do sistema gás-líquido e do tipo e desenho do distribuidor de gás.

Para velocidades elevadas o regime homogéneo não consegue ser mantido. Bolhas maiores e com maior velocidade do que as bolhas pequenas formam-se por coalescência. Como consequência, a distribuição do tamanho das bolhas difere ao longo da coluna. A isto se chama regime heterogéneo e é caracterizado por uma grande distribuição do tamanho das bolhas.

Os dois regimes são separados por um regime de transição que corresponde ao desenvolvimento de zonas com movimento de líquido. Os limites entre cada um dos regimes dependem do desenho do reactor, dos parâmetros de operação e das propriedades físico-químicas das fases existentes no processo [6].

O regime *slug* apenas foi observado em colunas laboratoriais de pequeno diâmetro a elevadas velocidades de gás. Este regime tem este nome devido à formação de *slugs* de bolhas quando bolhas grandes estão estabilizadas na parede da coluna [3].

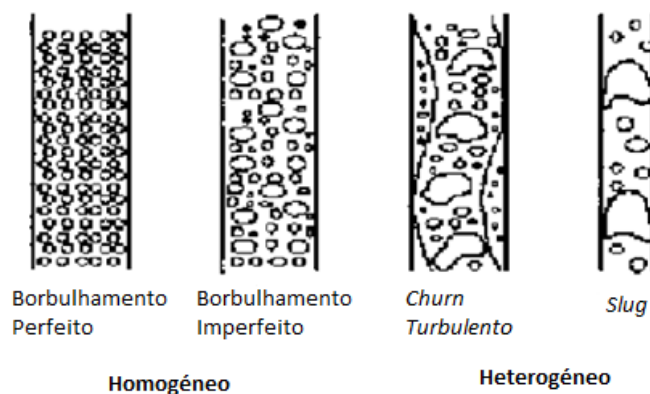


Figura 2 – Regimes de bolhas [3]

No projecto de um reactor do tipo coluna de bolhas o regime homogéneo é o mais desejado porque melhora a eficiência do equipamento pelo aumento da área interfacial gás-líquido [5].

Graficamente é possível distinguir os dois regimes pela diferença quando se representa o valor do coeficiente volumétrico de transferência de massa do lado do líquido ( $k_L a$ ) em função da velocidade superficial de gás ( $u_G$ ). Quando o regime é estritamente homogéneo,  $k_L a$  varia linearmente com a velocidade, enquanto no caso em que há transição de regime é visível a existência de uma curva na zona de transição.

### 1.2.3. Características do líquido

Em reactores do tipo coluna de bolhas, a dispersão da fase gasosa e a distribuição do tamanho das bolhas são factores cruciais porque são eles que definem a área interfacial disponível para a transferência de massa gás-líquido. As características da coluna e da fase líquida possuem grande influência nestes parâmetros. No entanto, são as características da fase líquida que parecem possuir um efeito mais complexo e ainda desconhecido. Na realidade, o tamanho das bolhas depende muito da coalescência das bolhas na fase líquida, mas a influência que as características do líquido têm na coalescência de bolhas continua difícil de quantificar, principalmente em fases líquidas complexas, como as usadas industrialmente [7].

A observação de bolhas mostra que a diminuição da tensão superficial, devida à adição de surfactante, diminui a frequência de coalescência de bolhas, logo as bolhas são menores, mais lentas e em especial mais esféricas. Isto provoca um aumento no *gas holdup* e um aumento no coeficiente de transferência de massa.

O efeito da tensão superficial assume um importante papel nos regimes homogéneo e de transição e menos importante no regime heterogéneo no qual a redução de coalescência é sobreposta pelo efeito predominante de turbulência macroscópica. Foi também observado que na presença de surfactantes em água, a transição do regime de bolhas é deslocado para maiores velocidades de gás, no entanto o regime heterogéneo aparece praticamente para a mesma velocidade, assim o regime de transição tende a desaparecer. O alargamento do regime homogéneo pode ser explicado pela diminuição da coalescência e pelo aumento da rigidez das bolhas.

#### **1.2.4. Sistema multifásico**

Reactores multifásicos agitados desempenham um importante papel numa grande variedade de processos como hidrogenação e oxidação, assim como fermentação aeróbia e tratamento de águas. Reacções catalíticas em tanques agitados envolvem processos como transferência de massa gás-líquido, transferência de massa sólido-líquido, difusão intraparticular, adsorção, reacção na superfície do catalisador e dessorção de produtos, tornando o processo muito complexo. Tendo em conta a complexidade do sistema é muito importante perceber estes processos e o efeito na hidrodinâmica do sistema quando se projecta um reactor. [8]

Em reactores de leito fluidizado trifásicos, o gás disperso sobe ao longo de uma fase contínua de líquido onde sólidos se encontram em suspensão ou fluidizados. Esta suspensão é alcançada simplesmente pela força ascendente exercida pela ascensão das bolhas ou, mais frequentemente, pela circulação da fase líquida. Assim, como mencionado por Shah *et al.* (1982), o efeito da concentração de sólidos depende muito da velocidade do gás e do líquido [9].

As reacções que ocorrem nestes reactores são frequentemente classificadas pelo tipo de regime, lento ou rápido, onde cada regime requer condições específicas de modo a assegurar *performances* adequadas. Nas reacções em regime lento, elevado *holdup* líquido e transferência de massa são necessários para manter a concentração de gás no seio do líquido

perto do valor de saturação, enquanto nas reacções em regime rápido, elevado *gas holdup* e pequeno tamanho de bolhas são condições necessárias já que a concentração de gás no seio do fluido é praticamente nula e a área interfacial gás-líquido controla a absorção de gás [2].

### 1.3. Organização da tese

A presente tese encontra-se dividida em 6 capítulos e 1 anexo.

No Capítulo 2 é descrito o estado da arte. Quais os desenvolvimentos e investigação que têm vindo a ser feitos na área de transferência de massa em colunas de bolhas.

No Capítulo 3 estão descritas as técnicas usadas para obtenção dos resultados. É descrita a instalação experimental e o procedimento de cálculo para obtenção de  $k_L a$ ,  $a$  e *gas holdup*, sendo entre outros descritos a ferramenta estatística utilizada, teste F, e a metodologia de análise de imagem.

No Capítulo 4 são apresentados todos os resultados obtidos e discussão dos mesmos. Este capítulo está subdividido em 4 subcapítulos, constando no primeiro os resultados obtidos para a variação da altura de líquido na coluna e discussão dos mesmos. No segundo subcapítulo encontram-se os resultados obtidos quando a posição do sensor na coluna foi variada. No terceiro subcapítulo encontram-se os resultados de  $k_L a$ ,  $a$  e  $k_L$  obtidos para as soluções de álcool (etanol), cloreto de sódio e açúcar (sacarose) e discussão destes. No quarto subcapítulo são apresentados os resultados obtidos no estudo do efeito de sólidos, PVC e PES, no  $k_L a$ .

No Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões retiradas a partir dos resultados obtidos experimentalmente.

No Capítulo 6 é feita a avaliação do trabalho realizado assim como a identificado de trabalhos futuros.

Em anexo são apresentadas algumas imagens obtidas para análise de imagem, para as diferentes soluções de álcool, cloreto de sódio e açúcar a diferentes velocidades.



## 2. Estado da Arte

Devido à importância industrial do projecto e *scale-up* de reactores do tipo colunas de bolhas e à sua grande variedade de aplicações, a investigação de importantes parâmetros hidrodinâmicos e operacionais que o caracterizam têm ganho considerável atenção ao longo dos últimos 20 anos.

Estudos recentes com colunas de bolhas focam-se frequentemente em um dos seguintes tópicos: estudos de *gas holdup*, características das bolhas, investigação sobre a influência no tipo de regime e estudos de transferência de massa [3].

Ao contrário do sistema líquido-sólido com área superficial das partículas bem definida, nos sistemas gás-líquido as propriedades das bolhas (tamanho, forma, velocidade da bolha e área interfacial) em dispersão no líquido dependem da geometria do reactor, condições operatórias, distribuidor de gás e propriedades físico-químicas das duas fases. O design *a priori* de colunas de bolhas não é ainda possível, no entanto existem inúmeros artigos dedicados a este tema a nível laboratorial [6].

Contudo, os valores presentes na literatura para transferência de massa neste tipo de reactores variam muito e são por vezes contraditórios, provavelmente devido à variedade de reactores estudados e diferenças nas técnicas experimentais usadas.

A partir do momento em que as bolhas se libertam do difusor, estão sujeitas à dispersão e a fenómenos de coalescência, que iram influenciar o seu tamanho. Por isso, estudos demonstram que líquidos que diferem da água no valor da tensão superficial, densidade, viscosidade e força iónica afectam o *gas holdup* e o coeficiente global de transferência de massa, estando a sua influência dependente do tipo de reactor.

No caso dos bioreactores, o principal objectivo é fornecer as condições necessárias para que os microrganismos possam realizar de forma mais eficiente a reacção desejada. Em reactores aeróbios, o factor limitante é a transferência de massa do oxigénio, em consequência da baixa solubilidade deste. Assim, o coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $k_L a$ ), que normalmente é utilizado para caracterizar a eficiência da transferência de massa, desempenha um importante papel na performance dos bioreactores. Idealmente, um reactor deveria ter uma taxa de transferência de massa máxima, a par de uma mistura

eficiente e do mínimo de energia requerida. Vários estudos demonstram a possibilidade de colunas de bolhas fornecerem estas condições.

A utilização de reatores trifásicos em processos químicos tem vindo a crescer e os que contêm sólidos de baixa densidade têm vindo a ser cada vez mais utilizados em processos biotecnológicos como a fermentação e o tratamento anaeróbio de águas. Nos processos biológicos os sólidos suspensos, constituídos por microrganismos mobilizados em sólidos e agregados em flocos, possuem, geralmente, uma densidade muito próxima daquela apresentada pelo meio líquido. Contudo, poucos estudos têm focado reatores trifásicos com sólidos de baixa densidade.

Nos últimos anos têm surgido inúmeros estudos experimentais e teóricos debruçados sobre a coalescência de bolhas neste tipo de reatores. É sabido que surfactantes estabilizam as bolhas, evitando a sua coalescência. Mouza et al. [10] reporta trabalhos que sugerem que o tempo de coalescência de bolha é maior quando na presença de um sal inorgânico em comparação com água pura (Lessard and Zieminski, 1971; Prince and Blanch, 1990; Craig *et al.*, 1993).

O valor da tensão superficial de soluções de surfactantes iónicos é altamente afectado pela presença de sais (Vaughn and Slattery, 1997; Noskov, 2002; Persson *et al.*, 2003). Contudo, a forma como afecta a coalescência de bolhas é desconhecido [10].

De acordo com a literatura poucos estudos têm sido feitos com surfactantes orgânicos. Contudo é admitido que a informação obtida em soluções aquosas permite prever o efeito da tensão superficial e modelar o comportamento dos solventes orgânicos. Em 2007, H. Chaumat *et al.* estudaram esta validade, fazendo experiências com água, ciclohexano e butanol, verificando que o tamanho médio das bolhas diminui quando a tensão superficial da fase líquida diminui, induzindo também a transição de regime de bolhas a velocidades de gás mais baixas. Concluíram também que o efeito da tensão superficial é menos importante em líquidos puros do que em soluções aquosas, devido ao comportamento específico do surfactante [7].

Continua no entanto a ser difícil prever *a priori* o regime de bolhas para um determinado meio, e mais importante ainda, escolher um líquido apropriado como modelo de solvente industrial.

Ren-Cun JIN [11] estudou características de transferência de massa gás-líquido em sistemas trifásicos, compostos por ar, água/água residual e esferas de vidro, à escala laboratorial. A influência de factores operacionais e propriedades do líquido no valor do coeficiente

volumétrico de transferência de massa foi investigada para velocidade superficial de gás de 0,53-10 mm/s, fracção de sólido 0-0,3 e velocidades superficiais do líquido de 0-0,2 mm/s. Os resultados demonstram que comparando os valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa da água e água residual sintética e industrial existe um decréscimo de 39% e 50%, respectivamente.

Embora numerosos estudos existam na literatura, colunas de bolhas continuam a não ser bem compreendidas devido ao facto de a maior parte dos estudos serem orientados para apenas uma fase, líquido ou gás. Contudo, o maior ponto de interesse deveria ser o estudo da interacção entre as fases, que estão intimamente ligadas [3].



### 3. Descrição Técnica

#### 3.1. Descrição da instalação experimental para determinação de $k_L a$

Os ensaios de transferência de massa foram efectuados na instalação experimental apresentada na Figura 3. Para uma melhor visualização desta instalação são também apresentadas algumas imagens (Figura 4).

