

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Transferência de massa em colunas de
borbulhamento em sistemas bifásicos e
trifásicos***

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

Tese de Mestrado

de

Patrícia Soares Passos Cardoso

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizado na

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Orientador na FEUP: Prof. Fernando Alberto Nogueira da Rocha

Co-Orientador: Doutor António Manuel Azevedo Ferreira



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2011

Agradecimentos

Gostaria de prestar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que contribuíram directa e indirectamente para que este projecto de investigação se tornasse possível. Destaco, em particular, o Professor Fernando Rocha e o Doutor António Ferreira pela sua capacidade de me orientarem com sentido crítico e exigência, sem limitarem a minha autonomia e o espírito inquisitivo tanto necessários num trabalho de investigação; aos meus colegas de laboratório pelo ambiente de trabalho que me proporcionaram; e, *last but not the least*, à minha família, pelo apoio incondicional que me deu, estando sempre a meu lado.

Resumo

O projecto que aqui se apresenta é fruto de um trabalho de investigação desenvolvido ao abrigo da unidade curricular Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico (PDAA), decorrido no período de Março a Julho de 2011. O seu propósito consiste em aprofundar os conhecimentos relativos ao fenómeno de transferência de massa em colunas de borbulhamento para sistemas bifásicos e trifásicos, sob determinadas condições operatórias capazes de promover/dificultar o fenómeno em questão. Parâmetros como o volume de líquido suportado na coluna de borbulhamento, baixas velocidades superficiais de gás, pH do sistema e diferentes propriedades dos sólidos (concentração e diâmetro), foram avaliados no sentido de aferir qual o peso da sua influência no processo de transferência de massa entre a fase líquida e a fase gasosa. Os ensaios que avaliaram essa possível influência foram realizados fazendo-se variar os parâmetros referidos: o volume do líquido assumiu valores de 5, 10 e 15 L, as velocidades de 0,2 a 1,4 cm/s, o pH foi alterado por forma a aumentar a acidez/basicidade do sistema, recorrendo à adição de ácido clorídrico, ácido ortofosfórico ou hidróxido de potássio; no que se refere às propriedades dos sólidos foram usadas partículas de PVC variando a sua concentração (0,7% V/V, 1% V/V e 1,99% V/V) e tamanho (0,725 mm e 0,513 mm). A avaliação de cada parâmetro foi efectuada com base nos valores de $k_L a$, obtido através do método dinâmico e, em alguns casos, no valor de a .

Verificou-se que o $k_L a$ é influenciado pela carga de líquido, pois à medida que a carga de líquido aumenta, $k_L a$ diminui, sendo esta influência minimizada à medida que as velocidades superficiais do gás diminuem. Verificou-se que a “contaminação” da água destilada com HCl, ácido ortofosfórico e KOH provocam uma diminuição do $k_L a$ face à água destilada não contaminada, não sendo contudo, esta diminuição linear.

No sentido de se analisar a influência do HCl e KOH nos parâmetros individuais de $k_L a$ recorreu-se à técnica de Análise de Imagem. Assim, foi possível obter o diâmetro equivalente de bolha em diferentes condições experimentais, e determinar a e $k_L a$, em função da velocidade superficial de gás. Verificou-se que a apresentava valores superiores em soluções de KOH e HCl, em comparação com a água destilada. No entanto uma influência contrária foi verificada no valor k_L . Assim, conclui-se que diminuição de $k_L a$ em sistemas contaminados com HCl e KOH se deve ao predomínio da diminuição de $k_L a$ face ao aumento de a .

No que diz respeito ao sistema trifásico constatou-se que a presença de sólidos no sistema dificulta o fenómeno de transferência de massa, sendo a sua carga o parâmetro com um maior peso nesta conclusão.

Palavras Chave: transferência de massa; colunas de borbulhamento; pH; sólidos

Abstract

This dissertation results from a research project carried out between March and July 2011 under the scope of the subject course "Project Development in an Academic Environment (PDAA)". Its purpose is to increase understanding of the mass transfer phenomenon in bubble columns for two-phase and three-phase systems under certain operating conditions that may either promote or hinder such phenomenon. Parameters such as the liquid volume in the bubble columns, low superficial gas velocities, the pH system and the different properties of solids (such as concentration and diameter) were assessed in order to examine their influence on the mass transfer process between the liquid and gas phases. In the several tests conducted to examine such influence, the abovementioned parameters were purposely subjected to variance: the liquid volume reached values of 5, 10 and 15 L, the velocity ranged from 0.2 up to 1.4 cm / s, and the pH was altered in order to increase the acidity / alkalinity of the system through the addition of hydrochloric acid, phosphoric acid or potassium hydroxide. As far as the properties of solids are concerned, PVC particles were subjected to variance in terms of concentration (0.7% V / V, 1% V / V 1.99% V / V) and size (0.725 mm and 0.513 mm). The assessment of each parameter was based on the values of the $k_L a$ - obtained through the dynamic method - and in some cases, on the value of a . Results showed that the $k_L a$ is influenced by the liquid load: as the liquid load increases the $k_L a$ decreases. This relation is minimized when the superficial gas velocity decreases. Results also showed that "contamination" of distilled water with HCl, KOH and phosphoric acid led to a decrease of $k_L a$ in relation to non-contaminated distilled water. Nevertheless, this decrease is not linear.

In order to examine the influence of HCl and KOH on the individual parameters of the $k_L a$, the research work relied upon the Image Analysis technique. This methodological choice made it possible to obtain the equivalent bubble diameter under different experimental conditions, and to determine the a and k_L depending on the superficial gas velocity. It was found that a presented higher values in KOH and HCl solutions in comparison with distilled water. However, an opposite relation was observed in the k_L value. It is, therefore, possible to conclude that the decrease of k_L in HCl and KOH contaminated systems results from the predominance of decreased k_L in face of an increase of a .

With regard to the three-phase system, it was found that the presence of solids in the system hinders the mass transfer phenomenon, being the load of the solids the parameter that mostly affects the phenomenon.

Keywords: mass transfer; bubble columns; pH; solids

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Transferência de massa.....	1
1.1.1	Transferência de massa por difusão molecular	2
1.1.2	Transferência de massa por convecção	3
1.1.3	Transferência de massa gás-líquido	3
1.2	Colunas de Borbulhamento.....	7
2	Estado da Arte	11
3	Descrição Técnica.....	15
3.1	Descrição do equipamento experimental.....	15
3.1.1	Descrição do Equipamento Experimental para os ensaios de Análise de Imagem	17
3.2	Descrição do trabalho experimental	19
3.2.1	Procedimento de cálculo para determinação da massa de sólidos	21
3.2.2	Procedimento de cálculo para determinação da quantidade de ácido para atingir um dado valor de pH ácido	21
3.2.3	Procedimento de cálculo para determinação da quantidade de base para atingir um dado valor de pH básico	22
3.3	Determinação de kLa a partir dos dados experimentais	23
3.4	Determinação do gás <i>hold-up</i> a partir de Análise Visual e de a a partir de dados obtidos por Análise de Imagem.....	24
4	Discussão de Resultados	26
4.1	Influência do volume de líquido na coluna.....	26
4.2	Influência das baixas velocidades superficiais de gás.....	27
4.3	Avaliação do efeito do pH no sistema gás-líquido	30
4.3.1	Ácido clorídrico	30
4.3.2	Ácido ortofosfórico.....	32
4.3.3	Ácido clorídrico <i>versus</i> ácido ortofosfórico.....	33
4.3.4	Hidróxido de potássio.....	35
4.3.5	Influência de kL e de a no kLa	35

4.4	Avaliação do sistema gás-líquido-sólido	40
4.4.1	Influência da carga de partículas sólidas	40
4.4.2	Influência do diâmetro das partículas sólidas	41
5	Conclusões	43
6	Avaliação do trabalho realizado.....	45
6.1	Objectivos realizados	45
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	45
6.3	Apreciação final	46
Anexo I - Imagens Obtidas através da Técnica de Análise de Imagem.....		49

Notação e Glossário

a	Área interfacial específica	m^2
b	Parâmetro da regressão linear $y = cx + b$	
c	Declive da regressão linear $y = cx + b$	s^{-1}
C	Concentração	$mol L^{-1}$
$C_{G,C}$	Concentração do componente difusivo c no seio do gás longe da interface	$mol m^{-3}$
$C_{G,C}^i$	Concentração do componente difusivo c na interface, do lado do gás	$mol m^{-3}$
$C_{L,C}$	Concentração do componente difusivo c no seio do líquido longe da interface	$mol m^{-3}$
$C_{L,C}^i$	Concentração do componente difusivo c na interface, do lado do líquido	$mol m^{-3}$
$C_{L,C}^*$	Concentração de saturação do componente difusivo c no líquido que se encontra em equilíbrio com a fase gasosa	$mol m^{-3}$
$C_{L,C}^0$	Concentração do componente difusivo c no seio do líquido, para $t = 0$	$mol m^{-3}$
D_L	Difusividade do gás no líquido	$m^2 s^{-1}$
D_C	Coefficiente de difusão molecular do componente difusivo c	$m^2 s^{-1}$
D	Diâmetro da coluna	m
	Coefficiente de difusão gás-líquido	
d_b	Diâmetro da bolha	m
d_p	Diâmetro da partícula	m
d_{eq}	Diâmetro equivalente	m
e_G	Gás <i>hold-up</i>	
e_s	Fracção volúmica de partículas sólidas	
f	Concentração volumétrica de sólidos	
F^*	Parâmetro do Teste F	
F_{max}	Diâmetro de Ferete máximo	m
F_{min}	Diâmetro de Ferete mínimo	m
g	Aceleração gravítica	ms^{-2}
H_C	Constante de Henry do componente difusivo c	
h	Altura do líquido na coluna com passagem de ar	m
h_0	Altura inicial do líquido na coluna com o ar desligado	m
J_C	Fluxo molar do componente difusivo c	$mol m^{-2} s^{-1}$
K_L	Coefficiente global de transferência de massa do lado do líquido	$m s^{-1}$

K_G	Coeficiente global de transferência de massa do lado do gás	m s^{-1}
k	Coeficiente de transferência de massa	m s^{-1}
k_G	Coeficiente pelicular de transferência de massa do gás	m s^{-1}
k_L	Coeficiente pelicular de transferência de massa do líquido	m s^{-1}
$k_L a$	Coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido	s^{-1}
m_p	Massa das partículas	g
n	Número de moles	mol
n_p	Número óptimo de pontos	
n_{p1}	Número de pontos para a regressão linear do lado esquerdo	
n_{p2}	Número de pontos para a regressão linear do lado direito	
N_C	Fluxo molar do componente difusivo c	mol s^{-1}
S	Área projectada	m^2
t	Tempo	s
u_G	Velocidade superficial do gás	m s^{-1}
V	Volume	m^3
V_L	Volume de líquido	m^3
V_p	Volume de partículas	m^3
V_t	Volume total	m^3
y	Valor obtido pela regressão linear	
y_{est}	Valor experimental	

Letras gregas

ρ_p	Massa volúmica das partículas	Kg m^{-3}
μ_L	Viscosidade do líquido	Kg/(m.s)
μ^*	Viscosidade efectiva	Kg/(m.s)

Índices

c	Componente
G	Gás
i	Interface
L	Líquido
$máx$	Máximo
min	Mínimo
p	Partícula
*	Saturação

Lista de Figuras

<i>Figura 1 Representação esquemática do processo de difusão (Theodore e Ricci, 2010)</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2 Gradiente de concentração (força directriz) na interface gás-líquido (adaptado de (Gootschalk et al, 2010))</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3 Esquema de uma coluna de borbulhamento simples (adaptado de Jakobsen (2008))</i>	<i>7</i>
<i>Figura 4 Representações de algumas formas de bolhas (Furusaki et al, 2002)</i>	<i>8</i>
<i>Figura 5 Regimes de escoamento mais comuns em colunas de borbulhamento (adaptado de Decker, (1992))</i>	<i>10</i>
<i>Figura 6 Efeito de ácidos e bases comuns no fenómeno de coalescência (adaptado de Craig et al (1993))</i>	<i>13</i>
<i>Figura 7 Esquema da instalação experimental (Pereira, 2010)</i>	<i>15</i>
<i>Figura 8 Instalação experimental para a Técnica de Análise de Imagem (Pereira, 2010).....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 9 Evolução da concentração de O₂ ao longo da coluna em função do tempo</i>	<i>20</i>
<i>Figura 10 Variação de kLa com a velocidade superficial do gás entre 0,69 cm/s e 1,4 cm/s para volumes de líquido diferentes</i>	<i>27</i>
<i>Figura 11 Variação de kLa com velocidade superficial de gás entre 0,2 cm/s e 0,69 cm/s para diferentes volumes de líquido</i>	<i>28</i>
<i>Figura 12 Variação de kLa com a velocidade superficial de gás entre os 0,69 cm/s - 1,4 cm/s para diferentes volumes de líquido</i>	<i>28</i>
<i>Figura 13 Variação de kLa com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada e para o sistema contaminado com HCl</i>	<i>30</i>
<i>Figura 14 Variação de kLa com o pH para diferentes velocidades superficiais de gás para o sistema contaminado com HCl.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 15 Variação de kLa com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada e para o sistema contaminado com ácido ortofosfórico</i>	<i>32</i>
<i>Figura 16 Variação de kLa com o pH para o sistema com água destilada e para o sistema contaminado com ácido ortofosfórico</i>	<i>33</i>
<i>Figura 17 Variação de kLa com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada, para o sistema contaminado com ácido clorídrico (pH=3,13) e para o sistema contaminado com ácido ortofosfórico (pH=3,09)</i>	<i>34</i>

<i>Figura 18 Variação de kLa com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada, para o sistema contaminado com ácido ortofosfórico (pH=3,91) e para o sistema contaminado com ácido clorídrico (pH=4,40).....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 19 Variação de kLa com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada, e para o sistema contaminado com KOH.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 20 Variação de kLa com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada (pH=6,22), para o sistema contaminado com HCl (pH=3,35) e contaminado com KOH (pH=10,38)</i>	<i>36</i>
<i>Figura 21 Variação do diâmetro das bolhas com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada não contaminada, para o sistema contaminado com HCl (pH=3,35) e contaminado com KOH (pH=10,20)</i>	<i>37</i>
<i>Figura 22 Variação de gás hold-up com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada não contaminada, para o sistema contaminado com HCl (pH=3,35) e contaminado com KOH (pH=10,20)</i>	<i>37</i>
<i>Figura 23 Variação de α com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada não contaminada, para o sistema contaminado com HCl (pH=3,35) e contaminado com KOH (pH=10,20)...</i>	<i>38</i>
<i>Figura 24 Variação de kL com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada não contaminada, para o sistema contaminado com HCl (pH=3,35) e contaminado com KOH (pH=10,20)...</i>	<i>39</i>
<i>Figura 25 Variação de kLa com a velocidade superficial de gás para os ensaios com concentrações diferentes de partículas PVC (diâmetro igual a 0,725 mm)</i>	<i>41</i>
<i>Figura 26 Variação de kLa com a velocidade superficial de gás para partículas PVC com diâmetro igual a 0,725 mm e com diâmetro igual a 0,513 mm</i>	<i>41</i>
<i>Figura 27 Variação de kLa com a velocidade superficial de gás para suspensão com um só diâmetro de partículas PVC e para suspensão com mistura de dois diâmetros de partículas PVC</i>	<i>42</i>
<i>Figura 28 Imagens obtidas por Análise de Imagem para uma solução aquosa de HCl de pH=3,35 a diferentes velocidades superficiais de gás.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 29 Imagens obtidas por Análise de Imagem para uma solução aquosa de KOH de pH=10,20 a diferentes velocidades superficiais de gás.....</i>	<i>50</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 Características da coluna de borbulhamento.....</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 2 Dimensões da coluna utilizada nos ensaios de Análise de Imagem</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3 Variação do número médio de orifícios em funcionamento no dispersor com a velocidade superficial do gás.....</i>	<i>29</i>

1 Introdução

O estudo desenvolvido com este trabalho procura dar um contributo à compreensão do comportamento de sistemas gás-líquido e sistemas gás-líquido-sólido, focando-se no fenómeno de transferência de massa (caracterizado pelo coeficiente volumétrico de transferência de massa do lado do líquido - $k_L a$) possível de ocorrer em diferentes condições operatórias neste tipo de sistemas. Deste modo, foram realizados ensaios com os referidos sistemas, sendo que no bifásico (ar-água destilada) se fez variar a carga de água destilada (5, 10 e 15 litros), assim como o valor de pH, recorrendo a soluções ácidas (ácido clorídrico e ácido ortofosfórico) e soluções básicas (hidróxido de potássio). No que se refere ao sistema trifásico (ar - água destilada - partículas de PVC) avaliou-se, para uma carga fixa de água destilada (10 litros), a influência que a presença dos sólidos, em diferentes concentrações volúmicas e diâmetro de partículas, exerce no processo de transferência de massa.

Recorreu-se ainda à técnica de Análise de Imagem, no sentido de se determinar a área interfacial específica, a , entre outras características das bolhas, no sistema bifásico contaminado com KOH e HCl.

1.1 Transferência de massa

Desde a purificação primária de matérias-primas à separação final de determinados produtos, o fenómeno de transferência de massa assume um papel preponderante na maioria dos processos industriais (Benitez, 2002), sendo que, tanques agitados e colunas de borbulhamento são as unidades comumente utilizadas, no caso da indústria química e farmacêutica. (Zlokarnik, 2010) Os fenómenos de transferência de massa são cruciais em reactores biológicos, dado que a taxa a que ocorrem pode influenciar ou mesmo controlar a taxa de crescimento microbiano, e a taxa de conversão dos reagentes em produtos. (Teixeira e Fonseca, 2007) Assim, uma eficiente transferência de massa gás-líquido é requerida neste tipo de processos (Gootschalk *et al*, 2010), e a previsão da área interfacial de transferência de massa entre estas duas fases, apresenta-se como um factor importantíssimo a determinar. Assim, a optimização das unidades processuais envolvidas, requer uma profunda compreensão acerca do princípio do fenómeno de transferência de massa.