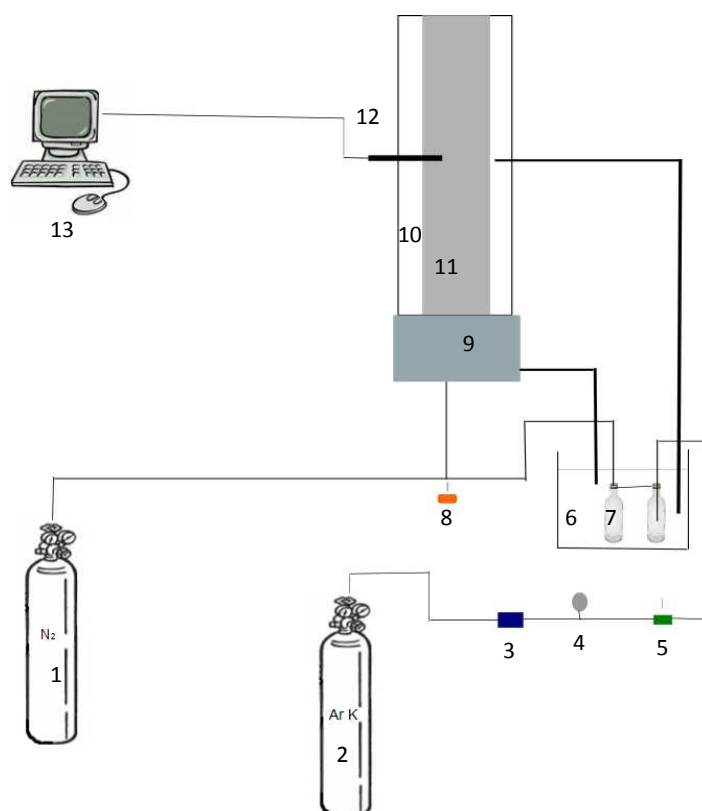


Figura 3 – Esquema da instalação experimental

Legenda da Figura 3:

- |                                     |                                    |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1. Tanque de armazenamento de azoto | 7. Lavadores de gases              |
| 2. Tanque de armazenamento de ar K  | 8. Válvula de 3 vias               |
| 3. Medidor de caudal                | 9. Câmara de gás                   |
| 4. Manómetro                        | 10. Coluna                         |
| 5. Válvula de agulha                | 11. Camisa de termo estatização    |
| 6. Banho de termo estatização       | 12. Eléctrodo de oxigénio (sensor) |
|                                     | 13. Computador                     |

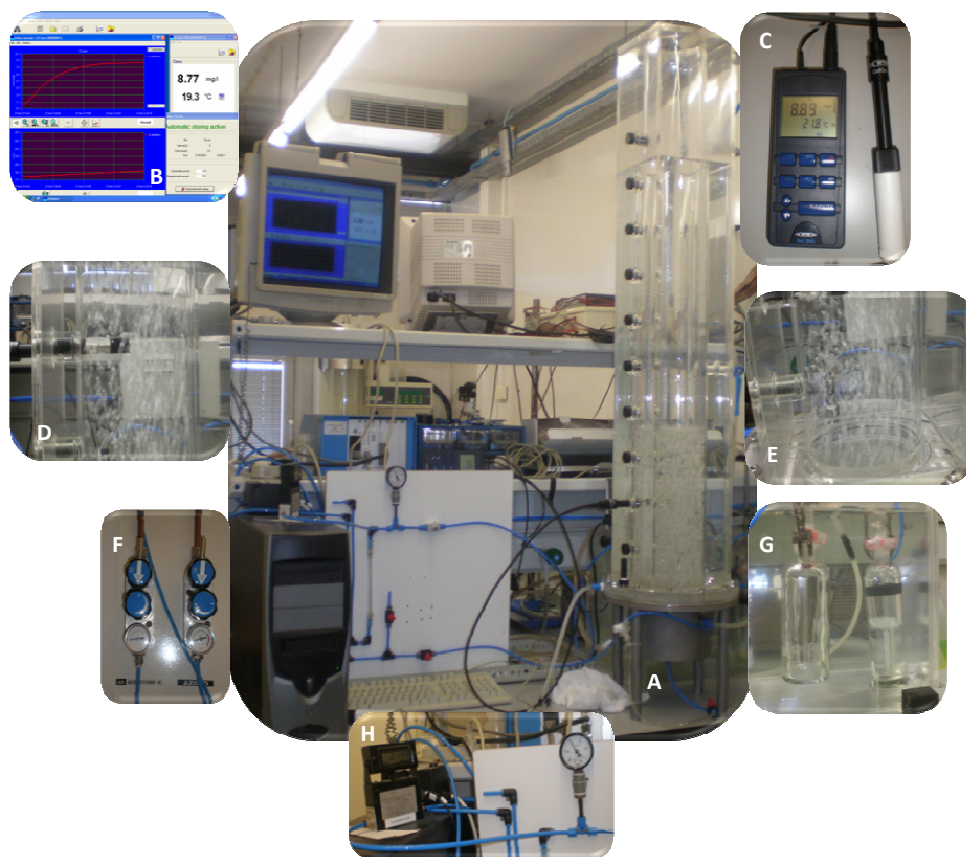


Figura 4 – Fotos da Instalação Experimental

Legenda da Figura 4:

- |                                  |   |
|----------------------------------|---|
| A. Instalação experimental       | F. Válvulas de regulação de gás                       |
| B. Monitor de aquisição de dados | G. Lavadores de gases dentro do banho termoestatisado |
| C. Monitor do sensor             | H. Medidor de caudal e manómetro                      |
| D. Sensor colocado na coluna     |   |
| E. Difusor de gás                |   |

O elemento principal da instalação experimental é a coluna (elemento 10 da Figura 3) onde ocorre a transferência de massa. No fundo desta coluna encontra-se o prato difusor de gás que permite a dispersão do gás no líquido sob a forma de bolhas. A coluna é termoestaticada por uma camisa na qual existe recirculação de água entre a camisa e um banho à temperatura desejada. Este movimento de água dá-se no sentido ascendente da coluna pelo que a câmara de gás (elemento 9 da Figura 3) também é termoestaticada.

As principais características da coluna encontram-se representadas na Tabela 2.

Tabela 2- Características da coluna

Estrutura	Características	Dimensão
<b>Coluna cilíndrica</b>	Diâmetro interno	14 cm
	Altura	120 cm
<b>Camisa</b>	Diâmetro interno	18 cm
	Altura	120 cm
<b>Distribuidor de gás</b>	Diâmetro do orifício	0,3 mm
<b>Câmara de gás</b>	Diâmetro interno	14 cm
	Altura	10 cm

De modo a garantir que o fluxo de transferência de massa se dá apenas no sentido gás-líquido e que não existe o fluxo contrário, de água para a bolha, antes de entrar na coluna, o gás passa por dois lavadores de gases (elemento 7 da Figura 3). Estes lavadores de gases desempenham duas funções, sendo a principal a saturação do gás em água e a outra garantir que também o gás está à mesma temperatura da fase líquida quando entra na coluna.

Com a válvula de agulha controla-se o caudal de gás introduzido na coluna, sendo o seu valor lido no medidor de caudal. Em todas as experiências a pressão relativa de ar K (no medidor de caudal) foi de 1 bar, monitorizada a partir do manómetro da instalação.

Alterando a posição da válvula de 3 vias, altera-se a composição do gás que passa na coluna, ar K ou azoto. A função do azoto é a desoxigenação da água, para que no início de cada experiência a concentração de oxigénio na água seja praticamente nula. Assim, o início e fim de cada experiência coincidem com a alteração da posição desta válvula.

Os valores de concentração de oxigénio dissolvido na água em cada instante foram medidos por um sensor (CelloX 325, WTW) colocado transversalmente à coluna e registados pelo computador com intervalo de registo de 5 segundos. O programa utilizado para aquisição de dados foi o *MultiLab*.

No início da experiência a fase líquida é desoxigenada através do borbulhamento de azoto. Quando o sensor indica uma concentração de oxigénio inferior a 0,05 mg/l é considerado que a fase líquida se encontra desoxigenada, então esta corrente de azoto é desligada e liga-se a corrente de ar K. A quantidade de oxigénio dissolvido é então obtida em função do tempo até que a saturação seja alcançada, obtendo-se um gráfico similar ao apresentado na Figura 5.

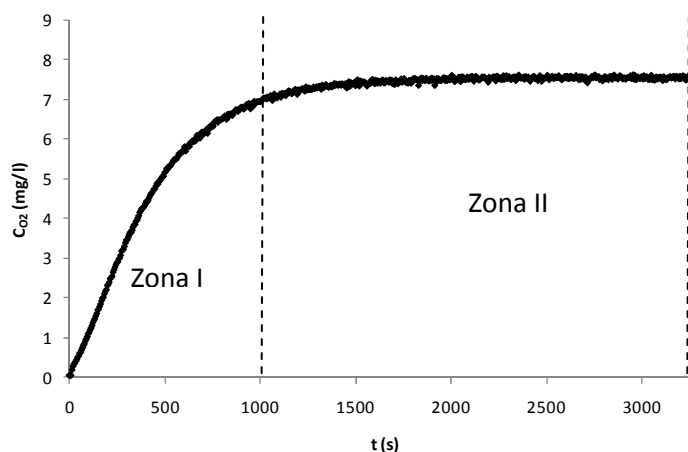


Figura 5 – Variação da concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo

No gráfico da Figura 5 é possível identificar duas zonas. A primeira zona (Zona I) corresponde aos pontos em que a concentração apresenta um crescimento exponencial, por fim a segunda zona (Zona II) é representada pela parte final da curva, na qual a fase líquida se encontra saturada e não existe uma variação significativa da concentração de oxigênio dissolvido.

No final de cada ciclo oxigenação-desoxigenação altera-se o valor da velocidade superficial de gás ( $u_G$ ) e repete-se o procedimento descrito anteriormente. Para cada condição estudada fez-se variar a velocidade de gás de 0,001 até 0,01 m/s com incrementos de 0,001 m/s, obtendo-se assim, para cada situação, 10 valores de  $k_L a$ .

### 3.2.Procedimento de cálculo de $k_L a$

Assumindo que a fase líquida é homogênea, que a absorção de oxigênio é controlada pela fase líquida e que a concentração de oxigênio na fase líquida na interface gás-líquido está em equilíbrio com a concentração de oxigênio no gás, o coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $k_L a$ ) pode ser determinado através da Equação (14), onde  $C$  é a concentração de oxigênio dissolvido no líquido no momento  $t$  e  $C_i$  é a concentração de gás na interface gás-líquido, assumindo que esta está em equilíbrio com a concentração de oxigênio no gás [4].

$$\frac{dC}{dt} = k_L a (C_i - C) \quad (14)$$

Sabendo que a resistência do lado do líquido é dominante, integrando a Equação (14) para as seguintes condições fronteira:

$$\begin{cases} t = t, & C = C_L \\ t = \infty, & C = C_L^s \end{cases}$$

e sabendo que para  $t = 0$ ,  $C = C_L^0$ , concentração inicial de oxigênio no líquido, obtemos a seguinte Equação (15), em que  $C_L^s$  é a concentração de saturação da fase líquida e  $C_L$  é a concentração da fase líquida no momento  $t$ .

$$\ln(C_L^s - C_L) = \ln(C_L^s - C_L^0) - k_L a \times t \quad (15)$$

Neste caso em particular, a concentração inicial corresponde ao primeiro valor registado pelo sensor e  $C_L^s$  a média dos 10 últimos pontos da experiência, nos quais o valor da concentração é considerado constante. Fazendo a representação gráfica de  $\ln(C_L^s - C_L)$  em função de  $t$ , obtém-se, pelo declive da zona de crescimento linear, o valor de  $k_L a$ .

Para determinar com rigor qual a zona de crescimento linear na qual se deve calcular o valor de  $k_L a$  utilizou-se o método estatístico teste F. Este é um método que permite determinar o número de pontos óptimo ( $n_p$ ) para fazer a regressão linear a partir dos pontos experimentais.

Este método inicia-se com o estudo de um pequeno intervalo no qual são determinados os parâmetros da regressão linear ( $m$  e  $b$  da equação  $y = mx + b$ ) e o parâmetro  $F^*$ , definido pela Equação (16).

$$F^* = \frac{1}{n_p - 1} \sqrt{\frac{\sum (y_{est} - y)^2}{\sum y^2}} \quad (16)$$

onde  $y$  é o valor obtido experimentalmente e  $y_{est}$  é o valor estimado a partir dos parâmetros  $m$  e  $b$  calculados. A cada iteração faz-se um incremento nos pontos experimentais utilizados ( $n_p$ ) e os parâmetros  $m$ ,  $b$  e  $F^*$  são recalculados. Este processo iterativo termina quando se atinge o mínimo de  $F^*$ .

Neste trabalho o teste F foi aplicado da seguinte forma:

- I. Localiza-se uma pequena zona linear na zona de crescimento linear (zona I);
- II. Fixa-se um ponto intermédio desse intervalo;
- III. Inicia-se o teste F percorrendo os pontos à direita e à esquerda desse ponto.

Deste modo determina-se o ponto final de dois declives e intervalos óptimos (parte direita e esquerda da zona de crescimento linear), sendo o valor de  $k_L a$  a média ponderada destes declives (Equação (17))

$$k_L a = \left| \frac{n_{p1}m_1 + n_{p2}m_2}{n_{p1} + n_{p2}} \right| \quad (17)$$

onde  $n_{p1}$ ,  $m_1$ ,  $n_{p2}$  e  $m_2$  são os valores óptimos obtidos para o número de pontos e para o declive à direita e à esquerda, respectivamente, do ponto inicialmente fixado.

### **3.3. Instalação experimental para ensaios de análise de imagem**

No sentido de caracterizar a área interfacial nas diferentes condições experimentais foi utilizada a técnica de análise de imagem. Para isso recorreu-se à instalação experimental representada na Figura 6, assim como, ao software *Visilog* e à ferramenta estatística Análise Factorial Discriminante.

A instalação experimental e o procedimento utilizado para obtenção de imagens do sistema são idênticos aos utilizados para a determinação de  $k_L a$ , havendo apenas alteração da coluna, cujas dimensões encontram-se descritas na Tabela 3. As imagens são obtidas recorrendo a uma câmara de alta velocidade e ao software de aquisição de dados *Fastec Imaging™*.