Imagine-se um qualquer sistema multicomponente, que se encontre em desequilíbrio, isto é, em que um dos componentes existe em maior concentração num dado ponto, e em menor concentração num outro ponto do sistema. Perante estas condições, é desenvolvida uma tendência natural para o componente se deslocar do ponto de maior concentração para o ponto onde a mesma é menor, no sentido de atenuar essa diferença de concentração e de,

assim, o sistema caminhar no sentido do equilíbrio. Esta deslocação corresponde então ao fenómeno de transferência de massa, e é o gradiente de concentração, de temperatura ou de pressão a força directriz responsável pela sua ocorrência. (Baehr e Stephan, 2006)

É possível dividir o fenómeno de transferência de massa em dois grandes tipos, dependendo da dinâmica do sistema em causa: difusão molecular, que de uma perspectiva macroscópica corresponde ao transporte de matéria determinado pela diferença de concentração, e convecção, que implica o movimento da matéria no seio de um fluido em movimento, onde a mesma se encontra dissolvida. (Baehr e Stephan, 2006)

1.1.1 Transferência de massa por difusão molecular

A difusão molecular é um fenómeno natural, espontâneo e macroscópico, que ocorre numa mistura, devido à existência de um gradiente de concentração. (Baehr e Stephan, 2006) A um dado instante, moléculas existentes no fluido movem-se em direcções aleatórias colidindo umas com as outras, no sentido de se atingir um estado uniforme de concentração da solução: as moléculas movem-se das áreas de maior, para as de menor concentração (Figura 1). (Theodore e Ricci, 2010)

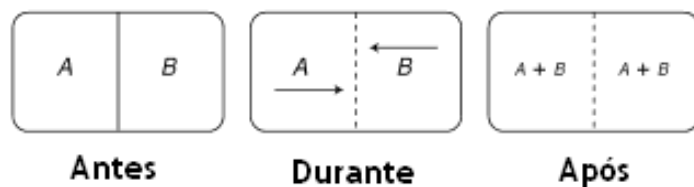


Figura 1 Representação esquemática do processo de difusão (Theodore e Ricci, 2010)

O fenómeno difusivo é descrito pela *Lei de Fick* segundo a qual, o fluxo difusional do componente C , J_C ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), é proporcional ao seu gradiente de concentração $\frac{dC_C}{dz}$ ($\text{mol.m}^{-3}.\text{m}^{-1}$), através de um factor conhecido como coeficiente de difusão, D_C ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) (Baehr e Stephan, 2006):

$$J_C = -D_C \frac{dD_C}{dz} \quad (1.1)$$

Esta é pois, a 1ª Lei de *Fick*, escrita na direcção z . O termo do gradiente de concentração representa a variação da concentração do componente C na direcção z . A razão para o sinal negativo da equação prende-se ao facto da difusão ocorrer de zonas de alta para baixa concentração, tal como explicado anteriormente. (Theodore e Ricci, 2010)

A difusão molecular apresenta-se como um fenómeno de extrema relevância na engenharia química, uma vez que é o mecanismo base em inúmeras operações industriais. A difusão molecular ocorre em pelo menos uma ou duas fases de todas as operações de transferência de massa; as velocidades de difusão estão relacionadas com a eficiência dos processos e, conseqüentemente, são essenciais para o projecto e operação dos equipamentos onde estes ocorrem. (Suryanarayana, 2002)

1.1.2 Transferência de massa por convecção

“O transporte de massa por convecção refere-se ao transporte de matéria que ocorre devido à deslocação do fluido onde o componente de interesse se encontra dissolvido” (Teixeira e Fonseca, 2007) e depende das propriedades dos materiais envolvidos bem como do tipo de fluido, mais concretamente das características dinâmicas deste. (Benitez, 2002) “Na prática, é impossível dissociar ambos os processos [difusão molecular e convecção] quando ocorrem em simultâneo, pelo que é desejável obter uma expressão para a taxa de transferência de massa que seja aplicável a esta situação. Tal expressão deverá reflectir o facto de o caudal molar N_C ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) se poder obter multiplicando a força directriz para a transferência (uma diferença de concentrações entre o ponto i e o ponto $i + 1$) por um coeficiente de transferência de massa $k(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$.” (Teixeira e Fonseca, 2007) A equação que representa este fenómeno encontra-se representada em seguida:

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

1.1.3 Transferência de massa gás-líquido

Como já foi referido, o gradiente de concentração entre a fase líquida e fase gasosa de um sistema gás-líquido, constitui a força directriz do fenómeno de transferência de massa, o qual envolve os seguintes passos sequenciais (Duuta, 2007):

- o soluto C (correspondente no presente trabalho, ao oxigénio) é transportado do seio da fase gasosa até à interface gás-líquido
- o soluto C é absorvido pela fase líquida na zona da interface
- o soluto C absorvido é transportado desde a interface até ao seio da fase líquida

A Figura 2 mostra esquematicamente este processo:

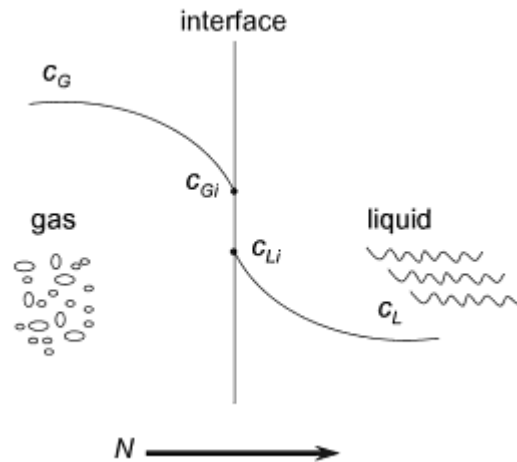


Figura 2 Gradiente de concentração (força directriz) na interface gás-líquido (adaptado de (Gootschalk et al, 2010))

O termo “interface” refere-se ao plano geométrico ou superfície de contacto entre as duas fases. (Duuta, 2007) Como se pode observar pela figura acima, a concentração de C no gás diminui no sentido do seio da fase gasosa ($C_{G,C}$) para a interface do lado do gás ($C_{G,C}^i$), ao passo que a concentração de C na fase líquida sofre um decréscimo desde a interface do lado do líquido ($C_{L,C}^i$), até ao seio do líquido ($C_{L,C}$),

O fluxo molar N em cada fase, é proporcional ao gradiente de concentração e pode descrever-se da seguinte forma:

$$N_C = k_L(C_{L,C}^i - C_{L,C}) = k_G(C_{G,C} - C_{G,C}^i) \quad (1.3)$$

em que k_L e k_G correspondem aos coeficientes de transferência de massa de líquido e de gás, respectivamente. As concentrações na interface, tanto do lado do gás como do lado do líquido, são geralmente diferentes mas encontram-se associadas através da Lei de Henry, da seguinte forma:

$$C_{G,C}^i = H_C C_{L,C}^i \quad (1.4)$$

onde H_C se refere à constante de Henry para a substância C e é dependente do líquido e da temperatura. (Mena, 2005)

Contudo, e contrariamente ao que sucede com as concentrações do seio do gás e do fluido, as concentrações interfaciais não são quantidades directamente ou facilmente mensuráveis, uma vez que não é possível recolher uma amostra da interface de qualquer uma das fases do sistema. Deste modo, a Equação 1.3 não tem grande valor prático. É pois

iminente, recorrer a um método de cálculo que utilize apenas as concentrações no seio das fases líquida e gasosa. (Duuta, 2007) Para isso, passa a considerar-se um coeficiente global de transferência de massa, K_L , bem como uma força directriz global, e assim se torna possível expressar o fluxo molar:

$$N_C = K_L(C_{L,C}^* - C_{L,C}) \quad (1.5)$$

em que $C_{L,C}^*$ corresponde à concentração de C do lado do líquido em equilíbrio com a concentração de C na fase gasosa. (Duuta, 2007) Manipulando as equações (1.3) e (1.5) com a lei de *Henry*, é possível obter-se a seguinte relação para os coeficientes de transferência de massa:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H_C k_G} \quad (1.6)$$

Coloca-se no entanto uma questão: qual a razão para o facto de ser muito mais recorrente o uso do $K_L a$ como medida da transferência de massa, ao invés do $K_G a$? A razão prende-se apenas à maior ou menor solubilidade do gás na fase líquida. Isto é, se a solubilidade do gás é baixa (caso do oxigénio na água), o valor de H_C é elevado e k_G é bastante maior do que $k_L a$. Assim, pela Equação (1.6), o termo $1/H_C k_G$ será praticamente nulo, e deste modo o valor de $K_L a$ é praticamente igual ao de $k_L a$ (Katoh e Yoshida, 2009), “o que significa que a principal resistência à transferência se encontra no filme de líquido e o respectivo coeficiente é aproximadamente igual ao coeficiente global de transferência” (Ferreira, 2009); já para gases muito solúveis, será muito mais conveniente o uso do $K_G a$. (Katoh e Yoshida, 2009) Para compostos com um valor baixo de H_C , tal como compostos orgânicos semi-voláteis, ambas as resistências deverão ser consideradas. (Gootschalk *et al*, 2010)

Diversos parâmetros influenciam a transferência de massa entre duas fases, os quais podem ser classificados em parâmetros que afectam o gradiente de concentração entre ambas as fases, ou em parâmetros que afectam o coeficiente global de transferência de massa, existindo contudo alguns parâmetros que influenciam ambos. (Gootschalk *et al*, 2010) No que diz respeito aos que influenciam o coeficiente global de transferência de massa, podem considerar-se os parâmetros geométricos (diâmetro da coluna, tipo e desenho do difusor de gás, diâmetro dos orifícios, número de orifícios...), os parâmetros físicos (densidade, viscosidade, tensão superficial, pH, densidade e tamanho dos sólidos...) e os

parâmetros operacionais (velocidade superficial do gás, temperatura, pressão parcial do gás, concentração do sólido e do líquido...). (Lemoine *et al*, 2008)

1.1.3.1 Determinação do coeficiente de transferência de massa do lado do líquido – $k_L a$

Os métodos de determinação do coeficiente de transferência de massa podem ser agrupados de acordo com a variação da concentração do componente transferido ao longo do tempo (Gootschalk *et al*, 2010):

- métodos em estado não-estacionário
- métodos em estado estacionário

De um modo geral, quando o sistema se trata de água sem qualquer tipo de reacção química, os métodos para determinação de $k_L a$ mais simples e rápidos são os métodos em estado não-estacionário,. Na realidade, a aplicação de métodos em estádio estacionário é mais comum no estudo do coeficiente de transferência de massa sob condições processuais que envolvam reacções químicas ou actividade biológica, tal como no caso de sistemas de tratamento de águas residuais. (Gootschalk *et al*, 2010)

O método não-estacionário exige uma primeira fase de desoxigenação da fase fluida, através da injeção na mesma de uma corrente de azoto, até que a concentração de oxigénio seja próxima de zero (C_{L,O_2}^0). Uma vez atingida essa concentração, é então fornecido ar à fase líquida, até que a concentração de oxigénio dissolvido na mesma atinja o ponto de saturação (C_{L,O_2}^*). A concentração de oxigénio dissolvido na fase líquida é medida através de um sensor de medição de oxigénio dissolvido ao longo do tempo, e assim gravada no computador. (Mena, 2005) Esta variação de concentração ao longo do tempo pode ser descrita pela equação:

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = k_L a (C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2}) \quad (1.7)$$

Tendo em consideração que a fase líquida é homogénea e que C_{L,O_2}^0 corresponde à concentração de oxigénio dissolvido no instante $t = 0$, então é possível através da integração da equação anterior obter-se:

$$\ln(C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2}) = \ln(C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2}^0) - k_L a \cdot t \quad (1.8.)$$

Conhecendo os valores de C_{L,O_2}^* e de C_{L,O_2}^0 , o valor do coeficiente volumétrico de transferência de massa será obtido através da representação gráfica de $\ln(C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2})$ versus tempo, cujo declive é igual ao simétrico de $k_L a$. (Mena, 2005)

1.2 Colunas de Borbulhamento

Existe uma grande variedade de equipamentos para que gás e líquido sejam postos em contacto, sendo que nalguns destes, o contacto é conseguido através da dispersão do gás na fase líquida, sob a forma de bolhas, como é o caso das colunas de borbulhamento. (Duuta, 2007) De acordo com *Kato e Yoshida* (2009), este tipo de equipamento consiste numa estrutura cilíndrica relativamente alta que contém líquido, através do qual é injectado gás a partir da base da coluna, em direcção ao seu topo. As colunas de borbulhamento são de construção simples e não são formadas por partes móveis (Duuta, 2007) nem por qualquer tipo de agitador mecânico (Kato e Yoshida, 2009), o que faz com que este tipo de equipamento seja adequado a processos que envolvam sistemas de gás-líquido corrosivos. (Duuta, 2007) De um modo geral, uma coluna de borbulhamento consiste num tipo de reactor adaptável que pode ser construído a preços razoáveis e em grandes dimensões. A razão entre o comprimento e o seu diâmetro pode variar, sendo no entanto valores entre 3 e 10 os mais comuns para essa razão. (Jakobsen, 2008)

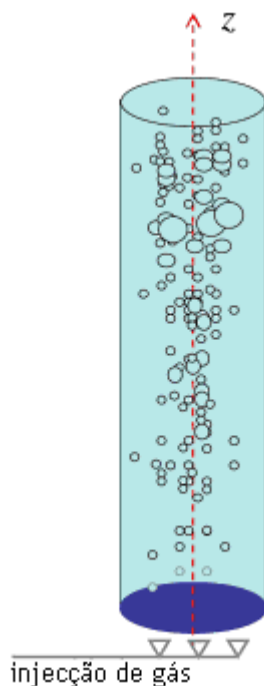


Figura 3 Esquema de uma coluna de borbulhamento simples (adaptado de Jakobsen (2008))

A coluna pode operar em modo *semibatch* se, o fluxo de gás é contínuo e o líquido está em estado estacionário (modo *batch*), ou operar em modo contínuo, no caso de ambas as fases se encontrarem em modo contínuo. (Benitez, 2002) Numa coluna de borbulhamento em modo contínuo, quer o movimento do líquido em co-corrente (sentido ascendente) quer em contra-

corrente (sentido descendente) é possível de executar. (Duuta, 2007) O caudal de líquido que passa ao longo da coluna é geralmente baixo, sendo por isso, a velocidade superficial do gás, u_G , o parâmetro mais importante. A gama normal de velocidade superficial de líquido e gás, fundamentada num reactor de área de secção transversal vazia, para processos a nível industrial, é entre 0-3 cm/s e 3-25 cm/s, respectivamente. (Jakobsen, 2008)

A alimentação de gás à coluna é realizada através de um dispersor de gás que pode ser apenas um *nozzle* simples ou um prato difusor com diversos orifícios. (Kato e Yoshida, 2009) Neste último caso, os orifícios do dispersor de gás, encontram-se dispostos sob a forma de anéis concêntricos. (Duuta, 2007) A força que é necessário vencer aquando da alimentação do gás, corresponde ao peso que a coluna de água estática exerce. (Kato e Yoshida, 2009) Ao se injectar o gás através do dispersor pela base da coluna, as bolhas formadas que ascendem, arrastam consigo uma quantidade de líquido superior à quantidade de líquido que é alimentada. As bolhas de maior dimensão juntamente com o líquido arrastado, tendem a percorrer o centro da coluna, no sentido ascendente. Com a continuação, o fluido deslocar-se-á no sentido inverso, mas neste caso, retornará próximo das paredes da coluna, arrastando as bolhas mais pequenas: forma-se assim um padrão circular de fluxo que tende a desvanecer após cerca de 30 segundos. (Furusaki *et al*, 2002)

O complexo comportamento hidrodinâmico das colunas de borbulhamento, encontra-se relacionado com as características das bolhas em subida, pelo que estas podem ser descritas em termos de velocidade de subida, forma e movimento. Estas características são influenciadas por propriedades como a viscosidade do líquido, a presença/ausência de partículas sólidas, bem como por propriedades associadas à interface da superfície da bolha (determinadas pela presença/ausência de surfactantes). (Furusaki *et al*, 2002) A Figura 4 mostra alguns tipos de bolhas possíveis de obter numa coluna de borbulhamento:

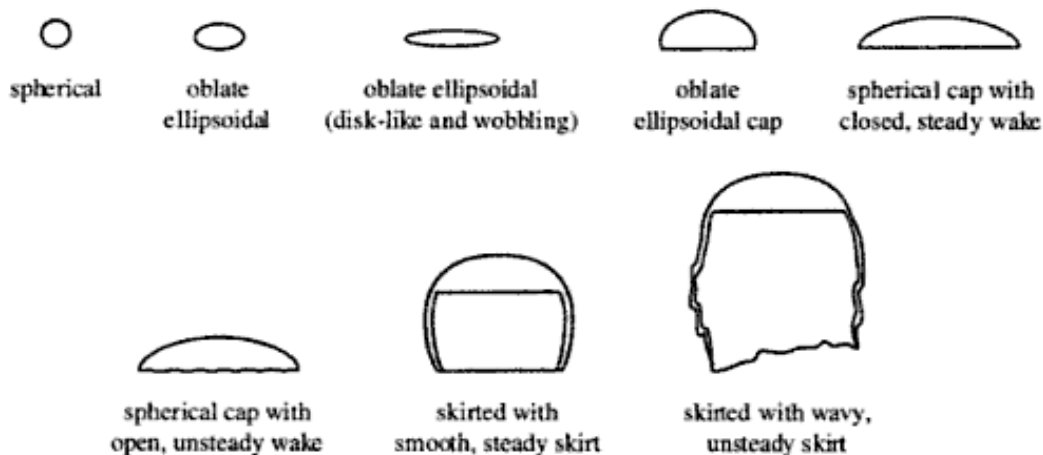


Figura 4 Representações de algumas formas de bolhas (Furusaki *et al*, 2002)

A velocidade de subida da bolha, constitui o parâmetro mais importante e crítico na caracterização do fenómeno de transporte e de hidrodinâmica das bolhas no líquido. Para bolhas pequenas a velocidade de subida depende largamente das propriedades do líquido como a tensão superficial e a viscosidade; contudo, no caso de bolhas maiores a velocidade de subida não é influenciada pelas propriedades do líquido. (Furusaki *et al*, 2002)