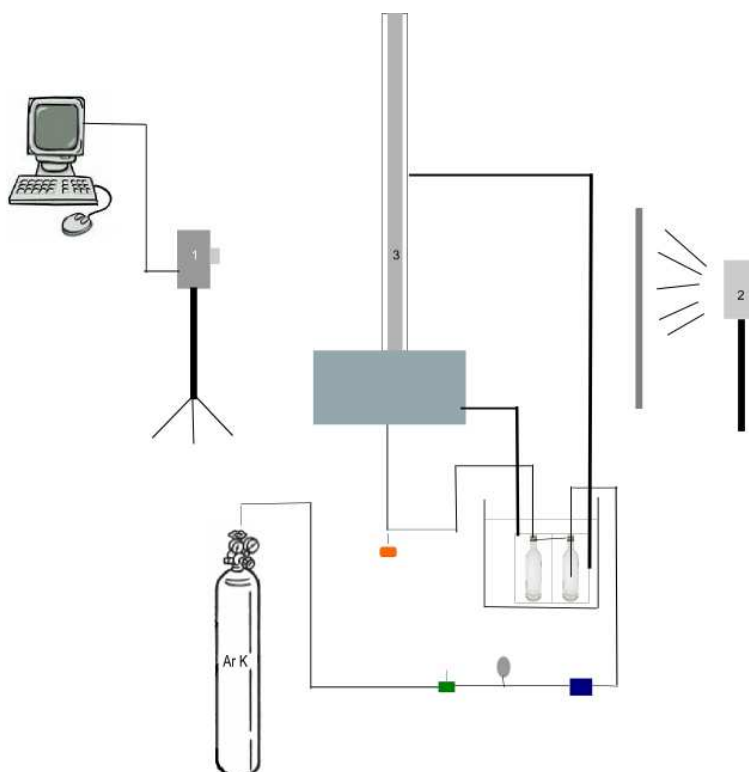


Figura 6 – Instalação Experimental para análise de imagem

Legenda:

1. Câmera vídeo de alta velocidade
2. Fonte de luz
3. Coluna

Tabela 3 – Dimensões da coluna para análise de imagem

Estrutura	Características	Dimensão
<b>Coluna rectangular</b>	Largura	2 cm
	Comprimento	14 cm
	Altura	120 cm
<b>Camisa</b>	Largura	4 cm
	Comprimento	18 cm
	Altura	120 cm

### 3.4.Procedimento para o calculo de $\alpha$

De modo a estudar as características das bolhas e a determinar o valor da área interfacial foram registadas várias imagens recorrendo a uma câmara de alta. Como descrito na secção

anterior um conjunto de imagens foi obtido para várias velocidades superficiais de gás ( $u_G$ ), nas mesmas condições experimentais utilizadas na determinação de  $k_L a$ . Em seguida as imagens foram tratadas automaticamente usando o software *Visilog*<sup>TM</sup>. O procedimento usado no tratamento das imagens está descrito abaixo e ilustrado na Figura 7.

O tratamento automático consiste em:

- I. Encontrar o pico da escala de cinzento no histograma da imagem original. O pico corresponde ao nível de cinzento das bolhas;
- II. Segmentar a escala de cinzento com o valor obtido anteriormente como limite. Neste passo se existir sólido na imagem ele é eliminado permanecendo apenas as bolhas;
- III. *Hole fill* – todos os espaços em branco no interior dos objectos são preenchidos;
- IV. *Border kill* – todos os objectos que tocam os bordos da imagem são eliminados;
- V. Eliminação de ruído aplicando erosão e reconstrução. A reconstrução retribui ao objecto a forma original após uma serie de erosões que eliminam objectos mais pequenos;
- VI. Todos os objectos são detectados e identificados;
- VII. *Ultimate*- as partículas que sofreram erosão são novamente analisadas.

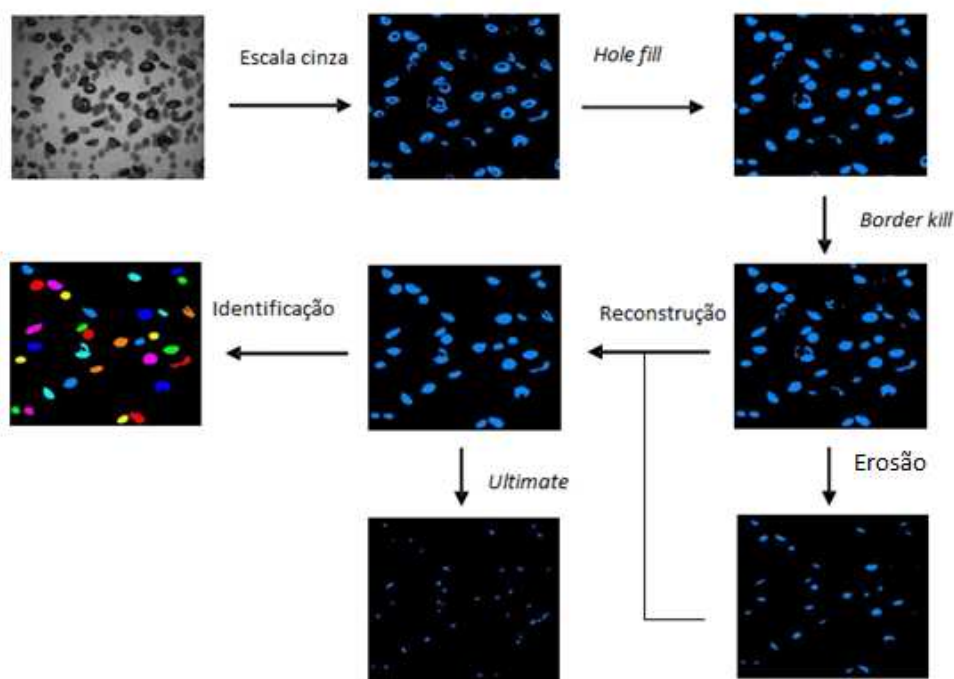


Figura 7 – Procedimento de análise de imagem [9]

Após o tratamento descrito vários parâmetros de tamanho e forma foram obtidos para cada bolha ou conjunto de bolhas. Os parâmetros obtidos foram: área projectada,  $S$ , a partir da qual se pode calcular o diâmetro equivalente médio, em número, área ou volume ( $d_{eq}$ ); distribuição do diâmetro de Feret, a partir do qual se obtêm o diâmetro de Feret máximo ( $F_{max}$ ) e mínimo ( $F_{min}$ ), e o alongamento ( $F_{max}/F_{min}$ ). Encontram-se no Anexo I algumas imagens obtidas para as diferentes condições.

Após obtenção dos parâmetros anteriores recorreu-se à ferramenta estatística Análise Factorial Discriminante no sentido de diferenciar as bolhas simples e os conjuntos de bolhas. Este procedimento é similar ao utilizado pelos autores Faria et al. [12] e Ferreira et al.[13], na caracterização de diferentes tipos de cristais. Na Figura 8 é apresentada uma imagem com bolhas caracterizadas como simples e como conjunto de bolhas.

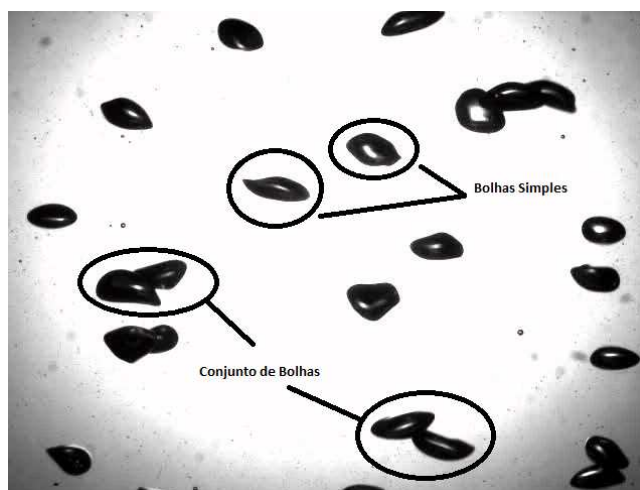


Figura 8 – Imagem utilizada em análise de imagem

As bolhas simples foram classificadas como esferóides alongados ou achatados, e as respectivas áreas superficiais e volumes calculados pelas equações presentes na Tabela 4, onde  $2r_1$  corresponde ao diâmetro de Feret máximo e  $2r_2$  ao diâmetro de Feret mínimo [9].

Tabela 4 – Área superficial e volume de esferóides alongados e achatados

Esferóide	Área Superficial	Volume
Alongado	$A_{sup} = 2\pi r_2^2 + 2\pi r_1^2 \sin^{-1}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$	$V = \frac{4}{3}\pi r_1 r_2^2$
Achatado	$A_{sup} = 2\pi r_1^2 + 2\pi r_1 r_2 \ln\left(\frac{r_1 + r_2}{r_1 - r_2}\right)$	$V = \frac{4}{3}\pi r_1^2 r_2$

A área interfacial gás-líquido,  $a$ , é calculada utilizando a seguinte equação:

$$a = \frac{N_b A_{sup}}{V_L} \quad (18)$$

onde  $N_b$  é o número de bolhas na coluna em determinado instante de tempo,  $A_{sup}$  é a área superficial média das bolhas simples e  $V_L$  é o volume de líquido. A área superficial e volume das bolhas foram determinados pelo método descrito anteriormente. A velocidade de subida das bolhas foi calculada a partir da expressão para bolhas elipsoidais apresentada por Wesselingh e Bollen (1999) e usada para determinar o número de bolhas [9].

A área interfacial gás-líquido foi também calculada pela correlação proposta por Quicker *et al.* [9] que tem em consideração a viscosidade efectiva da suspensão,  $\mu^*$ , que neste caso, como não existe sólido, corresponde à viscosidade das soluções,  $\mu$ , em Pa.s. A correlação é descrita pela seguinte equação:

$$a = 651 u_G^{0,87} \mu^{-0,24} \quad (19)$$

O valor obtido para o *gas holdup* também foi usado para calcular a área interfacial gás-líquido pela correlação proposta por Shah *et al.* [9] (Equação (20)).

$$a = \frac{6e_G}{d_b} \quad (20)$$

### 3.5. Determinação do *gas holdup*

Na coluna utilizada para a determinação de  $a$  foi colocada uma escala milimétrica, Figura 9, de modo a permitir a medição do valor de *gas holdup*,  $e_G$ , para os sistemas gás-líquido estudados.

Com o gás desligado,  $u_G = 0$ , a altura do líquido foi estabilizada a 32 cm, já que esta é a altura de líquido na coluna utilizada para a determinação de  $k_L a$  para o volume de líquido de 5l. Liga-se então o gás e medi-se a altura do líquido para as diferentes velocidades gás.

O *gas holdup*,  $e_G$ , é calculado tendo em conta a seguinte equação:

$$e_G(\%) = \frac{h-h_0}{h} \times 100 \quad (21)$$

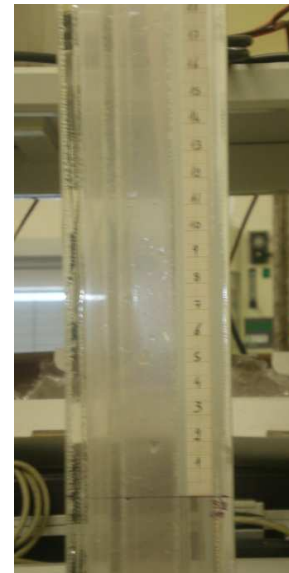


Figura 9 – Escala milimétrica

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Influência da altura de líquido na coluna

Com o objectivo de determinar qual a influência que a altura de líquido na coluna tem sobre a transferência de massa em colunas de bolhas, realizaram-se várias experiências com volume de líquido diferentes. Na Tabela 5 estão registadas as condições operatórias das várias experiências.

Tabela 5 – Condições operatórias das experiências com variação de volume

Volume de líquido (l)	Altura de líquido (cm)	Temperatura (°C)
5	32	25,8
10	64	25,8
15	96	25,9

Após realização das experiências e tratamento de dados, obtiveram-se os valores de  $k_L a$  em função da velocidade superficial de gás (Figura 10). Nesta figura também se encontram representados os valores obtidos através da correlação descrita pela Equação (22). É importante referir que esta correlação foi obtida por obtida C. Ferreira [14] para um volume de líquido e velocidade superficial de gás menores do que os utilizados neste trabalho.

$$k_L a = a_1 u_G^{a_2} \quad (22)$$

em que:

$$a_1 = 0,0346T^{1,3606} \quad (23)$$

$$a_2 = 0,5787T^{0,1756} \quad (24)$$

sendo  $T$  (°C) a temperatura à qual decorreu a experiência.

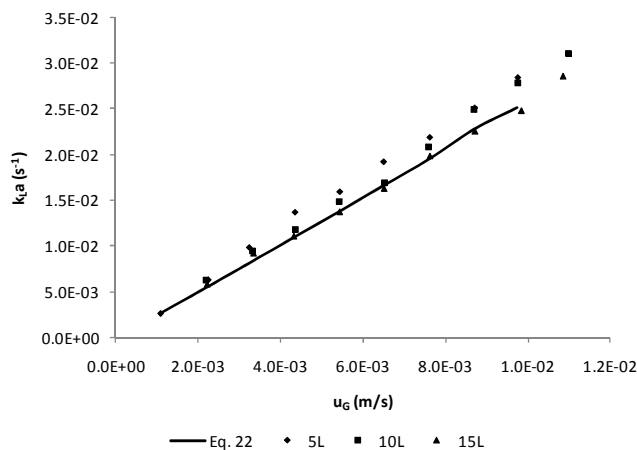


Figura 10 – Variação de  $k_L a$  com a velocidade superficial do gás para diferentes volumes de líquido

Como se pode ver no gráfico, o valor de  $k_L a$  praticamente não é afectado pela altura de líquido presente na coluna. A pequena variação que se verifica para o volume de 15 l está dentro do erro associado à determinação do seu valor, pelo que não se pode afirmar que seja devido à variação de volume. Pode-se ver também que os valores obtidos são bem estimados pela correlação apresentada.

### 4.2. Estudo da homogeneidade da fase líquida

Com o objectivo de verificar a homogeneidade da fase líquida alterou-se a posição do sensor na coluna, de acordo com a Figura 11. As condições operatórias de cada experiencia estão registadas na Tabela 6.

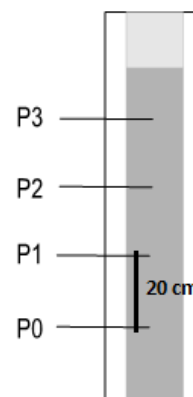


Figura 11 - Posições onde foi colocado o sensor

Tabela 6 – Condições operatórias

Volume líquido (l)	Posição do sensor	Temperatura (°C)
10	P0	25,8
	P1	25,8
	P2	25,9
15	P0	25,9
	P1	26,0
	P2	26,1
	P3	26,1

Após a realização das experiências e tratamento de dados obtiveram-se os valores de  $k_L a$  em função da velocidade superficial de gás. Nos gráficos das figuras seguintes estão representados os resultados obtidos para o volume de 10L (Figura 12) e para o volume de 15L (Figura 13).

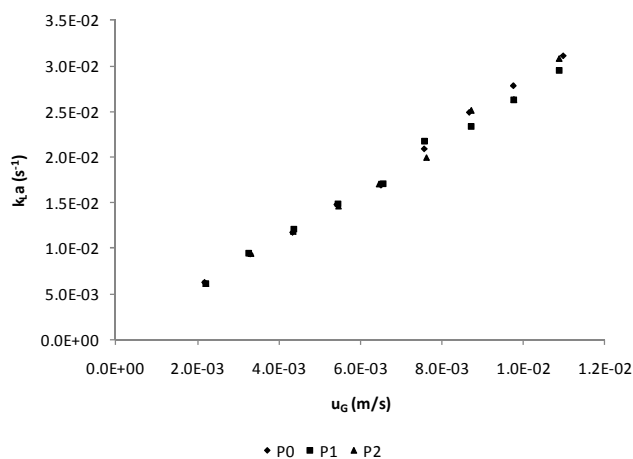


Figura 12 – Valores de  $k_L a$  em função da velocidade de gás para as experiências com volume de 10 l com alteração da posição do sensor

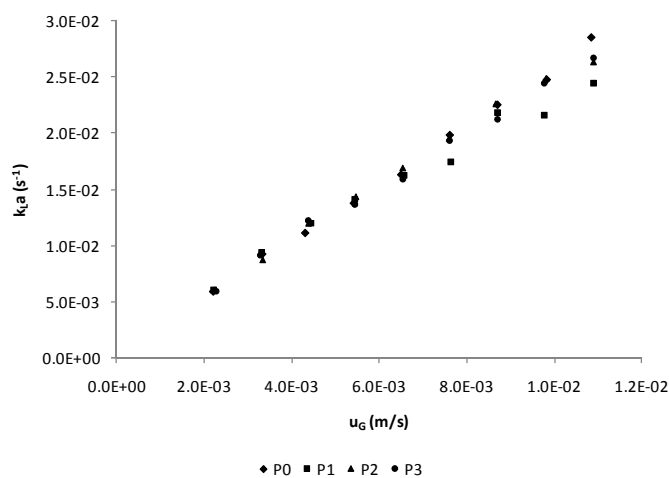
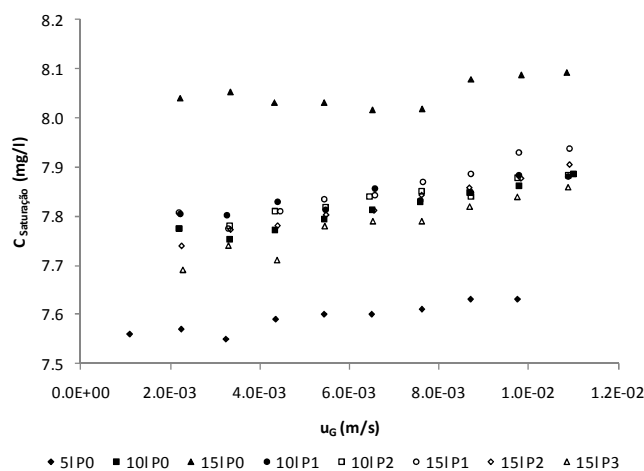


Figura 13 - Valores de  $k_L a$  em função da velocidade de gás para as experiências com volume de 15 l com alteração da posição do sensor

Como se pode ver nos gráficos acima, para o volume de 10 l não se verificou qualquer alteração no valor de  $k_L a$  obtido. No entanto, para o volume de líquido de 15 l verifica-se uma pequena alteração no valor de  $k_L a$  obtido, não sendo esta diferença significativa. Conclui-se assim que a fase líquida é homogênea em toda a coluna.

No que se refere à variação da concentração de saturação nas diferentes alturas em análise, os valores obtidos para as experiências de 5, 10 e 15 l estão representados no gráfico da Figura 14.



**Figura 14 – Concentração de saturação para as várias experiências com alteração do volume de líquido e da posição do sensor na coluna**

Como se pode ver no gráfico da figura anterior a maior variação da concentração de saturação registou-se quando ocorreu variação da altura de líquido na coluna sem alteração da posição do sensor na coluna (P0). Isto deve-se à variação da pressão no fundo da coluna, quando se aumenta a altura de líquido aumenta-se a pressão exercida no fundo da coluna devido ao peso da água. A variação de 5 para 15 l provoca um aumento de 0,64 m na altura de líquido na coluna o que significa um aumento de 0,064 atm na pressão no fundo da coluna conduzindo a um aumento de valor da concentração de saturação.

### 4.3. Sistema gás-líquido

Com o objectivo de estudar o efeito de propriedades físicas do líquido, como a tensão superficial e a viscosidade na transferência de massa, foram usadas diferentes soluções. Foi utilizado álcool etílico, cloreto de sódio (composto iónico) e açúcar (composto orgânico).

#### 4.3.1. Determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa

##### 4.3.1.1. Efeito do álcool

Para determinar o efeito do álcool na transferência de massa foram efectuados vários ensaios alterando a concentração de álcool. Na tabela seguinte (Tabela 7) encontram-se as condições das várias experiências realizadas.

Tabela 7 – Condições operatórias das experiências realizadas com álcool e características da solução

%V/V álcool	Volume de solução (l)	Temperatura (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) [15]	$\mu$ (cP) [16]	$\sigma$ (mN/m)
0	5	25,8	0,99823	0,893	69,7
2	5	25,8	0,99532	1,018	63,5
4	5	25,6	0,99246	1,104	57,8
6	5	25,6	0,98992	1,189	55,2
8	5	25,6	0,98740	1,275	51,9
10	5	25,7	0,98435	1,366	49,6
15	5	25,6	0,97822	1,586	44,6
20	5	25,4	0,97295	1,817	40,8

Após realização das experiências e tratamento de dados obtiveram-se os valores de  $k_L a$  em função da velocidade superficial de gás representados na Figura 15 para as diferentes soluções de álcool analisadas.

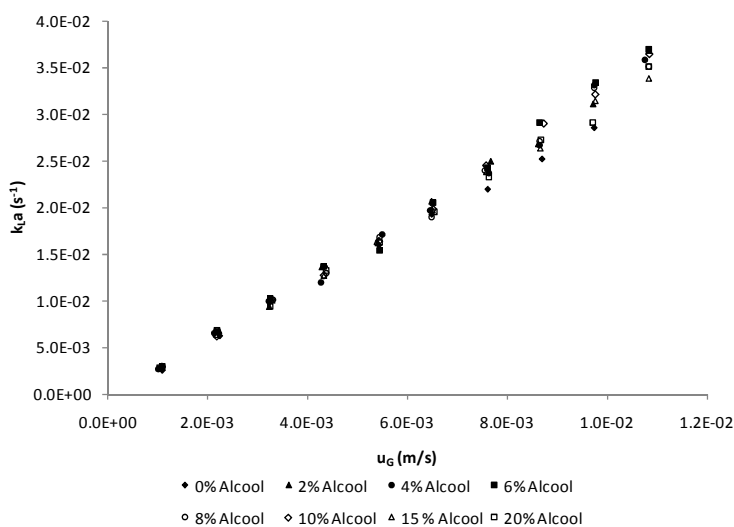


Figura 15 – Variação de  $k_L a$  com a velocidade superficial de gás para as soluções de álcool

Como se pode ver no gráfico acima, aquando da adição de álcool ocorre um pequeno aumento no valor de  $k_L a$ , aumento este não muito significativo dado que está dentro do erro associado à sua determinação. Verifica-se que o aumento da concentração de álcool não altera os valores de  $k_L a$  em comparação com o sistema gás-água. Isto pode dever-se a efeitos contrários em  $a$  e em  $k_L$  que se compensam, fazendo com que  $k_L a$  seja praticamente constante. Facto que será provado nos Subcapítulos 4.3.2 e 4.3.3 com a determinação de  $a$  e  $k_L$ .

No gráfico da Figura 16, pode-se ver que o aumento da concentração de álcool em solução provoca a diminuição da concentração de saturação. Verifica-se também um ligeiro aumento

da concentração de saturação com a velocidade superficial de gás. Este facto está maioritariamente associado ao tempo de estabilização da concentração. Uma análise de sensibilidade usando a concentração de saturação a altas e baixas velocidades na determinação de  $k_L a$ , permitiu verificar que o uso dos diferentes valores não influencia significativamente o valor de  $k_L a$ .

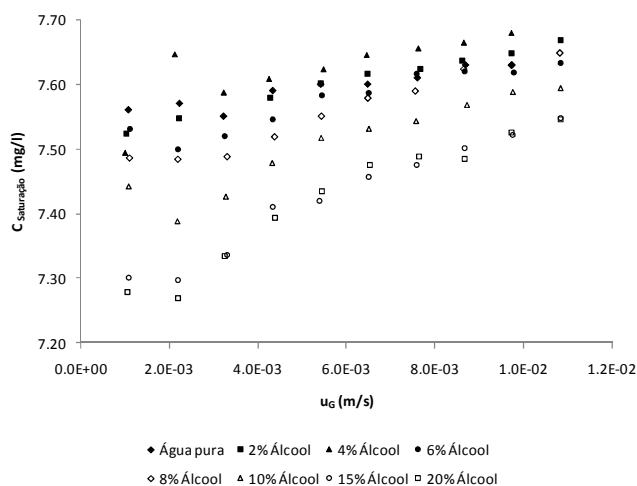


Figura 16 – Variação da concentração de saturação para as experiências com álcool

#### 4.3.1.2. Efeito do cloreto de sódio

Com o objectivo de verificar a influência do cloreto de sódio na transferência de massa, realizaram-se algumas experiências nas quais se fez variar a concentração de cloreto de sódio em solução. Na tabela seguinte (Tabela 8) estão descritas as condições operatórias das experiências realizadas.

Tabela 8 – Condições operatórias das experiências com cloreto de sódio e características das soluções

$C_{NaCl}$ (mol/l)	Volume de solução (l)	Temperatura (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) [17]	$\mu$ (cP)[18]	$\sigma$ (mN/m)
0	5	25,8	0,999	0,893	69,7
0,2	5	25,9	-	-	-
0,4	5	25,9	-	-	-
0,6	5	25,9	1,031	0,924	69,9
2,0	5	25,8	1,078	1,013	70,5
3,5	5	25,8	1,132	1,11	71,9

Após a realização das experiências e tratamento de dados, obteve-se o seguinte gráfico (Figura 17) para a variação de  $k_L a$  com a velocidade superficial de gás para todas as soluções de cloreto de sódio analisadas.

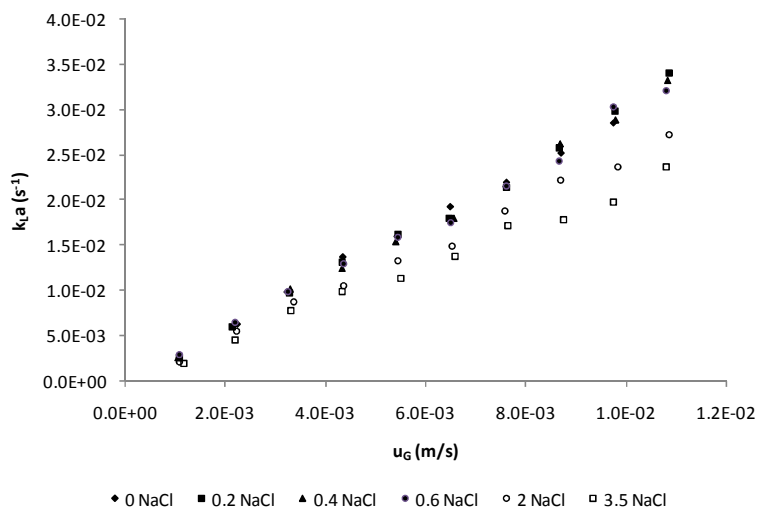


Figura 17 – Variação de  $k_La$  com a velocidade do gás para as soluções de cloreto de sódio

Como se vê no gráfico da Figura 17, para as concentrações menores a transferência de massa não é afectada, sendo os valores de  $k_La$  iguais aos encontrados para a água pura. Já para as soluções de maior concentração pode-se ver que a transferência de massa é prejudicada, diminuindo o valor de  $k_La$ , principalmente para velocidades superficiais de gás maiores.