No caso da água ou de soluções aquosas, quando o escoamento de gás é reduzido, as bolhas são, na sua maioria, distribuídas uniformemente no líquido, a distancia entre elas é relativamente igual e reduzida, e as suas dimensões e velocidade de subida ao longo da coluna são uniformes. (Sommerfeld, 2004) Assim, para situações de escoamento baixo de gás, a coluna encontra-se a operar sob um regime de escoamento homogéneo, o qual ocorre essencialmente em equipamento de pequena dimensão e com velocidade superficial do gás abaixo dos 5 cm/s. À medida que a velocidade do gás injectado na coluna aumenta, este estado de homogeneidade altera-se, e o fenómeno de coalescência desenvolve-se, de tal modo que bolhas de maiores dimensões se formam e ascendem a velocidade maior do que as bolhas mais pequenas. O tipo de regime é, neste caso, o de escoamento heterogéneo, no qual as bolhas parecem mover-se ao longo do centro da coluna. Este movimento das bolhas “afastado da parede” foi observado por Serizawa e Kataoka e Tzeng *et al*. (Ranade, Janeiro 1997) Existe ainda um terceiro regime, que apenas se verifica para colunas de pequeno diâmetro (cerca de 20 cm ou menos) e a velocidades superficiais de gás acima dos 7 cm/s. Este regime caracteriza-se pela existência de bolhas grandes da zona heterogénea que são estabilizadas pela parede da coluna, e que se movimentam no sentido ascendente, sob a forma de pistão. As bolhas adquirem então uma forma alongada - *slugs* - e ocupam quase toda a secção transversal, continuando a crescer à medida que arrastam consigo outras pequenas bolhas ao longo da sua subida pela coluna. Este regime é então denominado escoamento *slug*. (Jakobsen, 2008)



Figura 5 Regimes de escoamento mais comuns em colunas de borbulhamento (adaptado de Decker, (1992))

Uma das mais importantes características das colunas de borbulhamento reside no facto de possuírem um coeficiente de transferência de calor muito elevado, o que assegura uma temperatura uniforme ao longo de toda a coluna, mesmo em condições operatórias que conduzam a reacções fortemente exo e endotérmicas. Este facto revela-se muito importante em reacções que ocorram na coluna, cuja selectividade dependa grandemente da temperatura a que decorrem. (Jakobsen, 2008) Um baixo nível de manutenção, a possibilidade de operação com sólidos, elevados valores de área interfacial efectiva e de coeficiente global de transferência de massa, constituem igualmente importantes vantagens das colunas de borbulhamento. (Furusaki *et al*, 2002)

A gama de aplicabilidade destas unidades processuais é vasta, passando a sua utilização pela indústria química, bioquímica e petroquímica bem como por processos industriais de absorção e tratamento de águas residuais. (Mena, 2005)

2 Estado da Arte

De entre os fenómenos de transferência de massa que um bioprocessamento acarreta, é a transferência de massa gás-líquido o que apresenta maior relevo. (Teixeira e Fonseca, 2007) Este contacto entre as fases líquida e gasosa é conseguido recorrendo ao uso de colunas de borbulhamento, um tipo de reactor que é utilizado na indústria química, em processos convencionais tais como oxidação e halogenação, mas que tem verificado um crescendo de aplicação em processos biotecnológicos. (Deckwer, 1992)

As colunas de borbulhamento são unidades processuais de extrema importância para a condução de reacções de fermentação aeróbia em grande escala, reacções nas quais, a transferência de massa gás-líquido se processa através da transferência de oxigénio sob a forma de bolhas, para o meio de cultura (microrganismos). (Sommerfeld, 2004) e (Teixeira e Fonseca, 2007) Nestes casos, o fornecimento de oxigénio é pois entendido como um problema-chave, bem como “um dos principais factores na selecção e desenho dos biorreactores.” (Teixeira e Fonseca, 2007)

O objectivo principal pretendido com o contacto gás-líquido reside numa tentativa de aumentar a área interfacial, entre ambas as fases, e é sobretudo determinado por parâmetros como gás *hold-up*, coalescência/ rebentamento das bolhas, e distribuição do tamanho destas. Por sua vez, estes parâmetros dependem essencialmente do tipo e localização do dispersor de gás e das propriedades físico-químicas da fase líquida e gasosa (Ranade, 2002), ou seja, estão dependentes do tipo de reactor e do meio. São portanto, factores que influenciam largamente a desempenho da coluna de borbulhamento e como tal deverão ser definidos, tanto quanto possível.

O dispersor de gás que alimenta a coluna de borbulhamento pode corresponder a um prato difusor com diversos orifícios dispostos de forma concêntrica ou então a um prato com único orifício - *nozzle*. (Kato e Yoshida, 2009) Akita e Yoshida (1974) realizaram estudos, nos quais foram utilizadas três colunas com altura de 250 cm e secções quadrangulares de 7,7 cm x 7,7 cm, 15 cm x 15 cm e 30 cm x 30 cm (segundo trabalhos anteriores conduzidos por Akita e Yoshida, 1973, uma coluna quadrangular concede a mesma desempenho que uma coluna cilíndrica, desde que o diâmetro desta seja igual ao lado do quadrado) e dispersores de gás perfurados (na coluna de 15 cm) bem como dispersores com um único orifício - *nozzle* (utilizados nas três colunas). Segundo estes estudos, para o sistema oxigénio-água, a baixas velocidades, as bolhas que se formaram através dos dispersores com um único orifício são relativamente maiores do que as bolhas formadas em pratos com múltiplos orifícios: o tamanho das bolhas obtidas nestes pratos, situou-se dentro do intervalo 1,7 a 7,2 mm, ao passo que em pratos com orifício único a dimensão máxima de bolhas obtida foi de 30 mm

(em condições de velocidade superficial de gás menor do que 100 m/h). (Akita e Yoshida, 1974) É ainda de salientar que neste estudo se verificou que para a coluna de 15 cm,, o tamanho médio das bolhas não foi afectado pelo diâmetro do *nozzle* (para esta coluna, três pratos com um único orifício foram testados, sendo que os diâmetros destes foram 0,1, 0,2 e 0,45 cm). De acordo com Akita e Yoshida (1974), este facto seria de esperar, na medida em que o tamanho das bolhas é controlado essencialmente pelo balanço entre o rebentamento das bolhas e a sua coalescência (à excepção da região mais próxima do prato difusor), o que por sua vez depende da velocidade superficial do gás, bem como das propriedades do líquido. Lau et al (Dezembro 2009) levaram a cabo a realização de estudos com o intuito de aferir acerca do efeito do distribuidor no gás *hold-up* para diferentes razões de H/D da coluna. Os dispersores de gás utilizados foram um distribuidor do tipo *nozzle* com um orifício ao centro de diâmetro igual a 5,5 mm, um prato perfurado com orifícios de diâmetro igual a 3 mm e que se encontravam a uma distância *pitch* triangular igual a 0,9 cm, e um terceiro dispersor, um prato poroso feito de níquel-crómio com uma espessura de 2 mm e diâmetro de poros igual a 0,6 mm. Lau et al (Dezembro 2009) verificaram que os valores obtidos para o gás *hold-up* não experimentaram grande variação para o prato perfurado e para o poroso. Contudo, o distribuidor do tipo *nozzle* foi o que conduziu a menores valores de gás *hold-up* para todas as razões de H/D e para as velocidades superficiais de gás estudadas. Ainda neste estudo conduzido por Lau et al (Dezembro 2009) foi notório que a diferença de valores de *hold-up* entre os três tipos de prato foi sendo atenuada à medida que a razão H/D é aumentada. Este resultado vai ao encontro do critério abordado por Wilkinson et al (1992), que postula que para razões de H/D superiores a 5, o efeito do distribuidor e do seu desenho, na dinâmica das bolhas produzidas, não necessita ser considerado, uma vez que essa dinâmica dependerá essencialmente das propriedades do gás e do líquido: para razões de H/D acima de 5, as interacções bolha-bolha predominam e tornam-se mais significativas favorecendo a coalescência e o rebentamento. (Lau et al, Dezembro 2009) Segundo Lau et al (Dezembro 2009) para uma razão H/D igual a 2, baixas velocidades superficiais de gás conduzem a valores de gás *hold-up* praticamente iguais para os três tipos de dispersores de gás estudados. No entanto, à medida que a velocidade é aumentada, a diferença de valores de *hold-up* é cada vez mais evidente: as bolhas formadas pelo prato perfurado e pelo poroso tornam-se cada vez mais regulares e pequenas, o que se traduz num aumento de gás *hold-up* e consequente promoção do fenómeno de transferência de massa, ao contrário do que sucede com o *nozzle*.

Investigações têm sido levadas a cabo para se aprofundar o conhecimento já existente acerca do fenómeno de coalescência das bolhas nas colunas de borbulhamento. É um facto

que os electrólitos reduzem consideravelmente a coalescência, o que pode ser justificável pelo efeito na estrutura da água por eles causada, e que se traduz numa redução na atracção hidrofóbica entre as bolhas. (Weissenborn e Pugh, 1995) Em estudos anteriores *Craig et al* (1993) verificaram que bases como o KOH se comportavam de modo semelhante aos sais comuns, relativamente à prevenção da coalescência, isto é, diminuíam o seu efeito. Contudo, *Weissenborn e Pugh* (1995) e ainda *Craig et al* (1993), partilharam de resultados contrários àqueles, quanto ao efeito causado na coalescência por ácidos minerais como HCl e H₂SO₄: estes surtiam um reduzido ou até mesmo nenhum efeito no fenómeno de coalescência, mesmo para concentrações superiores a 0,5 M. (Figura 6)

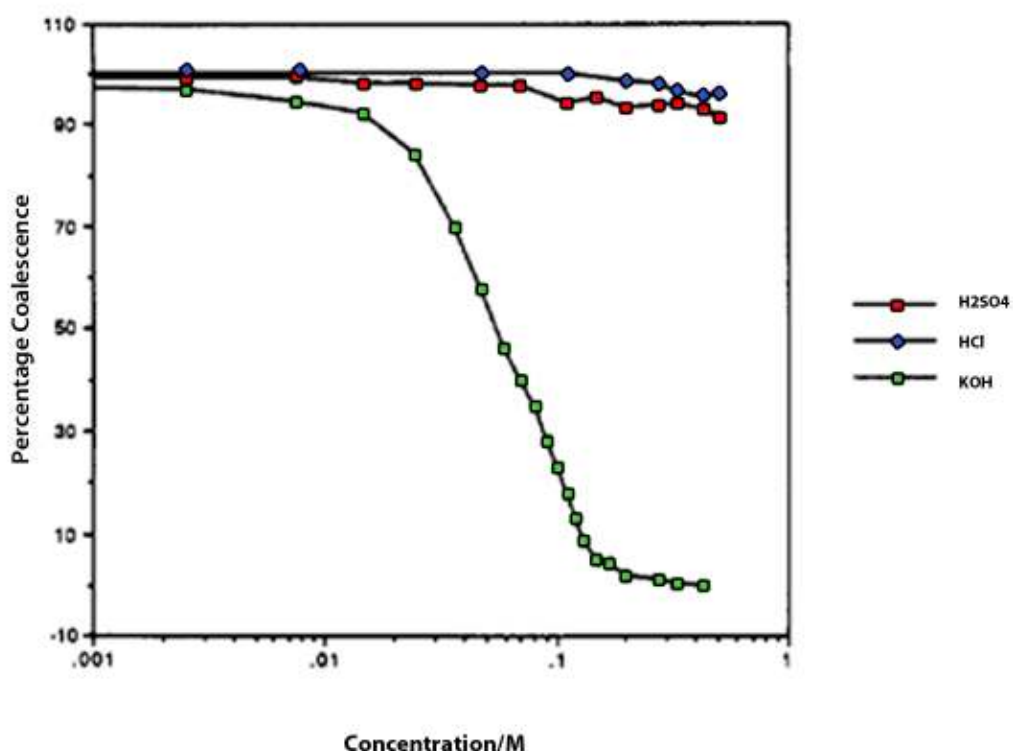


Figura 6 Efeito de ácidos e bases comuns no fenómeno de coalescência (adaptado de *Craig et al* (1993))

Como se pode verificar pela representação gráfica acima, a presença de KOH promove uma diminuição de 50% de coalescência para uma concentração de aproximadamente 0,053M, ao passo que, H₂SO₄ ou HCl praticamente não alteram a percentagem de coalescência.

No caso dos sistemas trifásicos, a presença de sólidos pode também afectar o valor de $k_L a$. A concentração de sólidos assume geralmente valores entre 1% e 5%. (Deckwer, 1992)

Freitas e Teixeira (2001) conduziram ensaios num reactor air-lift de capacidade igual a 60 litros, testando sistemas gás-líquido-sólido, nos quais água e uma solução aquosa de etanol (concentração igual a 10 g/L) constituíam a fase líquida, e partículas de alginato de cálcio

com densidades diferentes, a fase sólida. Com os ensaios realizados, Freitas e Teixeira (2001) concluiu que para os sistemas em questão, independentemente da fase líquida e da densidade dos sólidos, o valor de $k_L a$ diminuiu com o aumento da carga de sólidos na suspensão, sobretudo para velocidades superficiais de gás acima dos 0,075 m/s. De acordo com o mesmo estudo, a diminuição em causa poderá ter relação com o aumento da coalescência provocado pelo aumento da quantidade de sólidos presentes na suspensão, e consequente diminuição de a . Para velocidades inferiores a 0,075 m/s, uma vez que a quantidade de gás injectada é tão reduzida, Freitas e Teixeira (2001) verificou que o efeito de coalescência não sofre praticamente influência por parte da carga de sólidos.

Num sistema oxigénio-água-PVC (1,07 %V/V, 2,32 %V/V e 3,60 %V/V) Ferreira (2009) verificou que também o $k_L a$ sofre um decréscimo com o aumento da carga de sólidos, o que, constatou poder estar relacionado com o caminho preferencial que as bolhas tendem a percorrer em sistemas com alta densidade de sólidos. Isto é, as partículas sólidas em suspensão constituem obstáculos ao movimento das bolhas, aumentando as colisões entre estas e por consequência, as suas dimensões. Segundo Verlaan e Tramper, a diminuição de $k_L a$ pouco se deve à influência de k_L (Freitas e Teixeira, 2001) ao passo que estudos conduzidos por (Mena, 2005), para um sistema de ar-água-alginato de cálcio (5-10% (V/V)), o parâmetro $k_L a$ experimenta um decréscimo no seu valor, devido à influencia negativa da área interfacial, mas também pela influência negativa exercida por k_L .

3 Descrição Técnica

3.1 Descrição do equipamento experimental

A realização dos ensaios de transferência de massa referenciados no presente trabalho, exigiu uma instalação experimental semelhante àa que se encontra apresentada na

Figura 7.

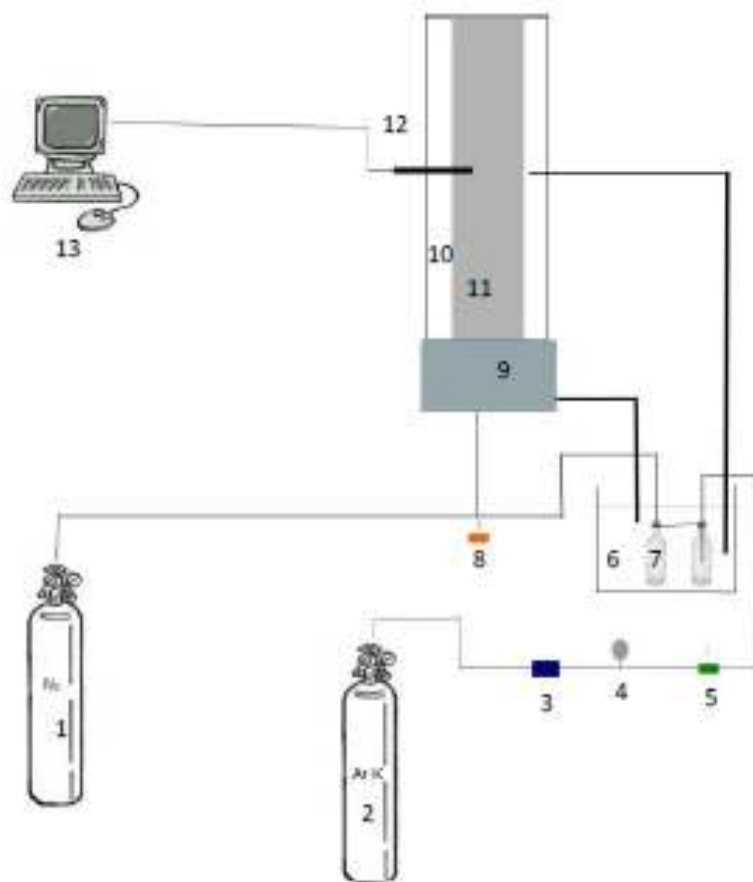


Figura 7 Esquema da instalação experimental (Pereira, 2010)

Legenda:

1. Tanque de armazenamento de azoto
2. Tanque de armazenamento de ar K
3. Medidor de caudal
4. Manómetro
5. Válvula de agulha
6. Banho de termoestatização
7. Lavadores de gases
8. Válvula de três vias
9. Câmara de gás
10. Coluna
11. Camisa de termoestatização
12. Sensor de oxigénio
13. Computador

Da instalação experimental apresentada, o elemento principal corresponde à coluna de borbulhamento, uma vez que é nesta que ocorre o fenómeno de transferência de massa. A coluna, de forma cilíndrica, é revestida por uma camisa rectangular, na qual existe recirculação de água a partir de um banho que se encontra à temperatura a que os ensaios devem decorrer. Deste modo, a temperatura do líquido no interior da coluna de borbulhamento, é controlada ao longo do trabalho experimental.

O gás, que provém de uma câmara igualmente termostaticada devido ao movimento ascendente da água recirculada pela camisa, é injectado na base da coluna através de um difusor que permite a formação de bolhas gasosas que se irão dispersar ao longo da fase líquida.

Algumas características da coluna de borbulhamento são referenciadas na Tabela 1:

Tabela 1 Características da coluna de borbulhamento

	Diâmetro interno (cm)	Altura (cm)	Diâmetro do orifício (cm)
Coluna cilíndrica	14	120	-
Camisa	18	120	-
Difusor de gás	-	-	0,05
Câmara de gás	14	10	-

Os gases utilizados nos ensaios (ar K e azoto) encontram-se armazenados em reservatórios, e antes de darem entrada na coluna, passam por dois lavadores de gases, mergulhados no banho termostatizado referido. Um dos lavadores (com capacidade igual a 500 ml) serve para assegurar que a temperatura do gás é a mesma da fase líquida, aquando da sua entrada na coluna. Com o segundo lavador (com aproximadamente 200 ml de água destilada) pretende garantir-se que não ocorre contra-difusão entre a fase gasosa e a fase líquida (saturação em vapor de água), isto é, garante-se que a transferência de massa ocorre apenas do gás para o líquido.