De seguida é representada a variação da concentração de saturação com a concentração de cloreto de sódio em solução, onde se pode ver que com o aumento da concentração de cloreto de sódio a concentração de saturação diminui significativamente.

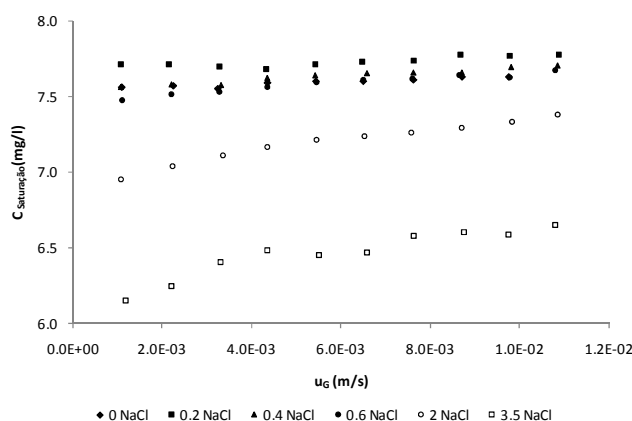


Figura 18 – Variação da concentração de saturação para as experiências com NaCl

#### 4.3.1.3. Efeito do açúcar

Com o objectivo de verificar a influência do açúcar na transferência de massa, realizaram-se algumas experiências nas quais se fez variar a concentração de açúcar em solução. Na

tabela seguinte encontram-se registadas as condições operatórias das experiências realizadas com o açúcar.

Tabela 9 – Condições operatórias das experiências com açúcar

$C_{\text{Açúcar}}$ (mol/l)	Volume de água (l)	Temperatura (°C)	$\mu$ (cP) [18]	$\sigma$ (mN/m)
0	5	25,8	0,893	69,7
0,45	5	25,9	1,436	69,9
0,82	5	26,0	2,226	70,5
1,41	5	25,8	3,486	71,9

Após realização das experiências e tratamento dos dados obtiveram-se os resultados representados no gráfico da Figura 19 para a variação de  $k_L a$  com a velocidade superficial do gás.

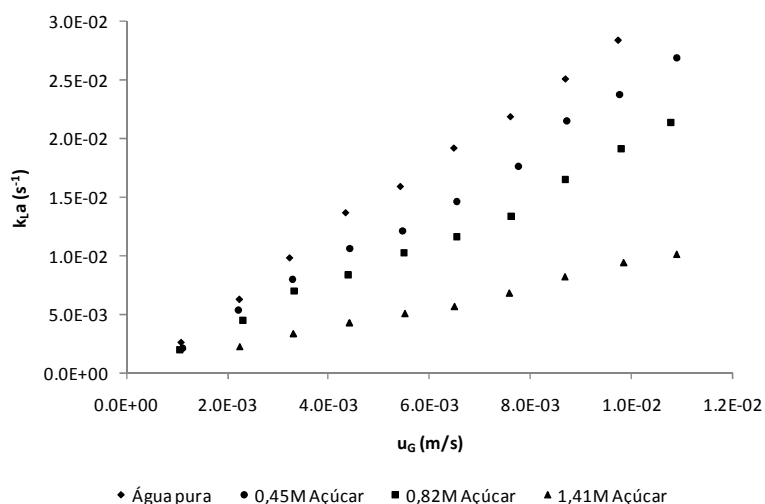


Figura 19 - Variação de  $k_L a$  com a velocidade superficial de gás para as soluções de açúcar

Como se pode ver no gráfico da Figura 19, a presença de açúcar em solução tem um efeito negativo na transferência de massa, diminuindo significativamente o valor de  $k_L a$  com o aumento da concentração de açúcar.

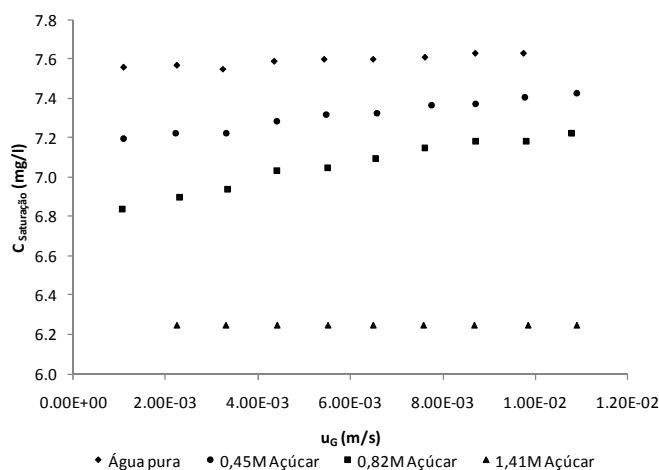


Figura 20 – Variação da concentração de saturação com a concentração de açúcar

No gráfico da Figura 20, é representada a variação da concentração de saturação com a concentração de açúcar em solução, onde se pode ver que com o aumento da concentração de açúcar em solução a concentração de saturação diminui significativamente.

#### 4.3.1.4. Tensão superficial vs Viscosidade

De modo a quantificar o efeito da tensão superficial e da viscosidade no  $k_L a$ , nos resultados obtidos nos ensaios realizados na presença de álcool, cloreto de sódio e açúcar, foi analisada a tensão superficial e a viscosidade de cada solução estudada. Os valores da tensão superficial de cada solução foram medidos recorrendo ao método da gota pendente. Este é um método em que não é possível controlar a temperatura, pelo que os valores obtidos correspondem à temperatura ambiente. O software utilizado para determinar o valor da tensão superficial foi o SCA20, no qual é necessário introduzir o valor da massa volúmica ( $\rho$ ) a 20°C da solução em análise. Os valores introduzidos encontram-se registados na Tabelas 7, 8 e 10, para o álcool, cloreto de sódio e açúcar, respectivamente. Nestas tabelas também se encontra registada a viscosidade das respectivas soluções a 25°C. Para o caso do açúcar foram analisadas outras soluções, estando os valores completos na tabela seguinte.

Tabela 10 – Massa volúmica e viscosidade das soluções de açúcar

$C_{\text{Açúcar}}$ (mol/l)	$\mu$ (cP) [18]	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )[19]
0,45	1,436	1,05
0,5	1,543	1,07
0,82	2,226	1,09
1,0	2,611	1,13
1,41	3,486	1,18
2,0	4,746	1,26

Os valores de tensão superficial determinados experimentalmente para as soluções de álcool, cloreto de sódio e açúcar estão representados na Figura 21. Os valores da literatura a 25°C para o álcool [20-21] e cloreto de sódio [22], assim como os valores para o açúcar[23] a 21°C estão também representados nessa figura.

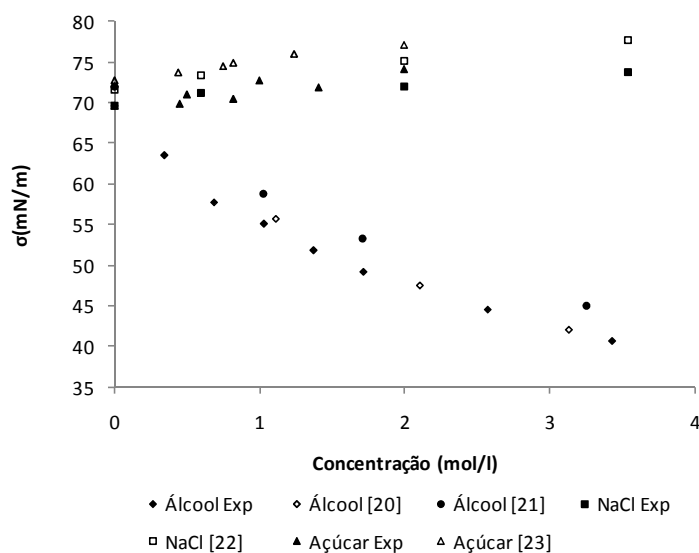


Figura 21 – Tensão superficial das soluções analisadas

Como se pode ver no gráfico, o valor da tensão superficial para as soluções de álcool diminui significativamente em relação à água pura.

É referido na literatura que para baixas concentrações de cloreto de sódio o valor da tensão superficial não sofre alteração, pelo que não se efectuaram medições de tensão superficial para as soluções de 0,2 e 0,4 M de cloreto de sódio. Como se pode ver no gráfico, para a solução de 0,6 M a alteração da tensão superficial não é significativa. No entanto, para as concentrações de 2 e 3,5 M o valor da tensão superficial é maior.

Os valores obtidos para o açúcar demonstram uma pequena variação em relação à água.

Comparando os valores obtidos experimentalmente com valores encontrados na literatura, ambos seguem a mesma tendência, estando apenas um pouco deslocados para valores mais baixos, isto pode dever-se à influência da temperatura, já que a temperatura ambiente por vezes é superior à temperatura referida nas publicações, o que provoca diminuição da tensão superficial.

No que se refere à viscosidade, na Figura 22 é possível ver que o componente que provoca maior variação nesta variável é o açúcar, já as soluções de cloreto de sódio parecem não afectar significativamente esta variável.

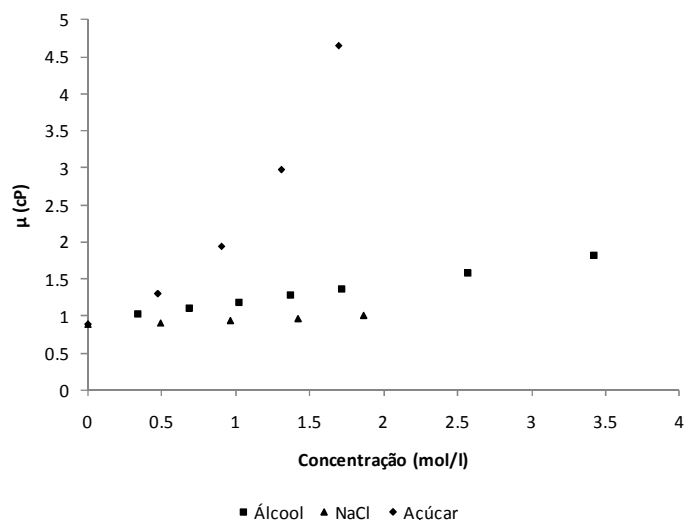


Figura 22 – Viscosidade das soluções analisadas

No sentido de permitir uma rápida interpretação da influência das diferentes variáveis características de cada solução em relação ao sistema ar-água, procedeu-se ao cálculo da variação relativa, definida pela seguinte equação:

$$X(\%) = \left( \frac{X_{Componente}}{X_{água}} - 1 \right) \times 100 \quad (25)$$

em que  $X_{Componente}$  é o valor do parâmetro em questão,  $\sigma$ ,  $\mu$ ,  $k_L a$  ou  $C_{saturação}$ , para o respectivo componente, álcool, cloreto de sódio ou açúcar.  $X_{água}$  é o respectivo parâmetro para a água. Os valores obtidos para a velocidade superficial de gás máxima encontram-se representados na Tabela 11.

Tabela 11 – Variação relativa dos vários parâmetros em relação ao sistema ar-água

Parâmetros	Álcool (1,37 M)	Cloreto de sódio (2 M)	Açúcar (1,41 M)
$\sigma$ (%)	-25	3	4
$\mu$ (%)	35	14	290
$k_L a$ (%)	15	-17	-67
$C_{saturação}$ (%)	0	-4	-18

Comparando os resultados obtidos para a velocidade de gás máxima, pode-se concluir que o efeito simultâneo da tensão superficial e viscosidade conduz a um aumento de  $k_L a$  no caso do álcool e a uma diminuição no caso do cloreto de sódio e açúcar, sendo que neste último caso o efeito é muito marcante. Pode-se dizer que nos dois últimos casos a variação da tensão superficial é pouco significativa, sendo a viscosidade, principalmente no caso do açúcar, a propriedade com maior influência.

### 4.3.2. Determinação da área interfacial gás-líquido por análise de imagem

#### 4.3.2.1. Efeito do álcool

De modo a determinar a influência que a presença de álcool possui na área interfacial foram realizadas medições de *gas holdup* e diâmetro equivalente de bolha, pelas técnicas descritas no Capítulo 3, para as diferentes soluções em estudo. Para determinar o diâmetro de bolha para além do *Visilog* foi utilizada uma ferramenta estatística designa por Análise Factorial Discriminante, a qual permite distinguir uma bolha simples de um conjunto de bolhas e determinar apenas o diâmetro de bolha nas bolhas simples. De seguida está representado o gráfico com o número de bolhas total e número de bolhas simples para a solução 15% V/V álcool, usado como exemplo do tratamento efectuado por esta ferramenta.