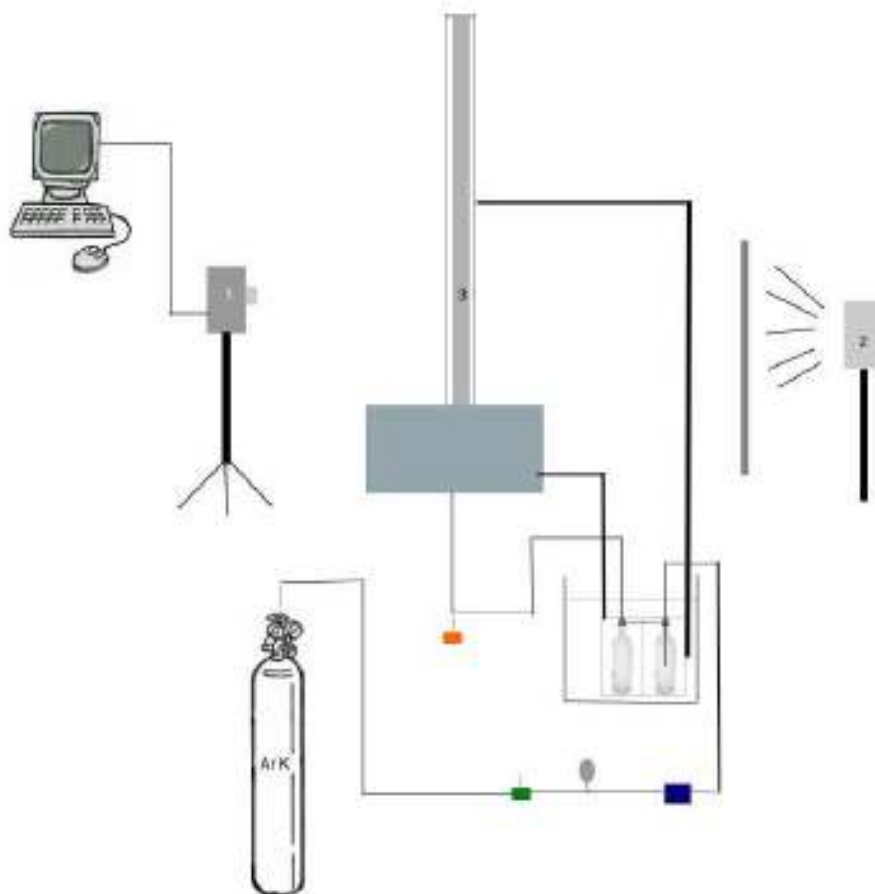
Os ensaios são realizados a diferentes valores de caudal de ar K , e como tal é necessário regular a entrada do ar na coluna através de uma válvula de agulha, sendo o seu valor lido num medidor de caudal. Quanto às pressões de operação dos gases, o ar K encontra-se a aproximadamente 1 bar, pressão esta que era controlada através de um manómetro. Já o azoto (com função exclusiva de desoxigenar a coluna de água para que o início de cada ensaio correspondesse a uma concentração praticamente nula de oxigénio) deve encontrar-se a uma pressão relativa de aproximadamente 0,6 bar. A entrada de ar k ou de azoto na base da coluna é conseguida através de uma válvula de três vias.

A concentração de oxigénio dissolvido na fase líquida, é medida através do sensor *CellOx 325, WTW*, sendo que os valores eram posteriormente registados pelo computador pelo programa de aquisição de dados, o *MultiLab*, com intervalos de registo de 2 segundos.

Nos ensaios com sólidos foram utilizadas partículas de PVC ($\rho=1,35 \text{ g/cm}^3$), com diâmetros diferentes: $d_{p1} = 0,725 \text{ mm}$ e $d_{p2} = 0,513 \text{ mm}$.

3.1.1 Descrição do Equipamento Experimental para os ensaios de Análise de Imagem

A determinação da área interfacial, a , foi possível através da técnica de Análise de Imagem. O esquema da instalação experimental utilizada para tal, encontra-se esquematizada na Figura 8:



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

Figura 8 Instalação experimental para a Técnica de Análise de Imagem (Pereira, 2010)

Quer a instalação quer o procedimento não diferem muito relativamente aos utilizados nos ensaios para determinação de $k_L a$. Apenas a coluna de borbulhamento utilizada, possuía outras dimensões, as quais se encontram tabeladas:

Tabela 2 Dimensões da coluna utilizada nos ensaios de Análise de Imagem

	Largura (cm)	Altura (cm)	Comprimento (cm)
Coluna rectangular	2	120	14
Camisa	4	120	18

A coluna é cheia com água destilada até uma altura equivalente à da capacidade de 10 litros da coluna utilizada para determinação de $k_L a$ (aproximadamente 64 cm de altura). Os caudais de gás utilizados nesta última coluna são convertidos, para caudais equivalentes na coluna da Análise de Imagem. Nestes ensaios, foi analisado o sistema gás-líquido, em condições de pH ácido e de pH básico.

As imagens são obtidas através de uma câmara de alta velocidade, sendo a aquisição feita através do software *Fastec ImagingTM*. O software *Visilog* e a ferramenta estatística Análise Factorial Discriminante permitem o tratamento das imagens obtidas.

À medida que o borbulhamento decorre, um conjunto de imagens é então capturado através da câmara, para cada uma das velocidades superficiais de gás estudadas, conjunto esse que é posteriormente tratado automaticamente, tal como descrito:

- 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.
- 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 série 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.

3.2 Descrição do trabalho experimental

Os ensaios de transferência de massa foram estudados considerando-se dois tipos de sistemas: sistema bifásico, no qual o gás correspondia ao ar K e o líquido à água destilada ou uma solução aquosa, e sistema trifásico onde a fase sólida correspondia às esferas de PVC, e o ar K e a água destilada constituíam igualmente a fase gasosa e líquida do sistema. A temperatura da coluna era mantida a um valor constante de 25°C, e o seu modo de operação era do tipo *semi-batch*, isto é, a fase gasosa foi introduzida em modo contínuo, mas as fases sólida e líquida, em modo *batch*.

Todas as experiências tiveram início com a desoxigenação da fase líquida, até que o sensor detectasse um valor de concentração de oxigénio de 0,04 mg/L, uma vez que se

assumiria que com este valor, a fase líquida encontrar-se-ia praticamente desoxigenada. Assim que o sensor indicasse uma concentração de oxigénio igual a 0,04 mg/L, a posição da válvula de três vias poderia então ser modificada de modo a permitir a passagem de ar K na coluna, até que fosse atingido o ponto de saturação da fase líquida. Através do programa de aquisição de dados *MultiLab* conseguiu-se uma representação gráfica que relaciona a concentração de oxigénio dissolvido na fase líquida, com o tempo, desde o ponto em que a concentração na fase líquida era de 0,04 mg/L até que a saturação fosse alcançada. Um exemplo dos gráficos obtidos por este sistema de aquisição de dados, encontra-se na Figura 9:

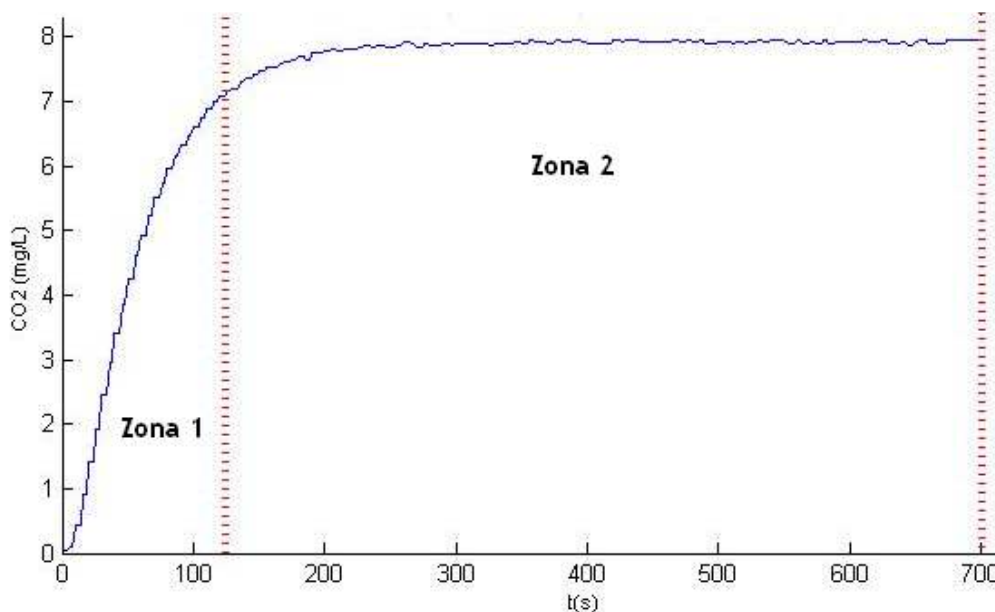


Figura 9 Evolução da concentração de O_2 ao longo da coluna em função do tempo

Como é possível verificar, a *Zona 1* do gráfico corresponde a um crescimento rápido da concentração de oxigénio na fase líquida, devido à intensa transferência de massa que ocorre neste intervalo de tempo, ao passo que na *Zona 2* é notória a aproximação do ponto de saturação da fase líquida, zona essa onde a transferência de massa sofre um decréscimo até se anular e a concentração de oxigénio dissolvido acaba por ser constante.

É de salientar que nos ensaios realizados em sistema trifásico, antes da adição das partículas de PVC à coluna, foi necessário promover-se a passagem destas no ultra-sons, no sentido de as molhar de forma uniforme e assim as desaglomerar, de forma a se obter uma dispersão mais eficiente das mesmas ao longo da coluna.

Relativamente aos ensaios com variação de pH, o valor deste foi inicialmente medido para água destilada sem contaminação de ácidos/ bases. Após a adição à água destilada, do ácido ou da base (consoante o valor de pH pretendido), aguardava-se cerca de 10 minutos até

à homogeneização da água da coluna com o “contaminante” adicionado, e só então se dava início ao ensaio. No final de todos os ensaios, uma amostra de água da coluna era recolhida para medição do pH.

Quer para o sistema contaminado com ácido/ base, quer para o sistema trifásico, a experiência decorria tal como já anteriormente foi descrito, com a injeção alternada de azoto e ar K , na coluna.

3.2.1 Procedimento de cálculo para determinação da massa de sólidos

Nos ensaios em sistema trifásico, foram preparadas soluções com diferentes concentrações volúmicas de partículas de PVC. A determinação da massa necessária à preparação de cada uma das soluções foi realizada com base nos cálculos que se seguem, sendo que se irá tomar como exemplo, a preparação de uma solução com 1% V/V de PVC:

$$V_{partículas} = 0,01V_{total} \quad (3.1)$$

$$V_{total} = V_{H_2O} + V_p \quad (3.2)$$

$$V_p = 0,01(V_{H_2O} + V_p) \quad (3.3)$$

$$V_p = 0,01(10 \times 10^3 + V_p) \Leftrightarrow V_p = 101,01 \text{ cm}^3 \quad (3.4)$$

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_p} \Leftrightarrow m_p = 1,35 \times 101,01 = 135 \text{ g} \quad (3.5)$$

3.2.2 Procedimento de cálculo para determinação da quantidade de ácido para atingir um dado valor de pH ácido

Uma vez que ambos os ácidos utilizados se encontravam disponíveis em laboratório em concentrações elevadas, verificou-se a necessidade de se preparar soluções aquosas de cada um dos ácidos com uma concentração aproximadamente igual a 1M.

Tome-se como exemplo a preparação de uma solução de HCl 1M a partir de uma solução a 37% ($\rho = 1,119 \text{ Kg/L}$; $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g/mol}$)

$$C_{HCl} = \frac{37 \text{ g}}{100 \text{ g solução}} \Leftrightarrow C_{HCl} = \frac{37/36,5 \text{ g/mol}}{100 \text{ g} / 1,19 \times 10^3 \text{ g/L}} = 12,06 \text{ mol/L} \quad (3.6)$$

Para preparação de um volume de solução ácida igual a 250 ml vem que:

$$250 \text{ ml} \times 1 \text{ M} = V_{HCl} \times 12,06 \Leftrightarrow V_{HCl} = 20 \text{ ml} \quad (3.7)$$

$$n = C \times V \Leftrightarrow n = 20 \times 12,06 = 241,12 \text{ mol} \quad (3.8)$$

$$C = \frac{241,12}{250} \Leftrightarrow C = 0,965 \cong 1 \text{ M} \quad (3.9)$$

Sabendo que o pH inicial da água destilada é de 6,22 (que corresponde a uma concentração de H^+ igual a $10^{-6,22}$), e que se pretende reduzi-lo para um valor de 4 (concentração de H^+ igual a 10^{-4}), é possível determinar o volume da nova solução de ácido clorídrico a adicionar à água na coluna, através do seguinte balanço de massa (B.M.) ao sistema:

$$\underbrace{10 \times 10^{-4}}_{n_{final}} - \underbrace{10 \times 10^{-6,22}}_{n_{inicial}} = V_{HCl} \times 12,06 \text{ M} \Leftrightarrow V_{HCl} = 1,03 \times 10^{-3} \cong 1,1 \text{ ml} \quad (3.10)$$

Do mesmo modo se procedeu para o ácido ortofosfórico existente no laboratório a 85% ($\rho = 1,685 \times 10^3 \text{ g/L}$ e $M=98 \text{ g/mol}$)

3.2.3 Procedimento de cálculo para determinação da quantidade de base para atingir um dado valor de pH básico

Uma vez que o hidróxido de potássio ($M=56,105 \text{ g/mol}$) se apresenta sob a forma sólida, foi necessário preparar uma solução aquosa ($V=250 \text{ ml}$), cuja concentração fosse aproximadamente 1 M. Para isso, procedeu-se à seguinte forma de cálculo:

$$C = \frac{n}{V} \Leftrightarrow n = 0,250 \text{ mol} \quad (3.11)$$

A massa necessária para preparar a solução de 250 ml é dada pela equação que se segue:

$$n = 0,250 \text{ mol} \times 56,105 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 14,03 \text{ g} \quad (3.12)$$

Por determinação com o medidor de pH, verificou-se que o pH inicial da água destilada era de 6,23 o que corresponde a uma concentração de iões OH^- igual a $10^{-7,77}$; uma vez que se pretende um valor final de $\text{pH}=10$ é necessário aumentar a concentração de iões OH^- para o valor de 10^{-4} . Tomando isto em consideração, o volume da solução de KOH 1 M a ser adicionado será dado por:

$$\underbrace{10 \times 10^{-4}}_{n_{\text{final}}} - \underbrace{10 \times 10^{-7,77}}_{n_{\text{inicial}}} = V_{\text{KOH}} \times 1 \text{ M} \Leftrightarrow V_{\text{KOH}} = 1 \times 10^{-3} \cong 1 \text{ ml} \quad (3.13)$$

3.3 Determinação de $k_L a$ a partir dos dados experimentais

A equação que expressa o balanço mássico de oxigénio na fase líquida (Equação 1.7) quando integrada (em condições nas quais se considera a fase líquida homogénea e C_{L,O_2}^* a concentração de oxigénio dissolvido no instante $t = 0$) conduz à equação 1.8, que relembrando é dada por:

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

Sendo que o primeiro valor registado pelo sensor corresponde ao valor de C_{L,O_2}^0 , e C_{L,O_2}^* à média dos 10 últimos pontos igualmente registados pelo sensor no decurso do ensaio, é possível determinar-se o valor do coeficiente volumétrico de transferência de massa, a partir da zona de crescimento linear da representação gráfica de $\ln(C_{L,O_2}^* - C_{L,O_2})$ versus tempo. De facto, o valor de $k_L a$ corresponde ao simétrico do declive da zona linear dessa mesma representação gráfica. (Mena, 2005)

Mas como determinar com precisão qual a zona linear a considerar? É necessário recorrer-se a um método estatístico denominado *Teste F*, já que este determina o número de

pontos óptimos (n_p) que serão adequados à regressão linear dos pontos experimentais obtidos.

O *Teste F* tem início com o estudo de um intervalo de pontos no sentido de se determinar os parâmetros da regressão linear c e b (da equação $y = cx + b$) bem como o parâmetro F^* definido pela equação que se segue:

$$F^* = \frac{1}{n_p - 1} \sqrt{\frac{\sum (y_{est} - y)^2}{\sum y^2}} \quad (3.14)$$

onde y é o valor experimental e y_{est} é o valor estimado com base nos parâmetros c e b previamente determinados. É adicionado um incremento em n_p a cada nova iteração, e deste modo novos valores dos parâmetros c e b são recalculados, (um valor de c e b por cada nova iteração). As iterações prosseguem até que o valor do parâmetro F^* atinja um mínimo.

A aplicação do Teste F consistiu nos seguintes passos:

- Localização de um intervalo de pontos na zona de crescimento linear;
- Fixação de um ponto intermédio do intervalo seleccionado;
- Partindo desse ponto intermédio, dá-se início ao Teste F, percorrendo os pontos à direita e à esquerda desse ponto.

Este processo iterativo tem como fim a determinação de dois declives e intervalos óptimos (parte direita e esquerda da zona de crescimento linear), sendo que o valor final de $k_L a$ corresponde à média ponderada de ambos os declives:

$$k_L a = \left| \frac{n_{p1} m_1 + n_{p2} m_2}{n_{p1} + n_{p2}} \right| \quad (3.15)$$

Importa referir que os resultados experimentais de $k_L a$ são reproduzíveis com um erro relativo médio de 5%.

3.4 Determinação do gás *hold-up* a partir de Análise Visual e de a a partir de dados obtidos por Análise de Imagem

Na coluna utilizada para os ensaios de Análise de Imagem foi colocada uma escala milimétrica que permitisse a medição do gás *hold-up*, e_G . Quando a velocidade superficial do gás era igual a zero, a altura do líquido encontrava-se estável a uma altura inicial (h_0) de 64 cm (para a solução de Ácido Clorídrico) e a uma altura de 63,5 cm (para a solução de Hidróxido de Potássio), alturas correspondentes à altura de 10 L de água na coluna utilizada

na determinação de $k_L a$. Após a abertura do gás à velocidade pretendida, media-se a nova altura a que o líquido se encontrava (h). O gás *hold-up* era então calculado a partir da equação que se segue:

$$e_G(\%) = \frac{h-h_0}{h} \times 100 \quad (3.16)$$

Tal como descrito na secção 3.1.1., um conjunto de imagens foi captado para as várias velocidades superficiais de gás, as quais foram posteriormente tratadas automaticamente através do software *VisilogTM*. Com este tratamento, foi obtida uma série de parâmetros: a área projectada, S , a partir da qual se pode calcular o diâmetro equivalente médio, em número, área ou volume (d_{eq}); a distribuição do diâmetro de *Feret*, com o qual se obtêm o diâmetro de *Feret* máximo ($F_{máx}$) bem como o mínimo (F_{min}), e ainda o alongamento ($F_{máx} / F_{min}$).

Com estes parâmetros foi possível determinar o valor da área interfacial a partir da correlação proposta por Shah *et al.* (Mena 2005):

$$a = \frac{6e_G}{d_b} \quad (3.17)$$

na qual d_b se refere ao diâmetro da bolha.

4 Discussão de Resultados

O primeiro sistema a ser estudado foi o sistema bifásico gás-líquido, no qual a fase gasosa era o ar K e a fase líquida, água destilada. Neste sistema foram realizados ensaios que permitissem avaliar a influência de parâmetros como o volume de líquido na coluna, funcionamento da coluna com caudais de gás abaixo dos 0,7 cm/s, e ainda a influência de pH's ácidos e básicos, no processo de transferência de massa gás-líquido. Os valores de coeficiente de transferência de massa obtidos experimentalmente foram posteriormente comparados com correlações apresentadas em literatura.

4.1 Influência do volume de líquido na coluna

Este parâmetro foi avaliado através da realização de ensaios com três volumes distintos de água na coluna: 5, 10 e 15 L. Os resultados experimentais obtidos e tratados encontram-se representados graficamente na Figura 10 juntamente com os dados obtidos a partir da correlação descrita pela Equação 4.1 (Ferreira et al, 2010):

$$k_L a = 5,18 \sqrt{\frac{D_L}{\pi}} \sqrt{\frac{u_G g}{\mu_L}} 651 u_G^{0,87} \mu^{*-0,24} \quad (4.1)$$

na qual D_L se refere à difusividade do gás no líquido, μ_L à viscosidade da fase líquida e μ^* à viscosidade efectiva da mistura partícula-fluido calculada com base na expressão desenvolvida por *Einstein* (que relaciona a viscosidade efectiva com a concentração volumétrica - f - das partículas):

$$\frac{\mu^*}{\mu_L} = 1 + 2,5f \quad (4.2)$$

Contudo, e porque o sistema é bifásico, f será igual a zero e o factor μ^* será igual ao μ_L .

Como se pode verificar pela Figura 10, há uma ligeira diminuição de $k_L a$ para volumes mais elevados de água.

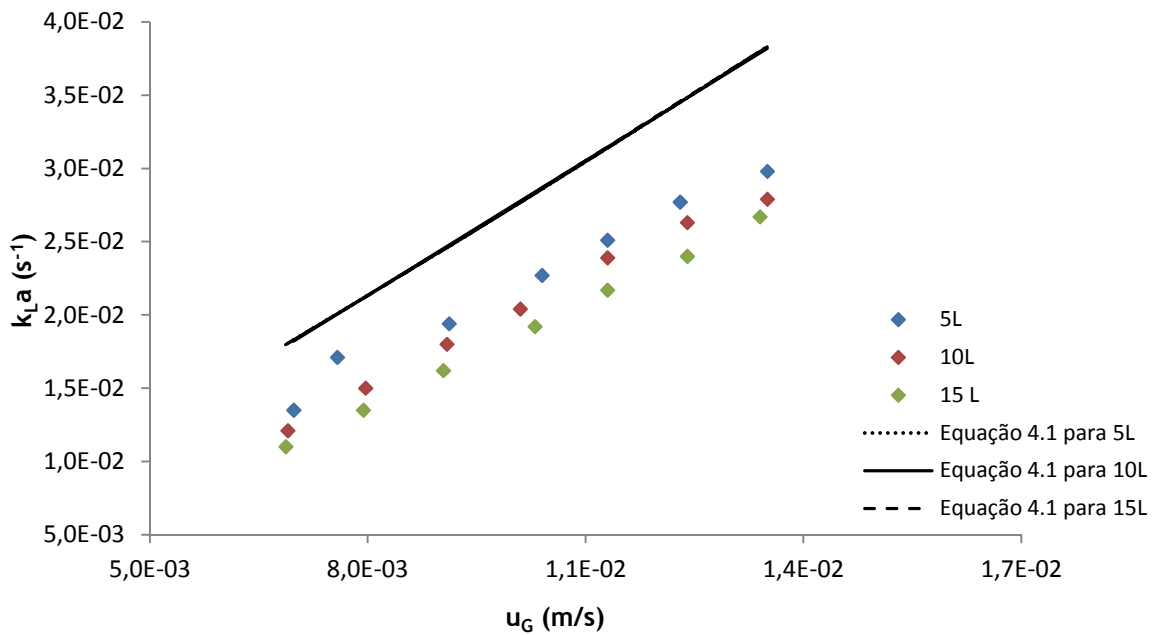


Figura 10 Variação de $k_L a$ com a velocidade superficial do gás entre 0,69 cm/s e 1,4 cm/s para volumes de líquido diferentes

O afastamento que se observa entre os resultados obtidos experimentalmente e os obtidos através da correlação representada pela Equação 4.1 é justificável, na medida em que a correlação foi desenvolvida com base num difusor de gás cujos orifícios tinham um diâmetro igual a 0,3 mm. Uma vez que os orifícios do difusor de gás utilizado no presente trabalho, apresentam um diâmetro maior igual a 0,5 mm, o tamanho das bolhas de ar formadas serão maiores. Consequentemente, o valor de a , diminui, o que se traduz numa diminuição do valor de $k_L a$, como se pode verificar pela representação dos pontos experimentais, abaixo da representação dos pontos teóricos.

4.2 Influência das baixas velocidades superficiais de gás

O efeito que baixas velocidades superficiais de gás exerceriam no sistema e consequentemente no fenómeno de transferência de massa foi avaliado na gama de 0,2 a 0,69 cm/s. O procedimento dos ensaios foi exactamente o mesmo do dos ensaios referidos na secção anterior, sendo que a única diferença residiu, portanto, na gama de velocidades usadas. Os resultados obtidos e tratados estão representados na Figura 11, bem como uma comparação destes com os resultados obtidos para caudais entre 0,69 a 1,4 cm/s (Figura 12):

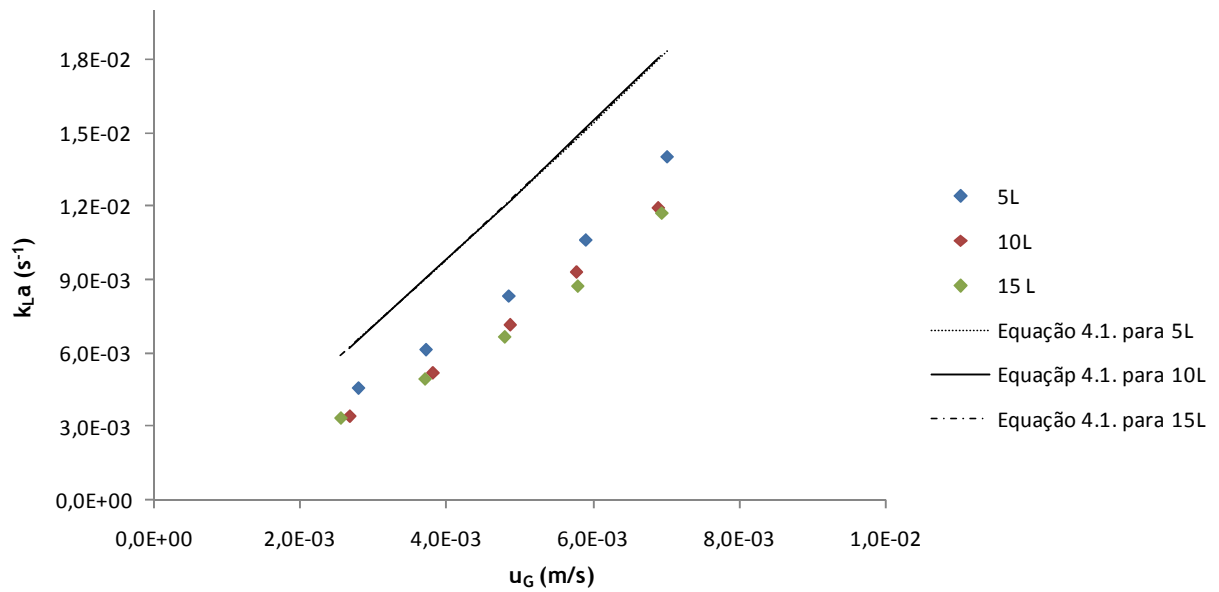


Figura 11 Variação de k_{La} com velocidade superficial de gás entre 0,2 cm/s e 0,69 cm/s para diferentes volumes de líquido

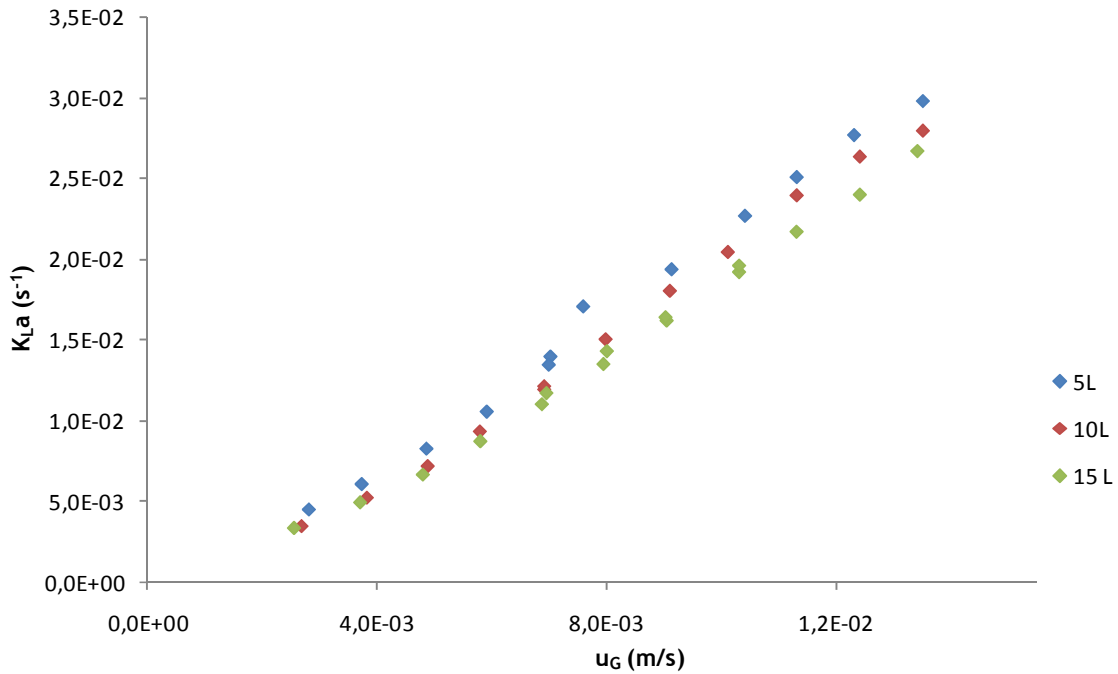


Figura 12 Variação de k_{La} com a velocidade superficial de gás entre os 0,69 cm/s - 1,4 cm/s para diferentes volumes de líquido

Para a gama de velocidades inferiores a 0,69 cm/s a transferência de massa diminui para volumes de água maiores, ainda que essa diminuição seja ligeira.

Por comparação com os resultados obtidos para as velocidades acima dos 0,69 cm/s, para qualquer um dos três volumes estudados, existe uma redução no coeficiente de transferência de massa, quando o sistema opera a baixas velocidades. Na realidade, verificou-se que para caudais baixos, a distribuição do gás pelo dispersor não é uniforme, ou seja, as bolhas não emergem a partir de todos os orifícios:

Tabela 3 Variação do número médio de orifícios em funcionamento no dispersor com a velocidade superficial do gás

Velocidade (cm/s)	Número médio de orifícios do dispersor
0,26	8
0,37	10
0,48	13
0,58	18
0,69	23

De facto, a diminuição do caudal de gás e consequentemente, do número de orifícios por onde o mesmo passa, conduziu a um desvio relativamente à homogeneidade do fluxo (sobretudo na zona mais próxima do dispersor), e desta forma o efeito de dispersão de gás aproxima-se à dispersão produzida por um único *nozzle*. Isto significa portanto que para baixas velocidades de gás, este é disperso como se o prato perfurado se tratasse de um difusor com um único orifício. Segundo (Deckwer, 1992), este tipo de injectores não é tão eficiente como os pratos perfurados, uma vez que, quer o gás *hold-up* quer a área interfacial são relativamente mais baixos, facto este, que também (Akita e Yoshida, 1974) constatou, ao verificar que o tamanho médio das bolhas era superior às obtidas através de pratos com orifícios múltiplos. Isto traduz-se portanto numa diminuição do coeficiente de transferência de massa.

É de salientar que também neste caso, os valores experimentalmente obtidos se apresentam inferiores aos obtidos pela correlação da Equação 4.1, sendo que a justificação para tal facto é a mesma apresentada na secção 4.1.

4.3 Avaliação do efeito do pH no sistema gás-líquido

A promoção da acidez da água destilada foi efectuada recorrendo ao ácido clorídrico e ao ácido ortofosfórico, ácidos estes utilizados no controlo de pH em biorreactores.

4.3.1 Ácido clorídrico

Nos ensaios realizados com ácido clorídrico, os valores de pH estudados foram 3,13; 3,52; 3,72; 4,4; 6,22 (pH da água destilada pura) e 6,66 (este valor de pH foi obtido utilizando água destilada com um pH de 7,2). Os dados obtidos são em seguida apresentados.

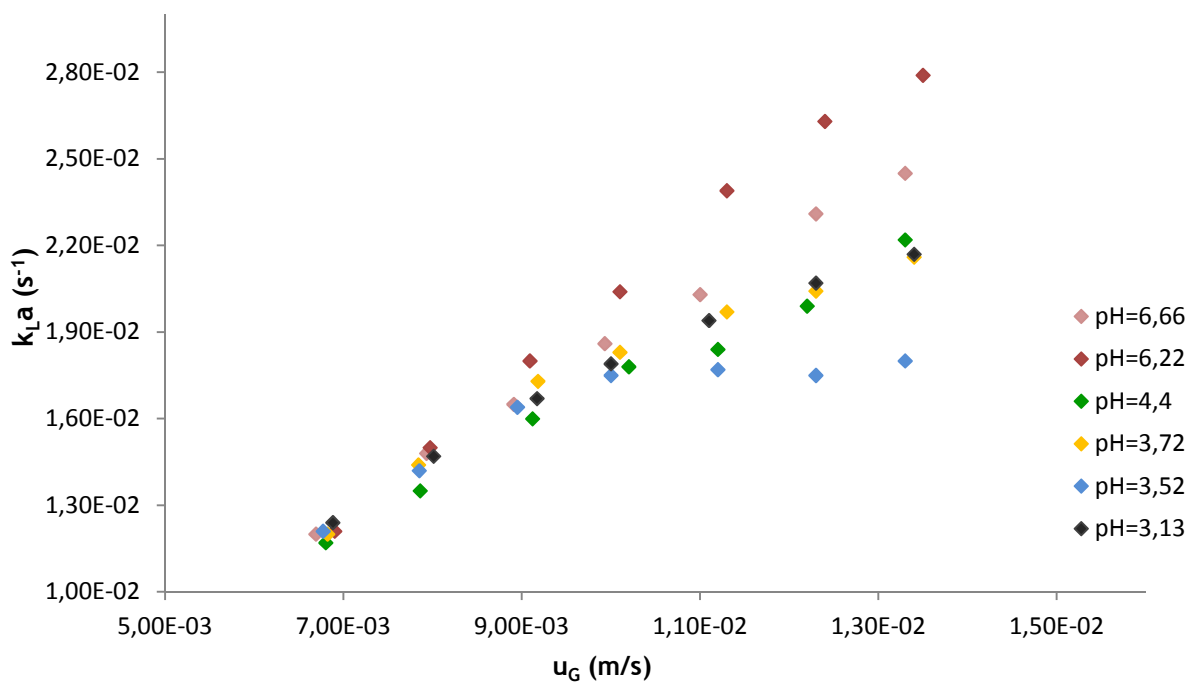


Figura 13 Variação de k_{La} com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada e para o sistema contaminado com HCl

De acordo com a Figura 13 o comportamento do sistema para velocidades superficiais de gás até aproximadamente 0,9 cm/s, é relativamente semelhante para todos os valores de pH. A partir desta velocidade, o comportamento difere bastante para os diversos valores de pH, sendo de realçar o efeito observado a pH igual a 3,52: a partir de aproximadamente 1 cm/s a velocidade superficial de gás não exerce influência na transferência de massa.

A diferença comportamental relativa entre os vários valores de pH, parece demonstrar que não existe um comportamento padrão de evolução de k_{La} capaz de ser descrito pelo aumento

da acidez do sistema. Para valores maiores de velocidade, constata-se que há uma diminuição do $k_L a$, o que se supõe, com base nos estudos de *Weissenborn e Pugh* (1995) e *Craig et al* (1993), que este efeito poderá estar relacionado com o favorecimento da coalescência causada por um aumento da velocidade superficial do gás. Segundo estes estudos, os ácidos minerais tinham um efeito reduzido, ou mesmo nulo, na atenuação da coalescência. Esta hipótese será abordada de forma mais aprofundada na secção 4.3.5, no sentido de verificar a sua adequabilidade para este estudo.