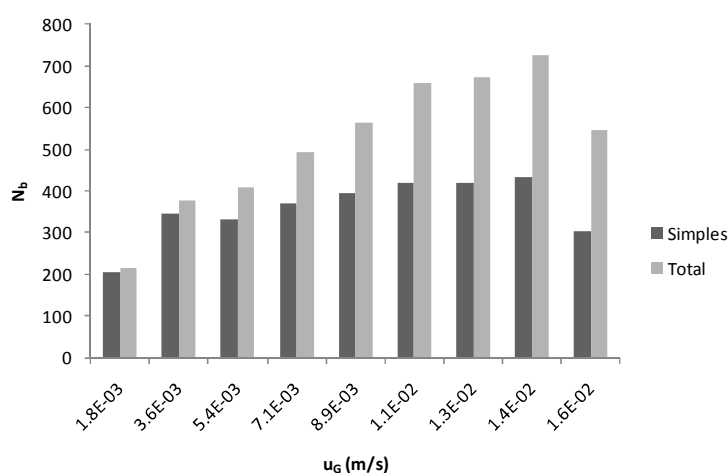


Figura 23 – Número total de bolhas e número de bolhas simples para várias velocidades superficiais de gás

Como se pode ver no gráfico da Figura 23, com o aumento da velocidade superficial de gás as bolhas têm maior tendência a formar agregados, diminuindo o número de bolhas simples.

Os valores obtidos para o *gas holdup* e diâmetro equivalente de bolha estão registados nas Figuras 24 e 25, respectivamente, onde se pode ver que a adição de álcool provoca um aumento do *gas holdup*, embora esse aumento pouco se altere com o aumento da quantidade de álcool em solução. No que se refere ao diâmetro equivalente de bolha, este aumenta linearmente para baixas velocidades de gás, sendo constante para velocidades elevadas. O álcool parece diminuir ligeiramente o diâmetro equivalente de bolha.

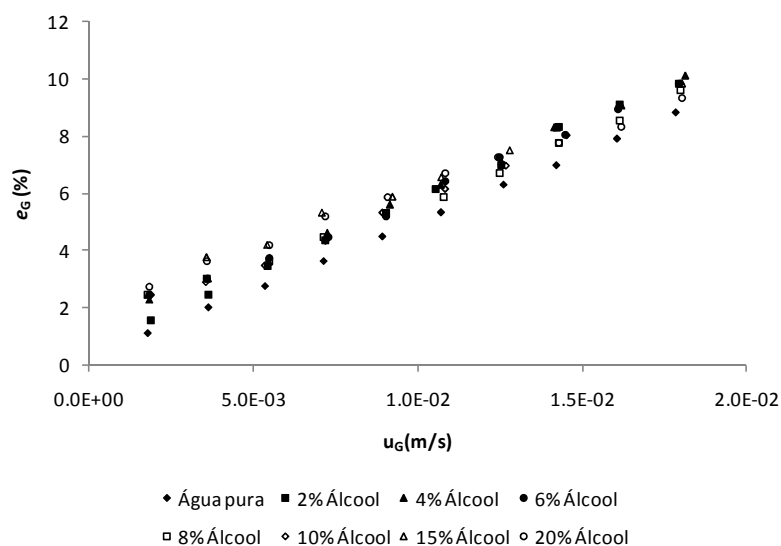


Figura 24 – Valores de *gas holdup* obtidos para as várias soluções de álcool

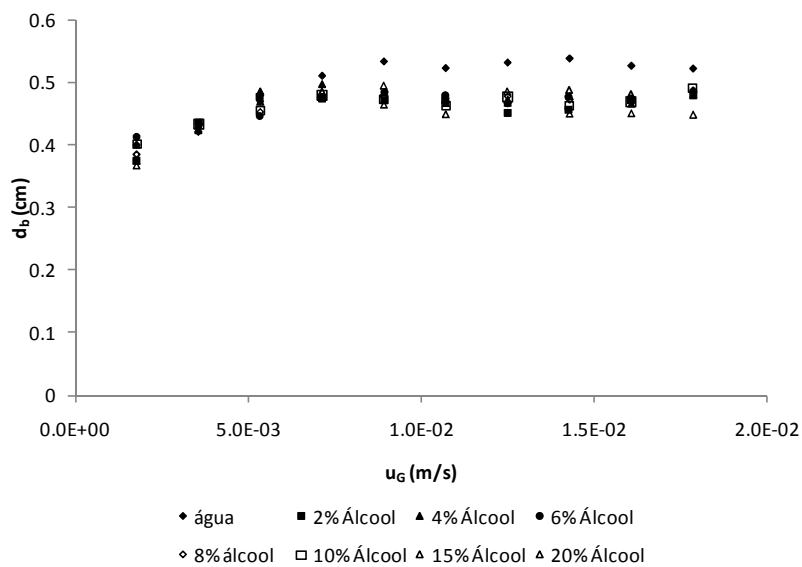


Figura 25 – Variação do diâmetro equivalente de bolha com a velocidade superficial de gás para as soluções de álcool

De modo a verificar se o efeito observado no valor de  $k_L a$  se deve a alteração de  $a$ , de  $k_L$ , ou de ambos, efectuou-se a determinação de  $a$ , pelas três equações anteriormente descritas, Equação (18), (19) e (20). Como exemplo são apresentados os valores obtidos pelas três equações para a solução de 15% V/V álcool no gráfico da Figura 26.

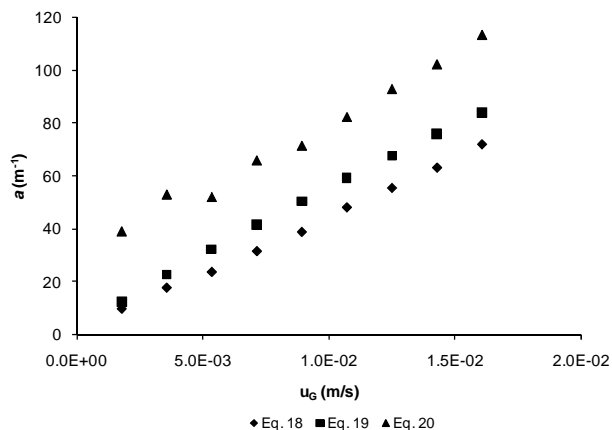


Figura 26 – Valores de  $a$  obtidos pelas diferentes equações

A Equação (18) baseia-se na velocidade das bolhas e assume que a trajetória destas na coluna é definido por uma linha recta, o que não se verifica na realidade, já que, principalmente, para elevadas velocidades superficiais de gás as bolhas tendem a subir em movimento oscilatório. Esta equação entra também em consideração com o diâmetro médio das bolhas obtido por análise de imagem. Dado que este valor pode estar afectado de um erro associado à distribuição bimodal de diâmetro equivalente de bolha, observado para várias soluções, alguns desvios ao valor real podem ser obtidos. A Equação (19) não considera directamente a influência do diâmetro de bolha na área interfacial gás-líquido, o que pode não ser correcto. A Equação (20) também pode estar afectada de erro já que também depende do diâmetro equivalente de bolha. Os valores de  $a$  obtidos pelas Equações (18) e (20) foram comparados com a Equação (19), obtendo-se a representação observada na Figura 27.

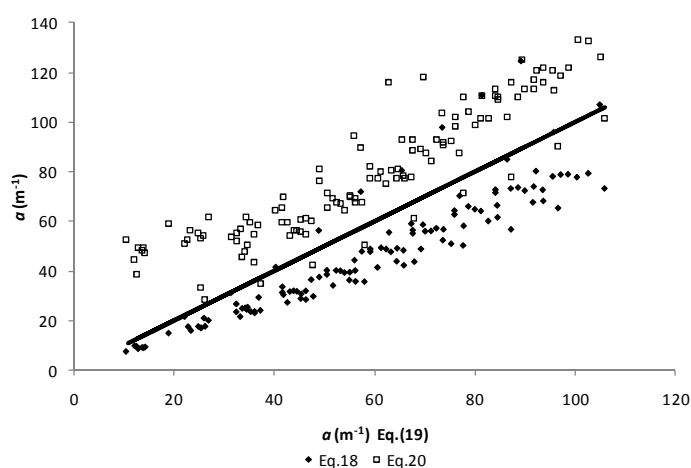


Figura 27 – Dispersão dos valores de  $a$  obtidos pelas Equações (18) e (20) em relação à Equação (19)

Como se pode ver no gráfico acima, os valores de  $a$  obtidos pela correlação de Quicker *et al.*, Equação (19), são intermédios dos valores obtidos experimentalmente a partir das

Equações (18) e (20). Neste sentido a determinação de  $a$  nas diferentes soluções em estudo foi efectuada recorrendo à Equação (19). Os valores de  $a$  obtidos para as soluções de álcool estão representados no gráfico da Figura 28.

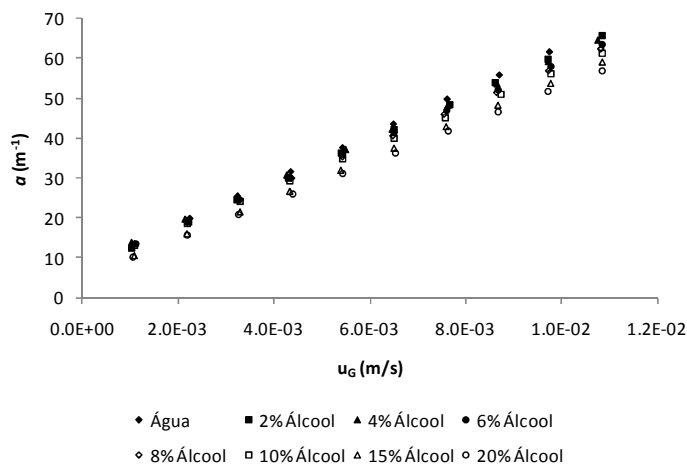


Figura 28 – Variação de  $a$  com a velocidade superficial de gás para as soluções de álcool

Como se pode ver no gráfico da Figura 28, a área interfacial gás-líquido diminui com o aumento da concentração de álcool em solução.

#### 4.3.2.2. Efeito do cloreto de sódio

Tal como efectuado no subcapítulo anterior determinou-se o *gas holdup*, o diâmetro equivalente de bolha e a área interfacial gás-líquido para as soluções de cloreto de sódio estudadas, estando os valores obtidos registados nas Figuras 29, 30 e 31, respectivamente.

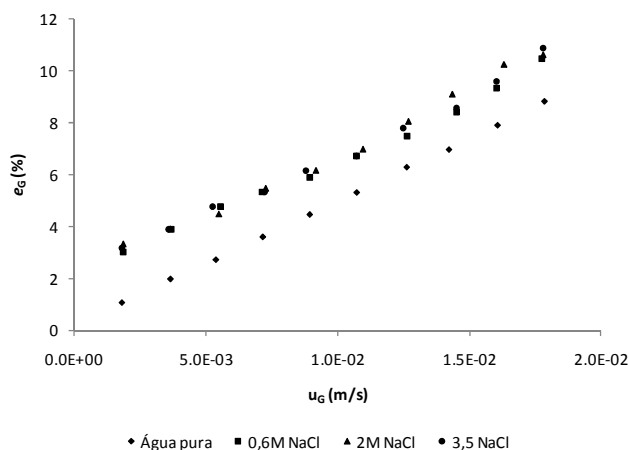


Figura 29 - Valores de *gas holdup* obtidos para as várias soluções de cloreto de sódio

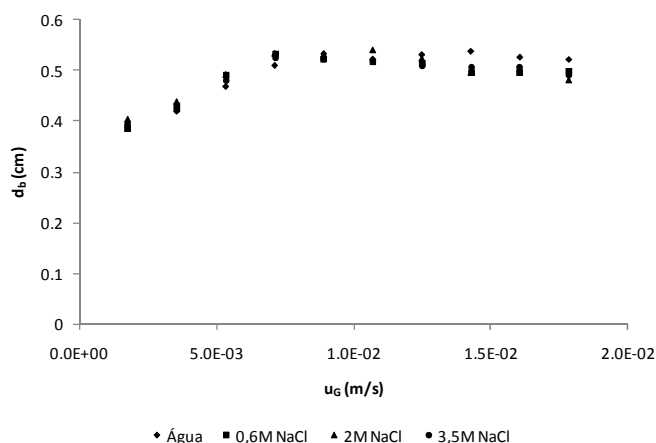


Figura 30 - Variação do diâmetro equivalente de bolha com a velocidade superficial de gás para as soluções de cloreto de sódio

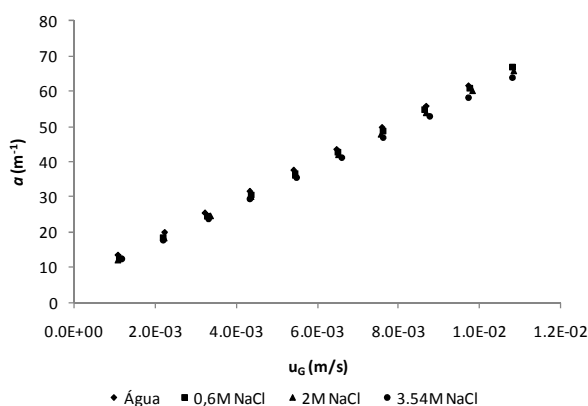


Figura 31 - Variação de  $a$  com a velocidade superficial de gás para as soluções de cloreto de sódio

Por análise dos gráficos anteriores, pode-se ver que há um aumento significativo do *gas holdup*, o diâmetro de bolha diminui um pouco em relação à água para elevadas velocidades e verifica-se também que a área interfacial gás-líquido não se altera com a concentração de cloreto de sódio.