Por observação da Figura 14, é possível verificar que a partir de aproximadamente 0,8 cm/s existe, para cada valor de pH, zonas óptimas de operação:

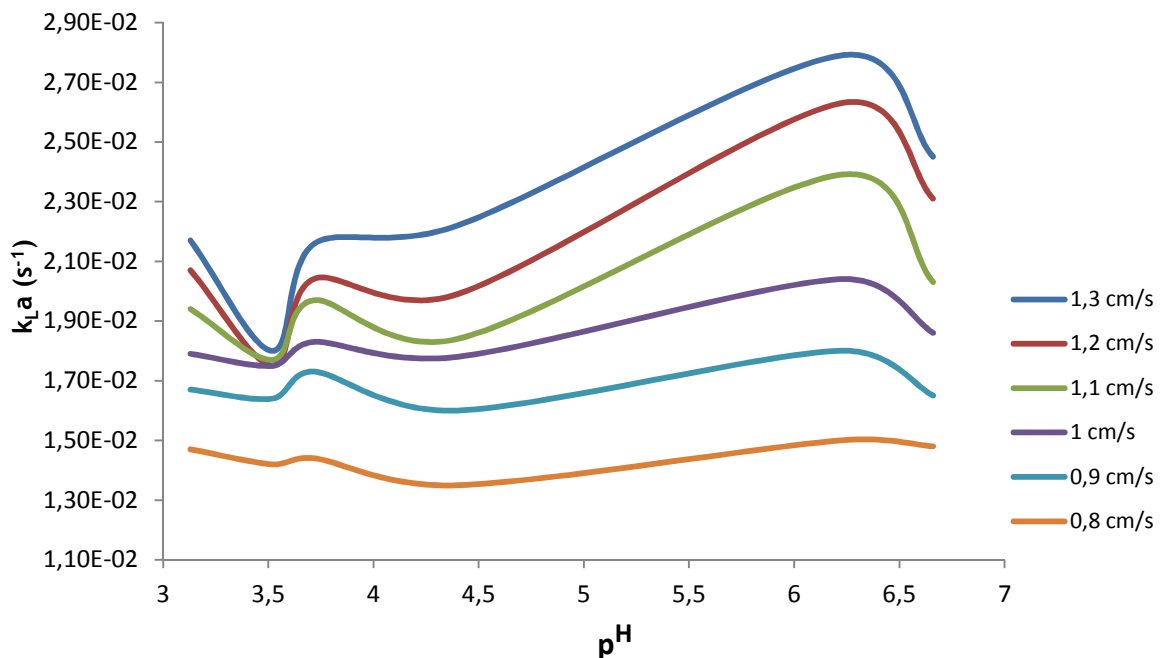


Figura 14 Variação de $k_L a$ com o pH para diferentes velocidades superficiais de gás para o sistema contaminado com HCl

É notória a existência de uma zona não óptima entre os valores de pH 3 e 4, a qual se acentua com o aumento da velocidade. A partir de pH=4 verifica-se uma tendência para o aumento do valor de $k_L a$, atingindo-se um valor máximo para um pH de aproximadamente 6,22 (é de notar que este valor corresponde à água destilada).

4.3.2 Ácido ortofosfórico

Nos ensaios realizados com ácido ortofosfórico, os valores de pH estudados foram 3,09; 3,91; 5 e 6,22 (valor que corresponde à água destilada, isto é, sem adição de ácido). Os dados obtidos são em seguida apresentados na

Figura 15:

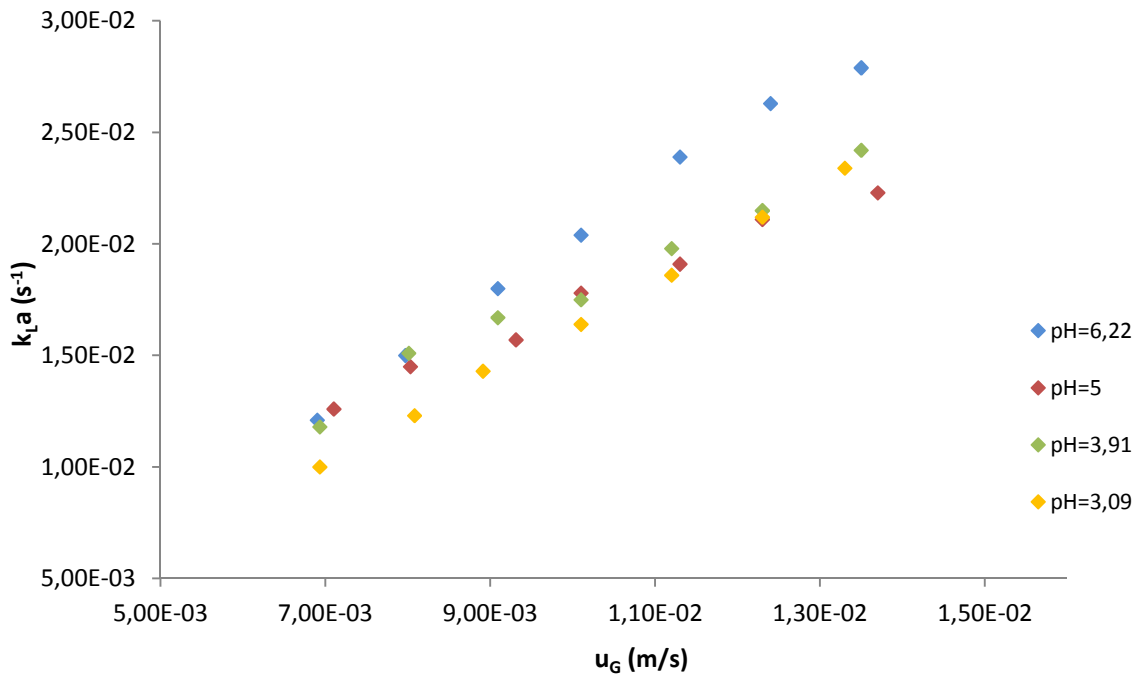


Figura 15 Variação de $k_L a$ com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada e para o sistema contaminado com ácido ortofosfórico

Tal como no caso anterior existem alguns pontos de inflexão nas curvas para os valores de pH analisados, de onde se conclui que para este ácido existem também valores óptimos de pH, os quais podem ser constatados na Figura 16.

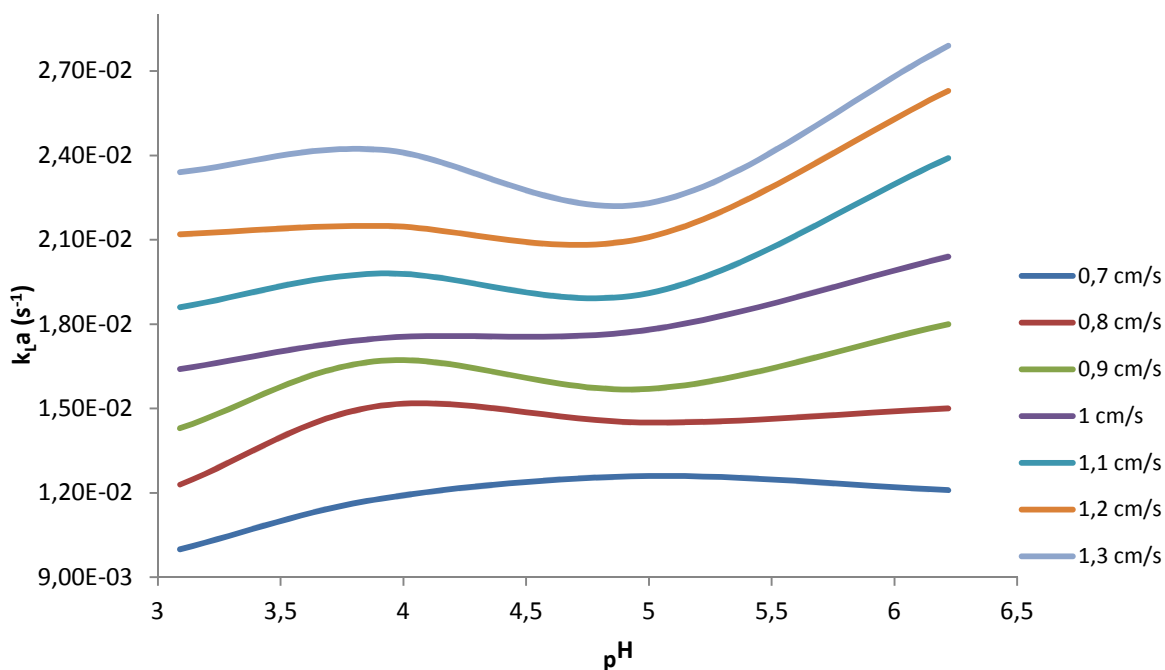


Figura 16 Variação de k_La com o pH para o sistema com água destilada e para o sistema contaminado com ácido ortofosfórico

Para este ácido verifica-se que a zona não ótima de operação corresponde sobretudo ao intervalo de pH 4 e 6. É de notar que existe, em geral, um aumento gradual de k_La a partir de um pH aproximadamente igual a 5,5. Contudo, constata-se que para a velocidade mais baixa (0,7 cm/s), a zona não ótima de pH referida anteriormente, corresponde precisamente à zona de maior eficácia para a transferência de massa.

4.3.3 Ácido clorídrico versus ácido ortofosfórico

Após a análise do comportamento dos dois ácidos separadamente, é feita aqui uma comparação entre ambos, para valores de pH próximos, no sentido de verificar qual deles poderá oferecer menor resistência à transferência de massa no sistema gás-líquido.

Através da Figura 17 verifica-se que para um pH próximo de 3, a velocidades entre sensivelmente 0,75 cm/s e 1,1 cm/s, o ácido clorídrico revela-se mais eficaz na promoção da transferência de massa, sendo que o ácido ortofosfórico exerce maior influência sobre esta, uma vez que k_La diminui mais acentuadamente. Para velocidades superiores a 1,25 cm/s o contrário parece verificar-se.

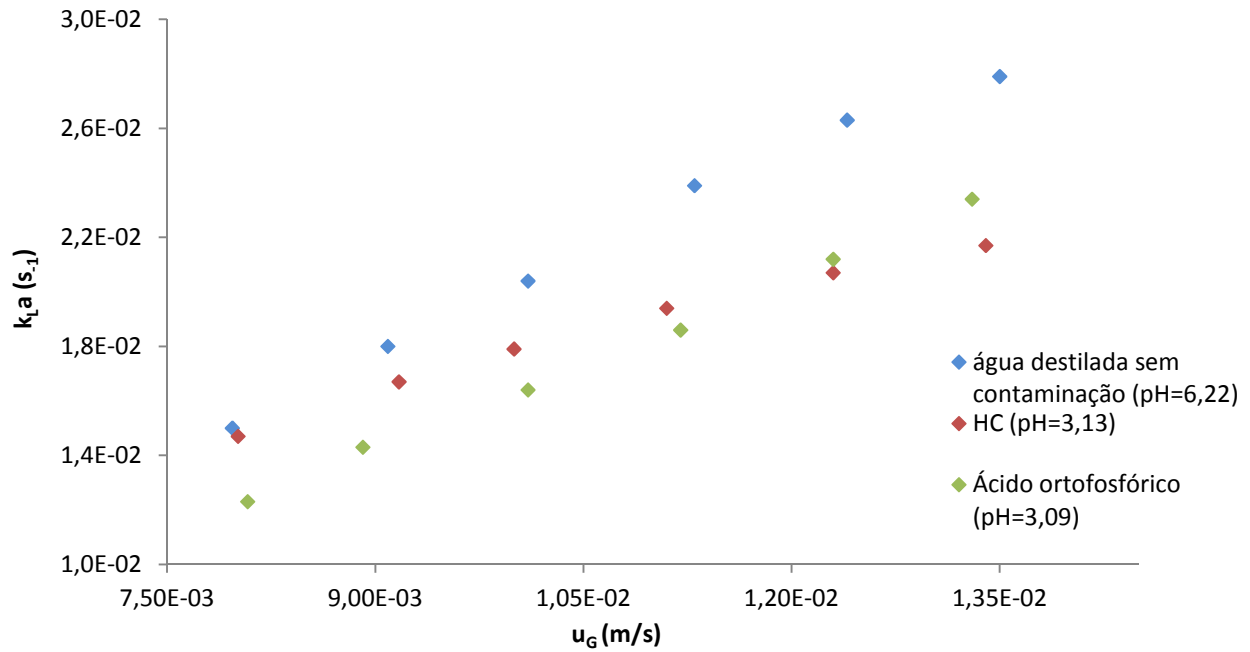


Figura 17 Variação de k_La com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada, para o sistema contaminado com ácido clorídrico (pH=3,13) e para o sistema contaminado com ácido ortofosfórico (pH=3,09)

No entanto, para pH próximo de 4 o comportamento anterior não se verifica. Segundo a Figura 18 ambos os ácidos actuam de igual forma no intervalo de velocidades superficiais de gás estudado.

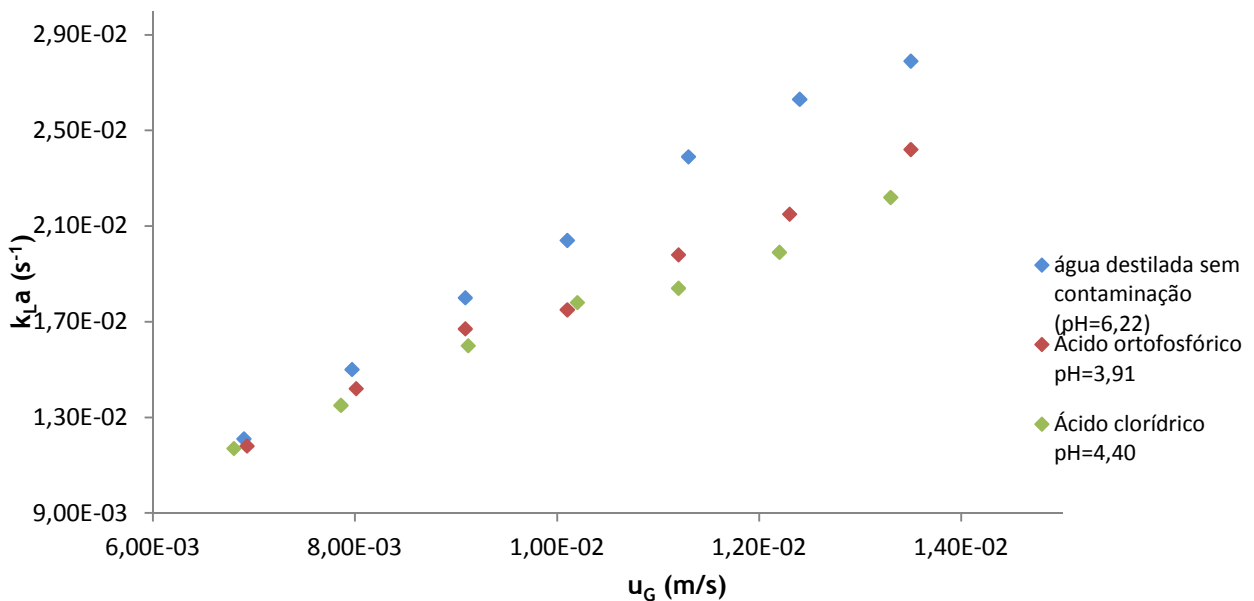


Figura 18 Variação de k_La com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada, para o sistema contaminado com ácido ortofosfórico (pH=3,91) e para o sistema contaminado com ácido clorídrico (pH=4,40)

Conclui-se assim que à medida que o pH diminuiu (aumento da concentração de ácido) os íões provenientes da dissociação do ácido parecem exercer um determinado peso na transferência de massa.

4.3.4 Hidróxido de potássio

Pela análise da Figura 19 verifica-se que no sistema contaminado com KOH o coeficiente de transferência de massa diminuiu em relação ao sistema sem contaminação. Um comportamento contrário era esperado com base no trabalho de Craig *et al* (1993). Segundo os autores um aumento da basicidade traduz-se num maior balanço entre coalescência e rebentamento, e conseqüentemente num tamanho de bolhas mais reduzido, o que por sua vez conduz a uma maior área interfacial e a um maior coeficiente de transferência de massa. No entanto, o efeito do KOH no k_L deverá ser tido também em consideração, pelo que, na secção 4.3.5 será realizada uma abordagem ao estudo da área interfacial neste tipo de sistemas no sentido de se estudar os coeficientes individuais de $k_L a$.

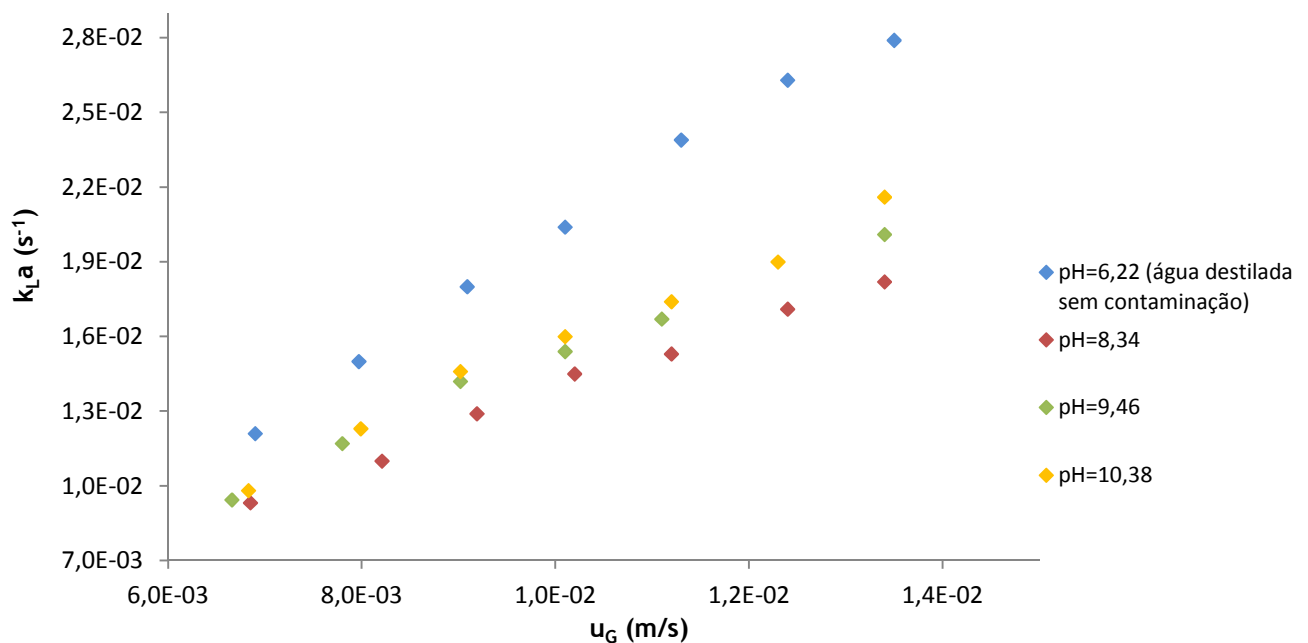


Figura 19 Variação de $k_L a$ com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada, e para o sistema contaminado com KOH

4.3.5 Influência de k_L e de a no $k_L a$

Quando a água se encontra contaminada com HCl ou com KOH, o sistema desenvolve uma maior resistência à transferência de massa, relativamente à água destilada sem

contaminação, sendo o KOH o que exerce uma influência maior na transferência de massa, quando a velocidades baixas; para velocidades acima de 1,1 cm/s o HCl assume um papel preponderante. (Figura 20)

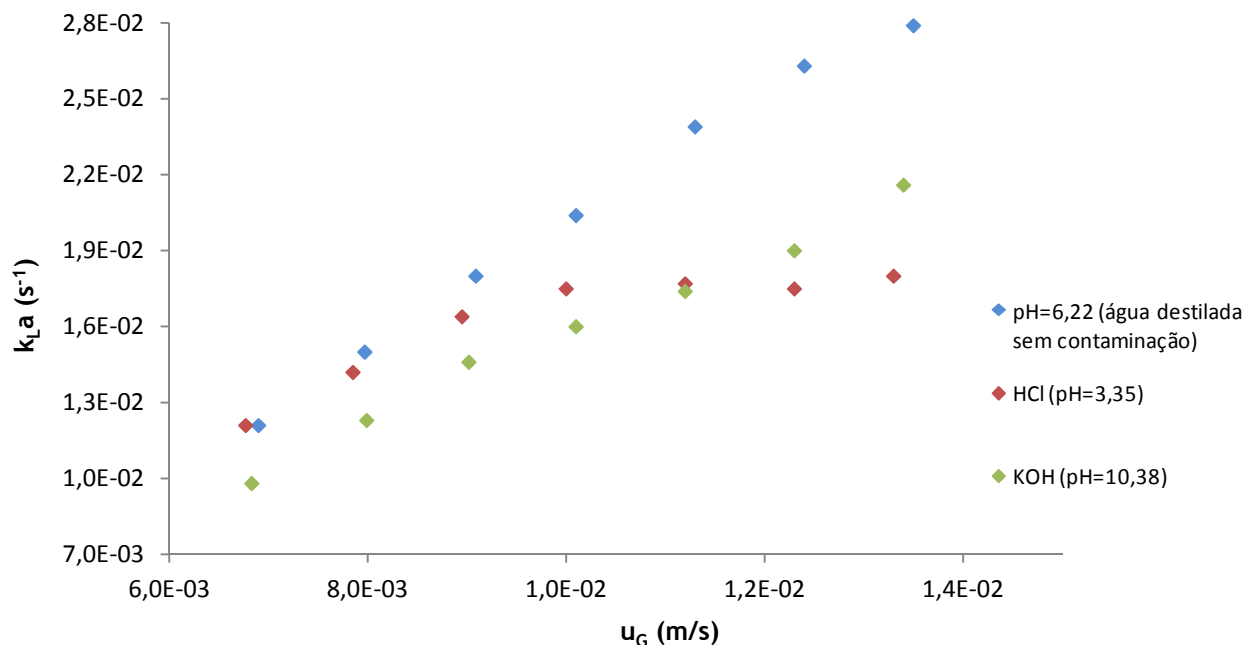


Figura 20 Variação de $k_L a$ com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada (pH=6,22), para o sistema contaminado com HCl (pH=3,35) e contaminado com KOH (pH=10,38)

Revela-se assim, de uma enorme importância determinar qual dos parâmetros k_L ou a , exerce maior peso na variação de $k_L a$. Desta forma a Análise de Imagem constitui uma importante ferramenta de trabalho, uma vez que permite aferir parâmetros característicos da bolha, sendo assim possível determinar a área interfacial (imagens obtidas com esta técnica encontram-se apresentadas no Anexo I). Neste sentido, foram realizados ensaios para duas amostras de água destilada contaminada: uma com HCl a pH=3,35 e outra com KOH a um pH=10,20.

Segundo a Figura 21 verifica-se que há um aumento do tamanho das bolhas com o aumento da velocidade superficial do gás em todos os sistemas, sendo que os sistemas contaminados apresentam diâmetros de bolhas inferiores.

Por observação da Figura 22 verifica-se que o gás *hold-up* é superior para os sistemas contaminados com KOH e HCl, e que essa superioridade se acentua com o aumento da velocidade.

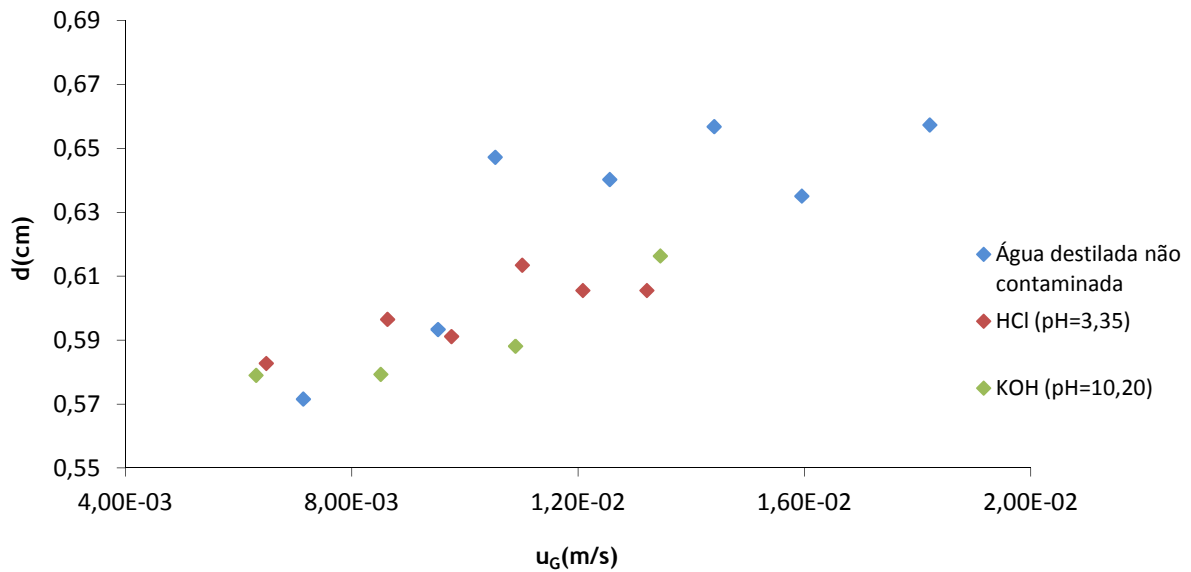


Figura 21 Variação do diâmetro das bolhas com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada não contaminada, para o sistema contaminado com HCl (pH=3,35) e contaminado com KOH (pH=10,20)

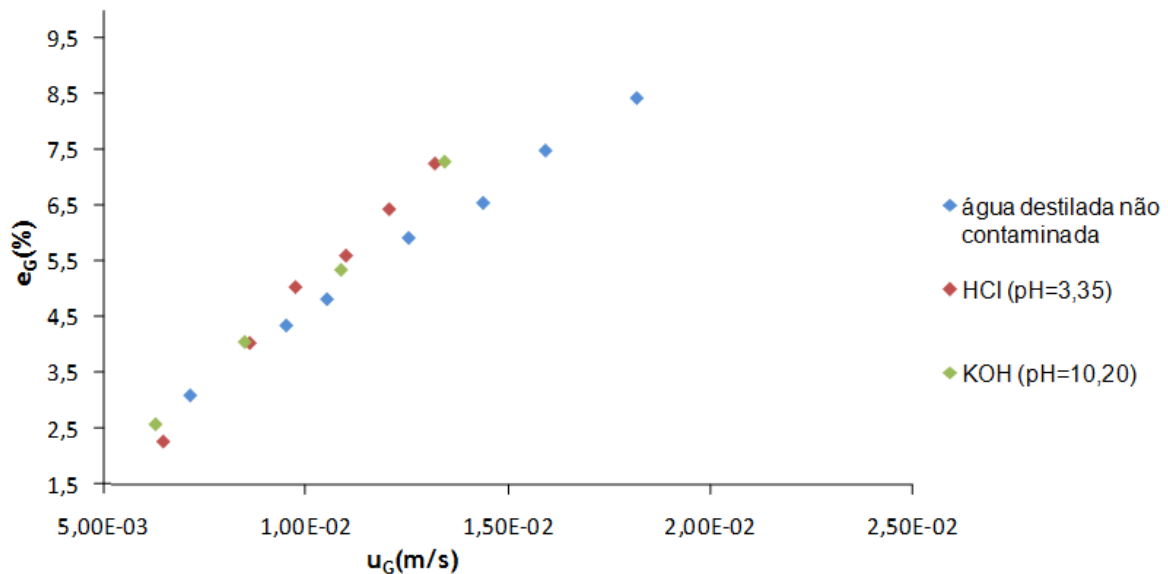


Figura 22 Variação de gás hold-up com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada não contaminada, para o sistema contaminado com HCl (pH=3,35) e contaminado com KOH (pH=10,20)

Recorrendo aos dados anteriores, foi assim possível determinar a área interfacial nos diferentes sistemas. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 23:

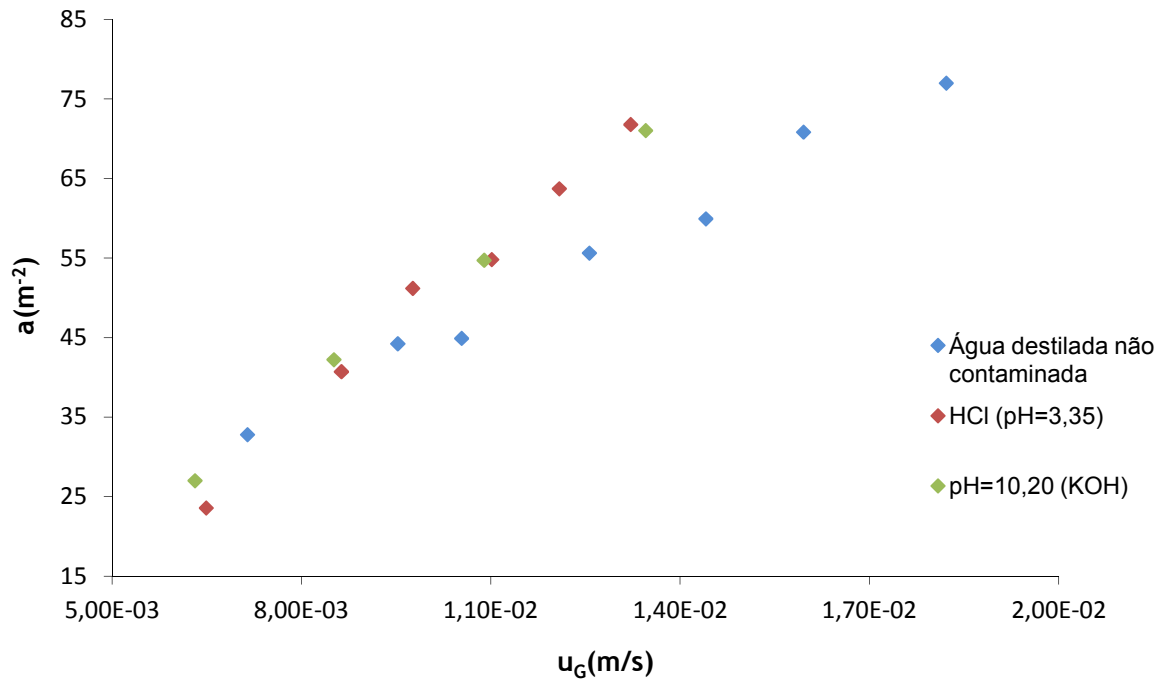


Figura 23 Variação de a com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada não contaminada, para o sistema contaminado com HCl (pH=3,35) e contaminado com KOH (pH=10,20)

Sabe-se que o aumento da área interfacial é função (entre outros) de dois factores: diminuição da coalescência das bolhas e/ou aumento do número de bolhas de pequeno diâmetro. Porém, é necessário referir que neste caso, não foi possível determinar qual destes factores conduziu ao aumento de a , pois apesar de ter sido possível determinar por Análise de Imagem o diâmetro das bolhas, o estudo da coalescência deveria ter sido feito ao longo de toda a coluna; esse estudo foi, no entanto, limitado a uma secção da coluna localizada a 44 cm acima do dispersor de gás (altura correspondente a cerca de 3 vezes o diâmetro do prato).

De acordo com a Figura 23, o aumento da área interfacial é promovido pela presença quer de HCl quer de KOH. Assim, seria de esperar que para águas contaminadas com estes reagentes, o comportamento de ambos face ao $k_L a$, fosse idêntico. Ou seja, a presença de KOH ou de HCl deveria promover o fenómeno de transferência de massa no sistema, o que não se verifica (Figura 20). Este ponto remete para o estudo do k_L obtido em cada um dos ensaios. Para isso foram usados os valores a e de $k_L a$ obtidos nos diferentes sistemas.

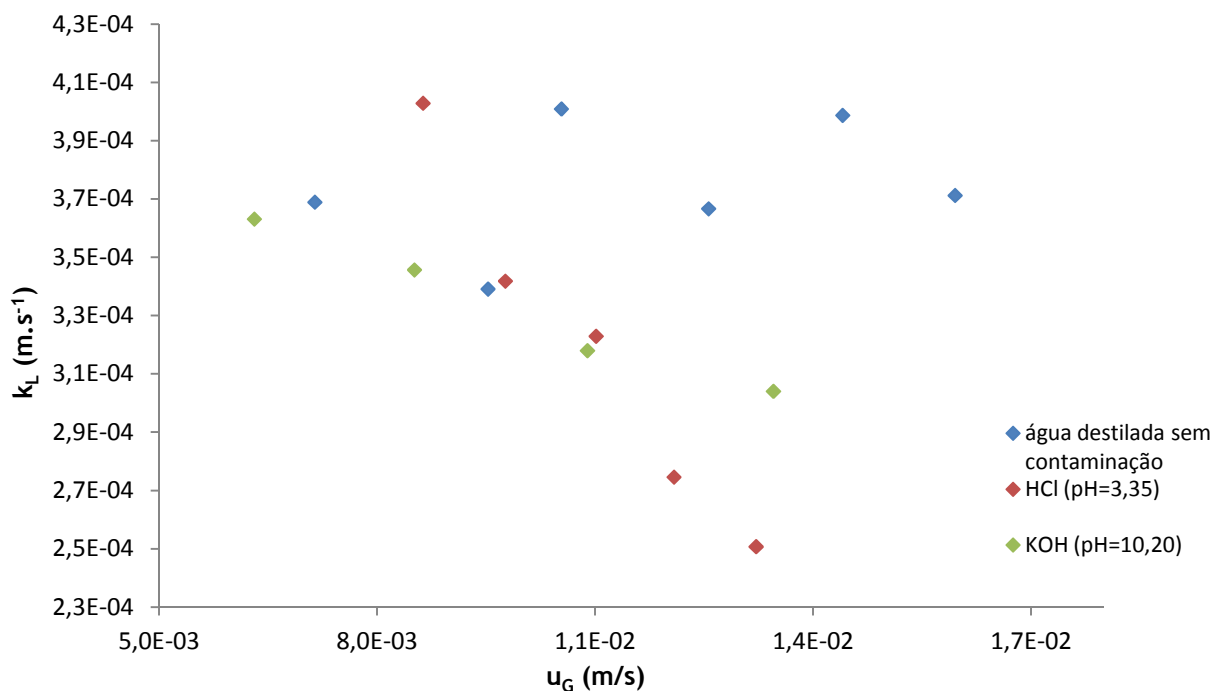


Figura 24 Variação de k_L com a velocidade superficial de gás para o sistema com água destilada não contaminada, para o sistema contaminado com HCl (pH=3,35) e contaminado com KOH (pH=10,20)

Os resultados da Figura 24 evidenciam que o k_L assume valores idênticos para os três sistemas em estudo e a velocidades inferiores a 0,9 cm/s. No entanto, para velocidades superiores, os valores do k_L divergem. Para o caso da água contaminada com HCl e KOH, o valor de k_L assume valores cada vez menores à medida que a velocidade aumenta, sendo HCl o sistema que apresenta um decréscimo de k_L mais acentuado, sobretudo para as velocidades mais elevadas.

Posto isto, e recordando que (de acordo com os resultados anteriormente obtidos):

- o valor de $k_L a$ é menor para sistemas contaminados com HCl e KOH
- a área interfacial, a , é maior para os sistemas contaminados com HCl e KOH
- o k_L é superior para a água destilada não contaminada.

é então possível constatar que nos sistemas contaminados com HCl e KOH os valores de $k_L a$ devem-se ao efeito predominante de k_L no fenómeno da transferência de massa: a forte diminuição de k_L sobrepõe-se ao aumento de a , correspondendo assim a uma diminuição do coeficiente de transferência de massa $k_L a$.

4.4 Avaliação do sistema gás-líquido-sólido

O estudo do sistema trifásico, cuja fase sólida corresponde às partículas de PVC, teve por objectivo avaliar essencialmente a influência da carga dessas partículas bem como o diâmetro das mesmas, no processo de transferência de massa. Os ensaios foram realizados dentro da gama de velocidades 0,69 a 1,4 cm/s, e com um volume de água de 10 L. Os resultados obtidos foram tratados e comparados com os resultados estimados através da Equação 4.2 (Ferreira et al, 2010):

$$k_L a = 5,18 \sqrt{\frac{D_L}{\pi}} \sqrt{\frac{u_G g}{\mu_L}} 651 u_G^{0,87} \mu^{*-0,24} (1 - d_p)^{0,035} (1 - \varepsilon_s)^{9,65} \quad (4.2)$$

na qual d_p se refere ao diâmetro da partícula, e ε_s à concentração volumétrica.

4.4.1 Influência da carga de partículas sólidas

Segundo a Figura 25, a presença da fase sólida no sistema dificulta a transferência de massa, e esta dificuldade agrava-se com o aumento da carga de sólidos. Segundo Ferreira *et al* (2010), a diminuição de $k_L a$ observada para maiores concentrações de sólidos, dever-se-á ao aumento do número de colisões entre as bolhas, o que se traduz num crescendo da coalescência, e conseqüentemente a uma diminuição da área interfacial.

A Equação 4.2 parece descrever bem a tendência do efeito dos sólidos no $k_L a$, no entanto, dado que neste estudo o diâmetro dos orifícios do distribuidor de gás era maior (0,5mm) que o utilizado por Ferreira *et al* (2010) (0,3 mm) era esperado que houvesse uma diminuição de a , justificando assim, as diferenças observadas.