#### 4.3.2.3. Efeito do açúcar

Similarmente aos subcapítulos anteriores determinou-se o *gas holdup*, o diâmetro equivalente de bolha e a área interfacial gás-líquido para as diferentes soluções de açúcar. Os valores obtidos encontram-se representados nas Figura 32, 33 e 34, respectivamente.

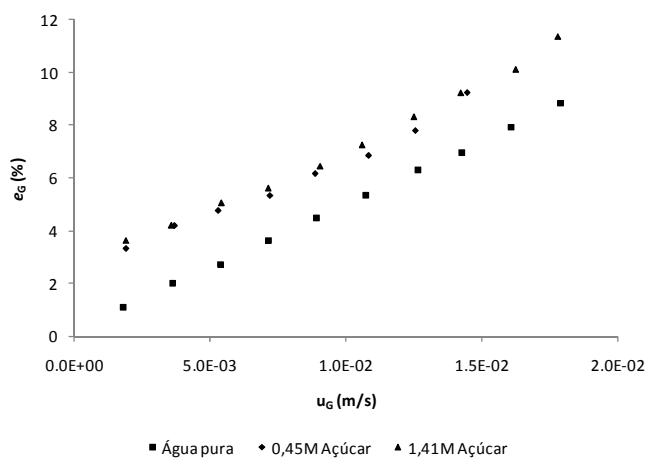


Figura 32 - Valores de *gas holdup* obtidos para as várias soluções de açúcar

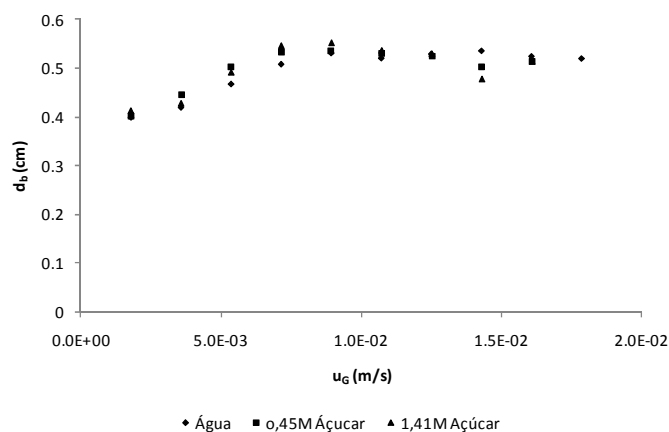


Figura 33 - Variação do diâmetro equivalente de bolha com a velocidade superficial de gás para as soluções de açúcar

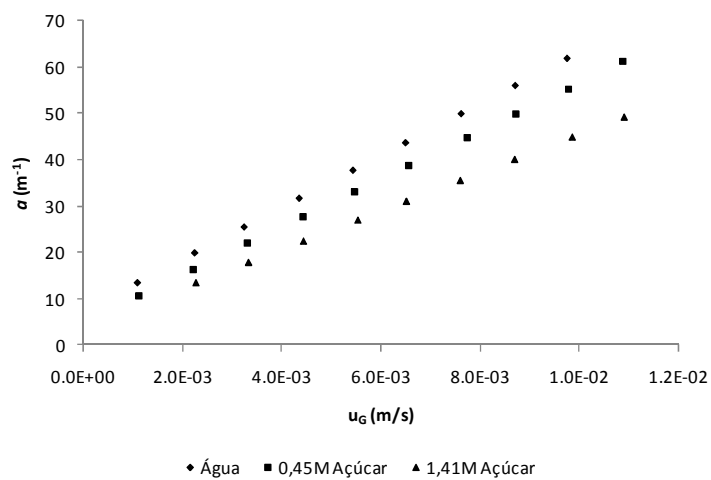


Figura 34 - Variação de  $\alpha$  com a velocidade superficial de gás para as soluções de açúcar

Por análise dos gráficos anteriores, pode-se ver que há um aumento significativo do *gas holdup*. O diâmetro equivalente de bolha mantém-se praticamente igual ao da água para elevadas velocidades de gás, enquanto para velocidades de gás baixas aumenta um pouco. Em relação à área interfacial gás-líquido observa-se que diminui significativamente com o aumento da concentração de açúcar em solução.

#### 4.3.3. Determinação do coeficiente de transferência de massa

Com os valores de  $\alpha$  obtidos anteriormente, foi possível determinar o valor do coeficiente pelicular de transferência de massa da fase líquida,  $k_L$ , em função da velocidade superficial de gás para a água e as soluções de álcool, cloreto de sódio e açúcar estudadas. Os valores obtidos encontram-se representados no gráfico da Figura 35, 36 e 37, correspondendo às soluções de álcool, cloreto de sódio e açúcar, respectivamente.

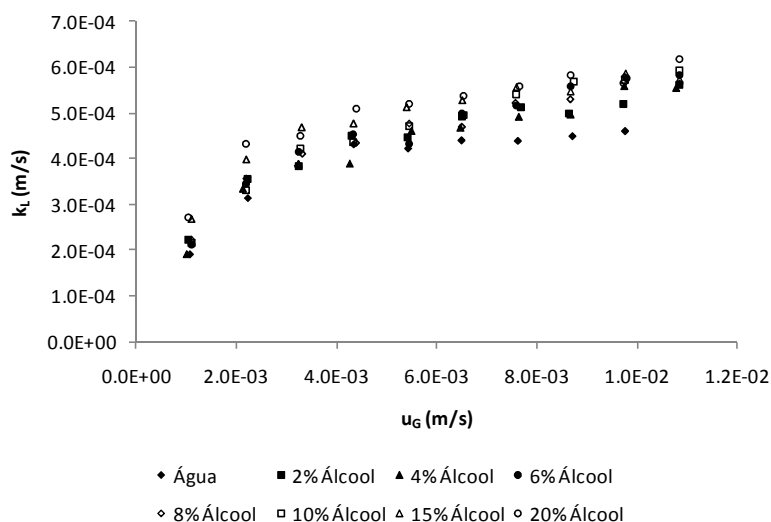


Figura 35 – Variação de  $k_L$  com a velocidade superficial de gás para as soluções de álcool

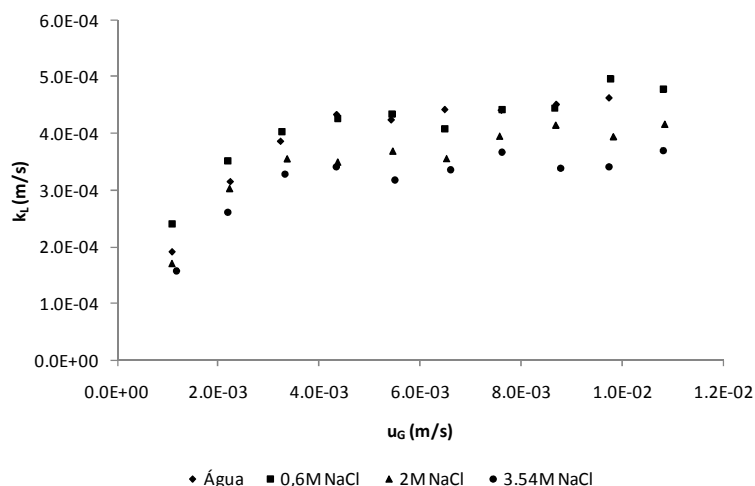


Figura 36 - Variação de  $k_L$  com a velocidade superficial de gás para as soluções de cloreto de sódio

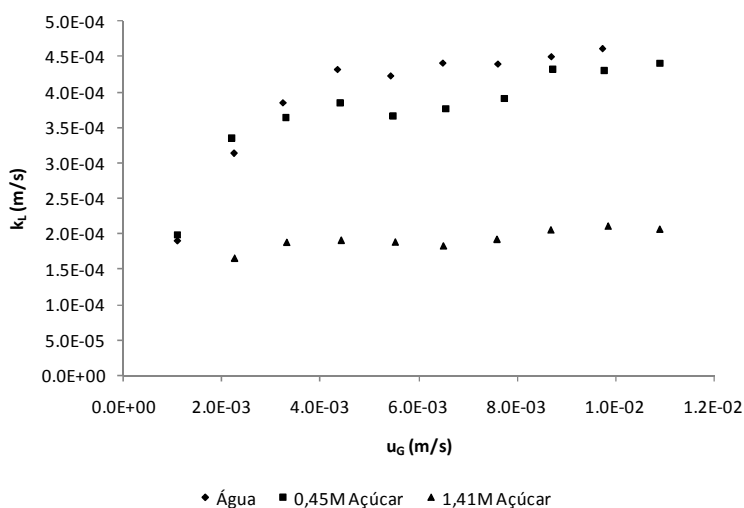


Figura 37 - Variação de  $k_L$  com a velocidade superficial de gás para as soluções de açúcar

Por observação das figuras é possível verificar que a presença de álcool em solução aumenta o coeficiente de transferência de massa. No entanto, como referido anteriormente, não existe variação significativa no valor de  $k_L a$ , pelo que o aumento de  $k_L$  é anulado pela diminuição de  $a$ .

Com o aumento da concentração de cloreto de sódio em solução existe um decréscimo no valor do coeficiente de transferência de massa.

O valor de  $k_L$  diminui significativamente com o aumento da concentração de açúcar em solução, sendo independente da velocidade de gás para concentrações de açúcar elevadas.

Também se pode ver que o valor de  $k_L$  tende a estabilizar para elevadas velocidades de gás; isto deve-se ao facto de o diâmetro equivalente de bolha também tender a estabilizar,

pelo que, a espessura do filme fica praticamente constante e conseqüentemente a resistência à transferência de massa também é constante.

#### 4.4. Sistema gás-líquido-sólido

Foram realizadas algumas experiências para estudar o efeito de partículas sólidas, PVC e PES, na transferência de massa em sistemas trifásicos. Os resultados obtidos foram comparados com a correlação anteriormente obtida por C. Ferreira [14], representada pela Equação (26). Esta correlação foi determinada para diferentes condições experimentais (coluna mais pequena e menor gama de velocidades de gás).

$$k_L a = a_1 u_G^{a_2} (1 - d_p)^{a_3} (1 - e_s)^{a_4} \quad (26)$$

em que:

$$a_1 = 0,0346T^{1,3606} \quad (27)$$

$$a_2 = 0,5787T^{0,1756} \quad (28)$$

$$a_3 = 0,00075T - 0,2323 \quad (29)$$

$$a_4 = 757,62T^{-1,29} \quad (30)$$

sendo  $T$  a temperatura da experiência,  $d_p$  o diâmetro das partículas e  $e_s$  a fração volúmica de sólidos.

As condições operatórias para as experiências usando partículas de PVC são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Condições operatórias das experiências com PVC

$d_p$ (mm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	%V/V Sólido	Temperatura (°C)
0,725	1,35	0	25,8
		1	25,7
		2,9	25,7
		5	25,8

Os valores obtidos de  $k_L a$  em função da velocidade superficial de gás encontram-se representados no gráfico da Figura 38.

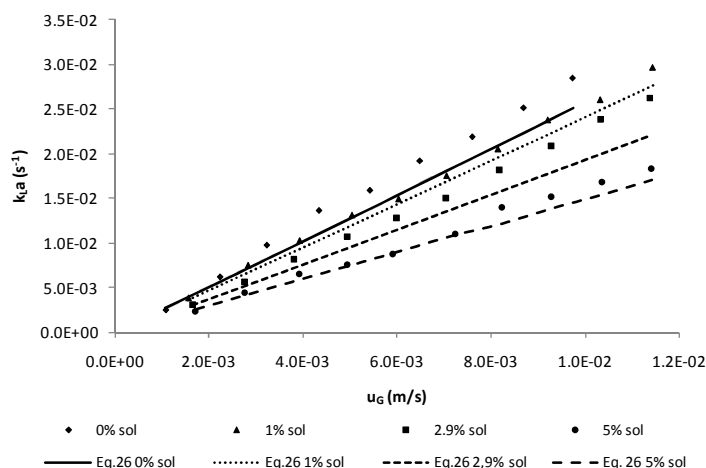


Figura 38 – Valores de  $k_L a$  em função da velocidade superficial de gás para as experiências com PVC

Segundo a Figura 38, pode-se concluir que a presença de PVC dificulta a transferência de massa neste tipo de reactores. Pode-se também observar que os valores obtidos são um pouco superiores aos determinados pela correlação. No entanto estes estão dentro do erro da correlação, pelo que a diferença pode não ser significativa.

Como referido anteriormente, para além do PVC, foram realizadas experiências com poliestireno expandido (PES), com o objectivo de estudar o efeito da geometria do sólido na transferência de massa, visto se possuir no laboratório PES na forma esférica e cilíndrica, Figura 39 A e B respectivamente. No entanto, devido ao facto de as partículas cilíndricas não se dispersarem na fase líquida foi impossível contabilizar a sua influência. Em seguida são apresentados os resultados para as partículas esféricas. Na tabela seguinte estão registadas as condições operatórias das experiências realizadas.