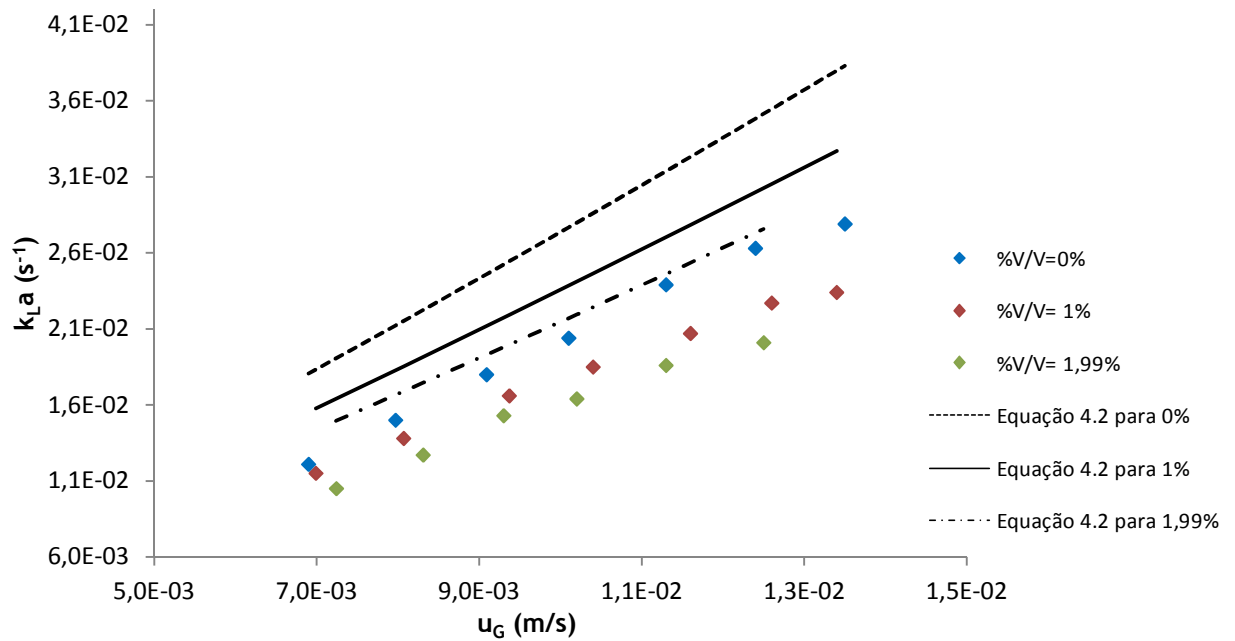


Figura 25 Variação de $k_L a$ com a velocidade superficial de gás para os ensaios com concentrações diferentes de partículas PVC (diâmetro igual a 0,725 mm)

4.4.2 Influência do diâmetro das partículas sólidas

Por observação da correlação representada pela Equação 4.2 verifica-se que o termo associado ao diâmetro da partícula tem um peso bastante menor do que o termo associado ao da fracção de sólidos. Esta evidência foi verificada no presente trabalho (Figura 26).

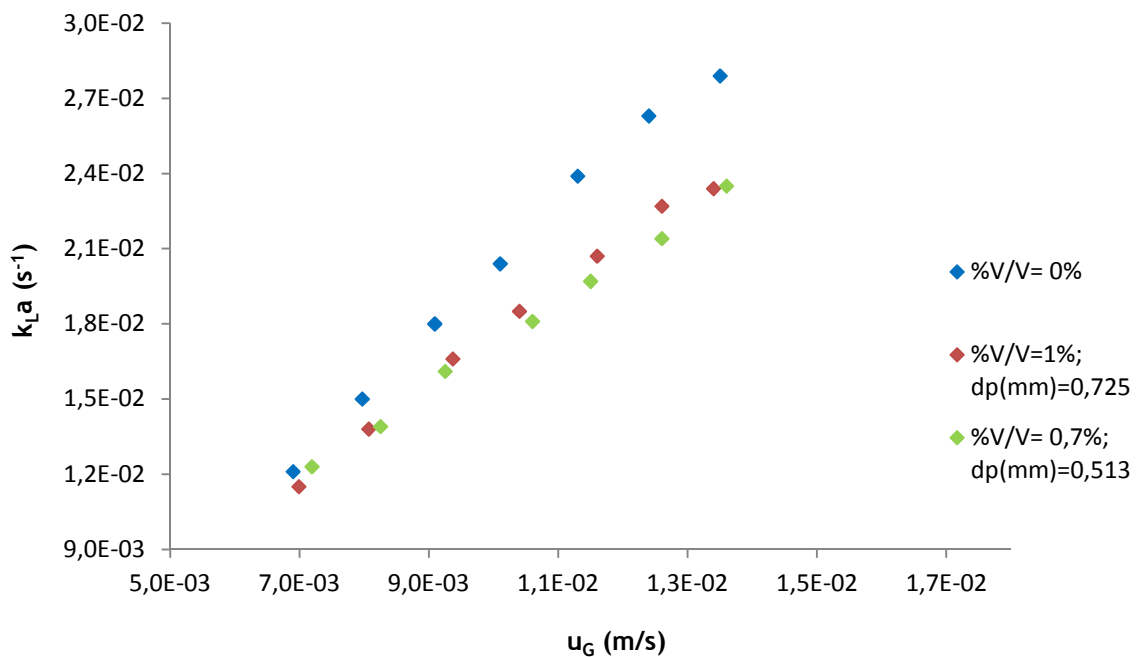


Figura 26 Variação de $k_L a$ com a velocidade superficial de gás para partículas PVC com diâmetro igual a 0,725 mm e com diâmetro igual a 0,513 mm

Após uma análise acerca do efeito que o diâmetro de partícula produziria no sistema, de forma isolada, procurou averiguar-se em que medida a mistura dos dois diâmetros demonstraria ou não uma resposta diferente. Segundo a representação gráfica da Figura 27, para suspensões com uma concentração próxima dos 2%, a mistura de diâmetros não exerce na realidade qualquer tipo de variação relativamente ao comportamento obtido para suspensões com um único diâmetro de partículas.

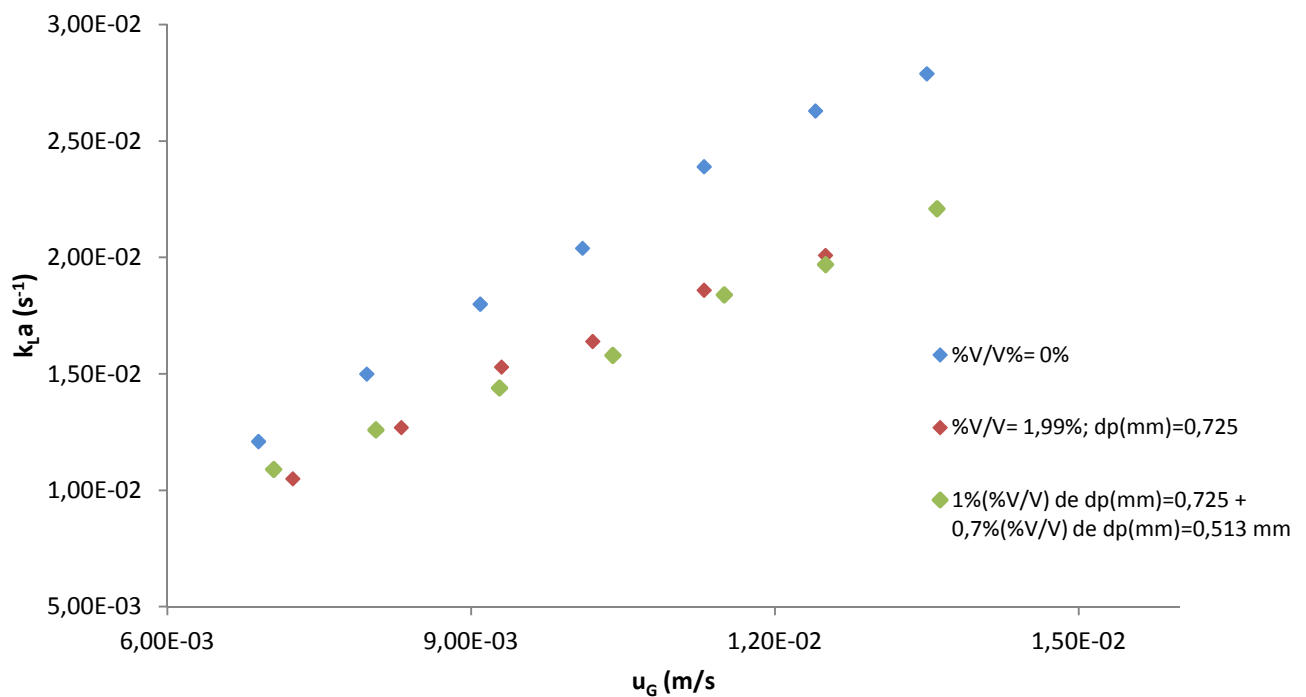


Figura 27 Variação de $k_L a$ com a velocidade superficial de gás para suspensão com um só diâmetro de partículas PVC e para suspensão com mistura de dois diâmetros de partículas PVC

5 Conclusões

O primeiro sistema a ser analisado foi o sistema bifásico ar-água.

No estudo da influência do volume de líquido na coluna, concluiu-se que este parâmetro interfere no fenômeno de transferência de massa.

Quando a coluna opera a baixas velocidades superficiais de gás (0,2 cm/s a 0,69 cm/s), a distribuição de gás por parte do dispersor não é uniforme e as bolhas formadas emergem apenas a partir de alguns orifícios. A estas velocidades, o prato dispersor de gás funciona como um *nozzle*, resultando numa diminuição de $k_L a$, o que vai de encontro à pouca eficiência dos *nozzles* quando comparados com pratos perfurados.

Relativamente ao estudo da influência do pH, verifica-se que a presença de HCl, ácido ortofosfórico e KOH, produz uma diminuição de $k_L a$ face à água destilada. No caso do HCl, verifica-se que para valores baixos de pH e velocidades acima de aproximadamente 0,9 cm/s, a transferência de massa encontra maior resistência. O sistema contaminado com HCl apresenta uma zona não óptima de operação (pH entre 3 e 4). A partir de pH=4 verifica-se uma tendência para o aumento do valor de $k_L a$, atingindo-se um valor máximo para um pH de aproximadamente 6,22 (é de notar que este valor corresponde à água destilada). No que diz respeito ao ácido ortofosfórico a zona não óptima de operação corresponde sobretudo à zona de pH entre 4 e 6, zona essa que apresenta maior acentuação para a velocidade superficial igual a 1,3 cm/s. Quanto ao KOH constata-se que um aumento da basicidade diminui a transferência de massa, não se verificando neste caso zonas óptimas de operação.

Por análise de imagem foi possível isolar os termos k_L e a . Constatou-se que, comparativamente ao sistema com água destilada não contaminada, o parâmetro a aumenta quando a água se encontra contaminada com HCl e KOH, isto deve-se à diminuição do tamanho de bolha e ao aumento de gás hold-up em comparação com o sistema ar-água. No que se refere, ao parâmetro k_L , este é idêntico para os três sistemas a velocidades superficiais de gás inferiores a 0,9 cm/s, valor a partir do qual se observa uma diminuição para o sistema contaminado com KOH e HCl, sendo que para este último a diminuição é bastante mais acentuada. Estes resultados permitem afirmar que a diminuição de $k_L a$ para os sistemas contaminados com KOH e HCl se deve essencialmente à forte influência do k_L na transferência de massa.

No estudo do sistema trifásico concluiu-se que a presença de sólidos dificulta o processo de transferência de massa, verificando-se uma maior influência a velocidades mais elevadas.

Concluiu-se ainda que os valores de $k_L a$ são ligeiramente influenciados pelo diâmetro dos sólidos (no intervalo estudado), conclusão suportada por alguns trabalhos de literatura.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos realizados

O propósito inicial da realização deste trabalho foi devidamente alcançado.

No estudo do sistema bifásico (ar-água destilada) foi avaliada a influência que a carga de líquido exerceria na transferência de massa, bem como o funcionamento da coluna de borbulhamento a baixas velocidades. Resultados consistentes foram conseguidos para estes ensaios, bem como uma boa representação dos dados obtidos através de uma correlação empírica. Ainda neste sistema avaliou-se o efeito do pH (com KOH, HCl e ácido ortofosfórico) na transferência de massa, cujos resultados se mostraram igualmente bem sucedidos no que diz respeito à determinação da influência que este parâmetro exerceria no valor de $k_L a$. Mais, por Análise de Imagem foi possível interpretar a diminuição de $k_L a$ para os sistemas contaminados com KOH e HCl, que se justifica pela sobreposição da diminuição de k_L face ao aumento de a .

No que diz respeito ao sistema trifásico, os objectivos inicialmente traçados foram atingidos, clarificando-se as consequências do efeito de diferentes concentrações de partículas no sistema, bem como o efeito do diâmetro das mesmas.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Informação em literatura, acerca da influência do pH na transferência de massa, revelou-se ainda muito escassa. Na realidade existem ainda muitas arestas por limar quanto a este parâmetro, o que a limitação de tempo deste Projecto não ajudou. Pelo facto de ser um parâmetro deveras importante, uma vez que contribui para a constituição de um meio favorável aos microorganismos, no caso dos biorreactores, sugere-se que seja alvo de futuras investigações. Assim, propõe-se o estudo da influência do pH com outro tipo de contaminantes, no sentido de se especificar para cada um deles, quais as zonas de velocidade óptimas de operação, ou seja, que favoreçam a transferência de massa.

Sugere-se de futuro a realização de um estudo da coalescência ao longo de toda a coluna, para os sistemas contaminados com HCl e KOH, estudo esse que se revela interessante na medida em que permite averiguar qual a razão para o aumento da área interfacial nesses sistemas: se a diminuição da coalescência, se a diminuição do tamanho das bolhas.

No estudo do sistema trifásico, teria sido interessante a realização de ensaios com concentrações de sólidos superiores, o que não foi possível dado a quantidade de sólido disponível em laboratório ser limitada.

A análise das bolhas formadas, por fibra óptica, constituiu um objectivo inicial, mas dado a limitação de tempo não foi possível realizar, pelo que se sugere que esta análise seja feita em trabalhos futuros, para os sistemas estudados neste projecto.

6.3 Apreciação final

A realização do projecto foi deveras proveitosa quer ao nível de realização pessoal, quer ao nível de realização académica. Desenvoltura e espírito crítico foram desenvolvidos, tendo sido facilitados e promovidos pelo ambiente de trabalho proporcionado; conhecimentos técnicos e científicos foram aprofundados e assimilados, conferindo competências sólidas e consistentes.

Referências

- Akita, Kiyomi e Yoshida, Fumitake (1974). Bubble Size, Interfacial Area and Liquid-Phase Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol. 13, No. 1.
- Baehr, Hans Dieter e Stephan, Karl (2006). *Heat and Mass Transfer*. 2nd Edition. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- Benitez, J. (2009). *Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operations*. Wiley-Interscience
- Craig, Vincent S.J.; Ninham, Barry W. e Pashley, Richard M. (1993). The Effect of Electrolytes on Bubble Coalescence in Water. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97, No. 39, pp. 10192-10197.
- Deckwer, W. -D. (1992). *Bubble Column Reactors*. England: John Wiley & Sons Ltd.
- Duuta, Binay K (2007). *Principles of Mass Transfer and Separation Processes*. New Delhi: Prentice-Hall of India Private Limited
- Ferreira, A.; Ferreira, C.; Teixeira, J. A. e Rocha, F. (2010). Temperature and solid properties effects on gas-liquid mass transfer. *Chemical Engineering Journal*, 162, pp.743-752
- Ferreira, C. (2009). *Estudo da influência da temperatura e de partículas sólidas na*
- Freitas, Carla e Teixeira, José A. (2001). Oxygen mass transfer in a high solids loading three-phase internal-loop airlift reactor. *Chemical Engineering Journal*, 84, pp. 57-61.
- Furusaki, Shintaro; Garside, John e Fan, L.S. (2002). *The Expanding World of Chemical Engineering*. 2nd Edition. New York: Taylor and Francis
- Gootschalk, Christiane; Libra, Judy A., e Saupe, Adriane (2010). *Ozonation of Water and Waste Water*. Weinheim: Wiley-VCH
- Jakobsen, Hugo A. (2008). *Chemical Reactor Modeling. Multiphase Reactive Flows*. Berlin Heidelberg. Springer-Verlag
- Katoh, Shigeo e Yoshida, Fumitake (2009). *Biochemical Engineering. A Textbook for Engineers, Chemists and Biologists*. Weinheim: Wiley-VCH
- Lau, Raymond; Sim, Wei Shan Beverly e Mo, Rujuan (December, 2009). Effect of Gas Distributor On Hydrodynamics in Shallow Bubble Column Reactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 87, pp. 847-854

- Lemoine, Romaine; Behkish, Arsam; Sehabiague, Laurent; Heintz, Yannick J.; Oukaci, Rachid e Morsi, Badie I. (2008). An algorithm for predicting the hydrodynamic and mass transfer parameters in bubble column and slurry bubble columns reactors. *Fuel Processing Technology*, 89, pp. 322-343.
- Mena, P. M. (2005). *Mass transfer and hydrodynamics in multiphase systems*. Porto, Portugal, Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Panja, N.C., e Rao, D.P. (1993). Measurement of gas-Liquid parameters in a mechanically agitated contactor. *The Chemical Engineering Journal*, 52, pp. 121-129.
- Pereira, G. (2010). *Transferência de massa em colunas de bolhas. Estudo da influência de propriedades físicas do líquido e de partículas sólidas*. Porto, Portugal, Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Ranade, Vivek V. (2002). *Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering*. San Diego, California: Academic Press
- Ranade. V.V. (January 1997). Modelling of Turbulent Flow in a Bubble Column Reactor. *Trans IchemE*, Vol. 75, Part A.
- Sommerfeld, M. (2004). *Bubbly Flows. Analysis, Modeling and Calculation*. Berlin Heidelberg. Springer-Verlag
- Suryanarayana, Alapati (2002). *Mass Transfer Operations*. New Delhi: New Age International Publishers
- Teixeira, José A. e Fonseca, M. Manuela (2007). *Reactores Biológicos. Fundamentos e Aplicações*. Lisboa: Lidel - Edições Técnicas
transferência de massa gás-líquido, in *Departamento de Engenharia Química - FEUP*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
- Weissenborn, Peter K. e Pugh, Robert J. (1995). Surface Tension and Bubble Coalescence Phenomena of Aqueous Solutions of Electrolytes. *Langmuir*, 11, pp. 1422-1426.
- Zlokarnik, Marko (2001). *Stirring. Theory and Practice*. Weinheim: Wiley-VCH

Anexo I - Imagens Obtidas através da Técnica de Análise de Imagem







u_G (cm/s)	Imagem obtida
0,65	
0,86	
0,98	
1,10	
1,21	
1,32	

Figura 28 Imagens obtidas por Análise de Imagem para uma solução aquosa de HCl de pH=3,35 a diferentes velocidades superficiais de gás



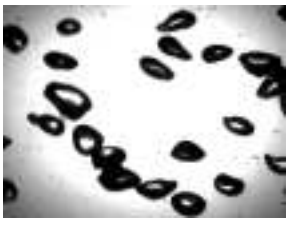

u_G (cm/s)	Imagem obtida
0,63	
0,85	
1,09	
1,35	

Figura 29 Imagens obtidas por Análise de Imagem para uma solução aquosa de KOH de $pH=10,20$ a diferentes velocidades superficiais de gás