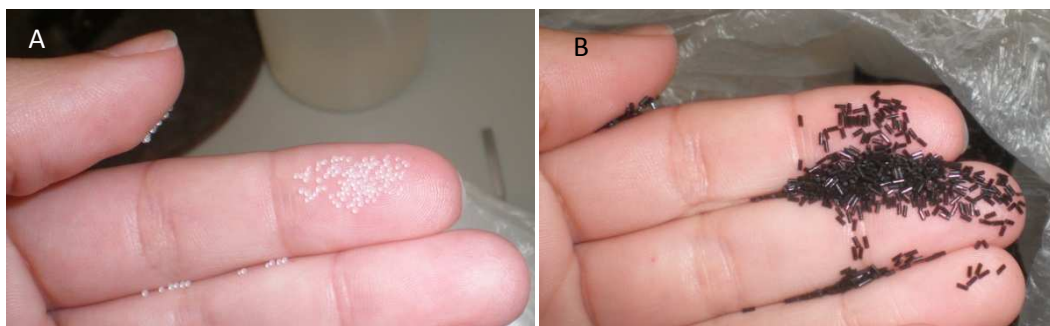


Figura 39 – Partículas de PES estudadas: A - esfera; B – cilindro

Tabela 13 – Condições operatórias das experiências com PES

$d_p$ (mm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	%V/V Sólido	Temperatura (°C)
0,725	1,04	0	25,8
		1	25,6
		3	25,6
		5	25,4

Após realização das experiências e tratamento de dados obtiveram-se os valores de  $k_L a$  em função da velocidade superficial de gás, apresentados no gráfico da Figura 40.

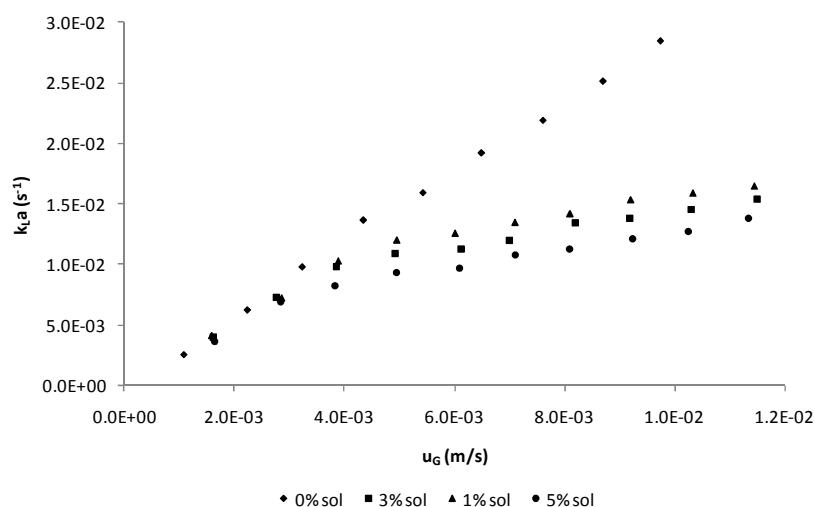


Figura 40 - Valores de  $k_L a$  em função da velocidade superficial de gás para as experiências com PES

Como se pode ver no gráfico da Figura 40, a partir de uma certa velocidade o valor de  $k_L a$  é praticamente constante, diminuindo o seu valor com o aumento da concentração de sólidos. Isto está de acordo com os resultados obtidos por C. Ferreira [14]. Segundo este trabalho, para velocidades superficiais de gás superiores a 0,004 m/s a área para a transferência de massa não varia devido à aglomeração das partículas de sólido às bolhas, conduzindo a uma estabilização no valor de  $k_L a$ .

## 5. Conclusão

Com o trabalho realizado, pode-se concluir que em termos globais a altura de líquido na coluna não influencia o coeficiente de transferência de massa. No entanto, para o caso do volume de 15 l observa-se uma pequena variação, não significativa, que pode estar dentro do erro experimental, na determinação de  $k_L a$ . Verificou-se ainda uma variação significativa na concentração de saturação com o aumento da altura de líquido, facto que se deve ao resultante aumento da pressão média na coluna.

Verifica-se que a presença de álcool não possui uma influência significativa na transferência de massa, embora seja o que provoca maior variação na tensão superficial. Este efeito poderá ser compensado pelo aumento da viscosidade. Verifica-se que a área de transferência de massa diminui ligeiramente com a concentração de álcool embora o efeito mais significativo seja sobre o diâmetro das bolhas. Conclui-se também que embora a área de transferência diminua este efeito é compensado pelo aumento do coeficiente de transferência de massa, ou seja, diminuição da resistência.

Pelo contrário a presença de cloreto de sódio e açúcar, embora tenham pouca influência ao nível da tensão superficial, a transferência de massa é desfavorecida, principalmente no caso do açúcar. Pelo que se poderá concluir que a propriedade que mais influencia estes sistemas é a viscosidade da solução, principalmente no caso do açúcar, onde este valor varia significativamente. Verificou-se também uma variação significativa da concentração de saturação nestes sistemas. Conclui-se ainda que embora os compostos possuam características muito diferentes, já que o cloreto de sódio é um composto iónico e o açúcar é um composto orgânico, ambos promovem uma diminuição no  $k_L a$ . No entanto, no caso do cloreto do sódio não se verificou alteração na área interfacial de transferência de massa, pelo que a variação observada no coeficiente volumétrico de transferência de massa deve-se à variação do coeficiente pelicular de transferência de massa. No caso do açúcar verificou-se a diminuição da área interfacial e do coeficiente de transferência de massa pelo que o efeito no coeficiente volumétrico de transferência de massa é mais significativo.

No caso do sistema trifásico, conclui-se que a presença de sólidos tem um efeito negativo na transferência de massa. No caso do PVC observa-se uma diminuição no valor de  $k_L a$  com o aumento da carga de sólidos em toda a gama de velocidades superficiais em estudo. Já para as partículas de PES o valor de  $k_L a$  tende a estabilizar para velocidades de gás elevadas, devido à

diminuição da área de transferência. Os resultados obtidos para ambos os sólidos estão de acordo com os resultados obtidos por C. Ferreira [14] numa coluna de menores dimensões, e para velocidades de gás e volumes de líquido menores.

## 6. Avaliação do trabalho realizado

### 6.1. Objectivos realizados

O presente trabalho teve como objectivo o estudo da influência da tensão superficial, fazendo variar o seu valor pela adição de álcool, cloreto de sódio e açúcar ao sistema gás-água. A altura e a homogeneidade do líquido na coluna foram também objecto de estudo. A influência dos sólidos, PVC e PES, em particular a sua geometria, na transferência de massa mereceu também alguma atenção no presente trabalho.

Dos objectivos identificados anteriormente todos, excepto o estudo da geometria do sólido, foram alcançados com sucesso, tendo-se obtido resultados consistentes com o que está descrito na literatura.

Para o caso do estudo da forma do sólido, este objectivo não foi alcançado devido à impossibilidade de análise do sistema com sólidos cilíndricos, uma vez que estes não se dispersavam no seio da fase líquida.

No que se refere ao objectivo da determinação da influência da tensão superficial do líquido na área interfacial gás-líquido,  $a$ , para o sistema gás-líquido, pode-se considerar que este foi alcançado com bastante sucesso.

É de salientar que parte do presente estudo foi submetido ao congresso internacional *Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering Congress (GLS 10)*, Braga, Portugal, 26-29 de Junho de 2011 e pretende-se que seja publicado numa revista internacional.

### 6.2. Limitações e trabalho futuro

De modo a verificar o efeito da tensão superficial da fase líquida sem outras influências como por exemplo a viscosidade da fase líquida, propõe-se que se utilize compostos para alterar a tensão superficial sem alterar a viscosidade ou se alterar que esta variação seja na mesma ordem de grandeza.

Inicialmente pretendia-se estudar a influência do pH da fase líquida na transferência de massa, no entanto, este estudo não foi possível ser efectuado devido à falta de tempo.

Por isto se propõe como trabalho futuro o estudo da variação do pH da fase líquida na gama 3-9 e verificar a sua influência no valor de  $k_L a$  e nas características das bolhas.

Como trabalho futuro também se propõe efectuar medições de área interfacial gás-líquido para um difusor com orifícios de maior diâmetro de modo a verificar a aplicabilidade da Equação (19).









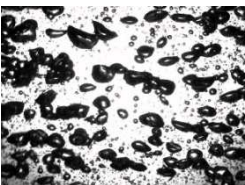


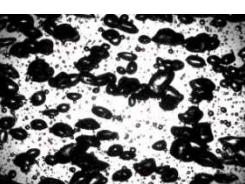
## Referências






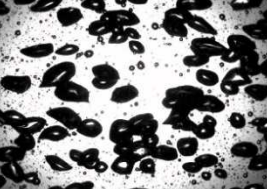

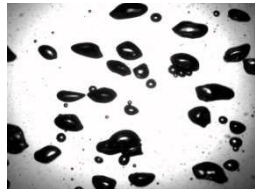
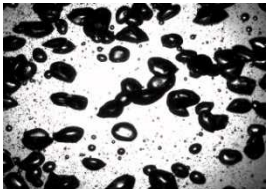
1. Deckwer, W.-D., *Bubble Column Reactors*. 1992: Wiley.
2. Romain Lemoine, A.B., Laurent Sehabiague, Yannik J. Heintz, Rachid Oukaci, badie I. Morsi, *An algorithm for predicting the hydrodynamic and mass transfer parameters in bubble column and slurry bubble column reactor*. Fuel Processing Technology, 2008. **89**: p. 322-43.
3. Kantarci, N.B., Fahir; Ulgen, Kutlu O., *Bubble column reactor*. Process Biochemistry, 2005: p. 2263-83.
4. Kapic, A.e.H., T. J., *Correlating gas-liquid mass transfer in a stirred-tank reactor*. Trans IChemE, Part A, 2006: p. 239-245.
5. Griskey, R.G., *Transport Phenomena and Unit Operations*, Wiley-Interscience, Editor. 2002.
6. E. Camarasa, C.V., S. Poncin, G.Wild, N. Midoux, J. Bouillard, *Influence of coalescence behaviour of the liquid and of gas sparging on hydrodynamics and bubble characteristics in a bubble column*. Chem. Eng. Process, 1999. **38**: p. 329-44.
7. H. Chaumat, A.M.B., H. Delmas, *Hydrodynamics and mass transfer in bubble column: Influence of liquid phase surface tension*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**: p. 7378-90.
8. R. P. Fishwick, J.M.W., E. H. Stitt, *Explaining mass transfer observations in multiphase stirred reactors: particle-liquid slip velocity measurements using PEPT*. Catalysis Today, 2003. **79-80**: p. 195-202.
9. Mena, P.M.P.N.C., *Mass Transfer and hydrodynamic in multiphase systems*, in *Faculdade de Engenharia*. 2005, Universidade do Porto: Porto.
10. Mouza, A.A., Dalakoglou, G. K. e Paras, S. V., *Effect of liquid properties on the performance of bubble column reactors with fine pore spargers*. Chemical Engineering Science, 2004: p. 1465-75.
11. Ren-Cun Jin, P.Z., Jian-Wei Chen, Zhan TU, *Gas-liquid mass transfer in three-phase inverse turbulent bed reactor*. Chinese Journal of Biotechnology, 2007. **23**(1): p. 122-6.
12. N. Faria, M.N.P., S. Feyo de Azeveo, F. A. Rocha, H. Vivier, *Quantification of the morphology of sucrose crystals by image analysis*. Powder technology, 2003. **133**: p. 54-67.

13. A. Ferreira, N.F., F. Rocha, S. Feyo de Azevedo and A. Lopes, *Using Image Analysis to look into the effect of impurity concentration in NaCl crystallization*. Chemical Engineering Research and Design, 2005. **83**: p. 331-338.
14. Ferreira, C., *Estudo da influência da temperatura e de partículas sólidas na transferência de massa gás-líquido*, in *Departamento de Engenharia Química - FEUP*. 2009, Universidade do Porto: Porto.
15. Cecil H. Chilton, R.H.P., *Chemical Engineers' Handbook*, ed. McGraw-Hill. Vol. 5.
16. <http://chestofbooks.com/food/beverages/Alcohol-Properties/Viscosity-Of-Ethyl-Alcohol-And-Its-Aqueous-Mixtures.html>. 11/06/2010].
17. <http://www.saltinstitute.org/About-salt/Physical-properties>. 17-05-10].
18. F. Chenlo, R.M., G. Pereira, A. Ampudia, *Viscosities of aqueous solutions of sucrose and sodium chloride of interest in osmotic dehydration processes*. Journal of Food Engineering, 2001. **54**: p. 347-52.
19. Thiele, H., *Z. ZuckInd*. Vol. 12. 1962.
20. Gonzalo Vásquez, E.A.a.J.M.N., *Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50°C*. J. Chem. Eng., 1995. **40**: p. 611-14.
21. Solov'ev, A.A.K.a.A.N., *Measurement of the surface tension of alcohol-water solutions by the "two-jump" method*. Zhurnal Prikladnoi Mekhaniki i Tekhnicheskoi Fiziki, 1968. **9**(9): p. 145-148.
22. J. Vanhanen, A.-P.h., T. Anttili , Y. Viisanen, and H. Lihavaiene, *Ternary solutions of sodium chloride, succinic acid and water - surface tension and its influence on cloud droplet activation*. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2008. **8**: p. 7189-216.
23. Honig, P., *Principles of Sugar Technology*. Elsevier Publishing Co., 1953. **1**: p. 54.

## Anexo I

Aqui encontram-se algumas imagens obtidas para as diferentes condições estudadas.

Concentração da fase líquida	$u_G$ (m/s)		
	$1,8 \times 10^{-3}$	$8,9 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$
Água Pura			
2% V/V álcool			
10% V/V álcool			
20% V/V álcool			

Concentração da fase líquida	$u_G$ (m/s)		
	$1,8 \times 10^{-3}$	$8,9 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$
0,6 M NaCl			
3,5 M NaCl			
0,45 M açúcar			
1,41 M açúcar	