

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS  
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

TÍTULO DA TESE

ABSORÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA EM PROCESSOS DE  
BORBULHAMENTO: CASOS ISOTÉRMICO E NÃO-ISOTÉRMICO

Autora: Andréa Selene Embirassú Xavier Stragevitch

Orientador: Alberto Luiz de Andrade

Tese apresentada à Faculdade de  
Engenharia Química como parte dos  
requisitos exigidos para a obtenção do  
título de Doutor

Agosto - 1996

Campinas - SP

66091916

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

St81a

Stragevitch, Andréa Selene Embirassú Xavier

Absorção com reação química em processos de  
borbulhamento: casos isotérmico e não-isotérmico /  
Andréa Selene Embirassú Xavier Stragevitch.--Campinas,  
SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Alberto Luiz de Andrade.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Química.

1. Absorção. 2. Massa - Transferência. 3. Calor -  
Transmissão. I. Andrade, Alberto Luiz de. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

Tese defendida e aprovada em 28 de agosto de 1996, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



---

Prof. Dr. Alberto Luiz de Andrade



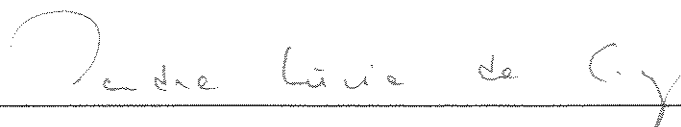
---

Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira



---

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto



---

Profa. Dra. Sandra Lúcia da Cruz



---

Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Esta versão corresponde à redação final da tese de doutorado defendida pela Enga. Química Andréa Selene Embirassú Xavier Stragevitch e aprovada pela comissão julgadora em 28 de agosto de 1996.



---

Prof. Dr. Alberto Luiz de Andrade

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais e a Luiz

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alberto Luiz de Andrade pela orientação clara e objetiva durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, pela oportunidade cedida para o aperfeiçoamento de minha carreira.

A CAPES devido à contribuição financeira, beneficiando a realização deste trabalho.

A todos os colegas que participaram com seus conhecimentos na realização desse estudo, ressaltando-se a importância do companheirismo, essencial para o enriquecimento do lado humano e profissional.

Especialmente, a meus pais, por toda a confiança e carinho depositados no futuro de minha carreira, e a Luiz, pela presença sempre incentivadora no acompanhamento desta tarefa, ajudando-me na parte técnica, e principalmente, pela sua compreensão e dedicação à minha pessoa.

## SUMÁRIO

	Pág.
Nomenclatura	i
Resumo	v
Capítulo I - Introdução	1
I-1 - Apresentação	1
I-2 - Objetivo do presente trabalho	2
I-3 - Análise do comportamento transiente de um borbulhamento em relação à transferência de massa	3
I-4 - Absorção gasosa com reação química	5
I-5 - Efeitos térmicos de uma absorção gasosa com reação em condições não isotérmicas	7
I-5-1 - Absorção gasosa com reação química em condições não- isotérmicas e volatilidade do reagente líquido	8
I-6 - Transferência de massa e de calor na interface com reação química	9
I-7 - Absorção de SO <sub>2</sub> em soluções aquosas	10
Capítulo II - Modelagem matemática para absorção gasosa isotérmica	13
II-1 - Introdução	13
II-2 - Concentração na superfície da bolha	14
II-2-1 - Cálculo do $K_L$ pela teoria do filme	21
II-3 - Equação da concentração na interface - Fase líquida	27
II-4 - Fluxo de massa	28
II-5 - Definição dos coeficientes de transferência de massa das fases gasosa e líquida	29
II-6 - Cálculo da concentração da fase contínua	33
II-7 - Cálculo do tempo final de absorção gasosa	36
II-8 - Diagrama de blocos do algoritmo de transferência de massa	37
II-9 - Cálculo do raio e volume da bolha	40
II-10 - Cálculo da velocidade de ascensão	41
II-11 - Cálculo do tempo de residência	42
II-12 - Cálculo da frequência das bolhas	42
Capítulo III - Transferências de massa e de calor simultâneas	43

III-1 - Introdução	43
III-2 - Teoria do filme para absorção gasosa não-isotérmica	44
III-2-1 - Fator de aumento médio para o fluxo de massa não-isotérmico	50
III-2-2 - Transferência de calor no interior da bolha	52
III-2-3 - Fluxo de vapor médio do solvente	62
III-2-4 - Coeficiente convectivo de transferência de calor médio para a fase líquida	64
III-3 - Cálculo da concentração da fase líquida - Processo simultâneo de transferência de calor e massa	66
III-4 - Cálculo da temperatura da fase líquida	67
III-5 - Diagrama de blocos do algoritmo de transferência simultânea de massa e de calor	68
Capítulo IV - Propriedades físicas	74
IV-1 - Introdução	74
IV-2 - Propriedades físicas da fase dispersa	74
IV-2-1 - Densidade da mistura gasosa	74
IV-2-2 - Coeficiente de difusão para sistemas gasosos binários em pressões baixas: correlação empírica	76
IV-2-3 - Viscosidade dinâmica da mistura gasosa	77
IV-2-4 - Calor específico do SO <sub>2</sub> gasoso e vapor d'água	78
IV-2-5 - Condutividade térmica para a mistura gasosa	78
IV-3 - Propriedades físicas da fase contínua	79
IV-3-1 - Densidade da fase contínua	80
IV-3-2 - Viscosidade dinâmica da fase contínua	80
IV-3-3 - Coeficiente de difusão do SO <sub>2</sub> na fase contínua	81
IV-3-4 - Coeficiente de difusão do H <sup>+</sup> (ou do HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) na fase contínua	82
IV-3-5 - Calor específico da água	82
IV-3-6 - Calor específico do SO <sub>2</sub> na fase contínua	83
IV-3-7 - Pressão de vapor da água	83
IV-3-8 - Calor de vaporização da água	83
IV-3-9 - Condutividade térmica da água	84
IV-3-10 - Calor de reação	84
IV-3-11 - Calor de solução do SO <sub>2</sub> em H <sub>2</sub> O padrão	85



IV-3-12 - Constante de ionização do ácido sulfuroso	85
IV-3-13 - Calor de ionização do ácido sulfuroso	85
Capítulo V - Equipamentos e medidas experimentais	86
V-1 - Introdução	86
V-2 - Descrição da aparelhagem	86
V-3 - Método de Análise	89
V-3-1 - Determinação da concentração do dióxido de enxofre pelo método do peróxido de hidrogênio	89
Capítulo VI - Condições operacionais	91
VI-1 - Transferência de massa isotérmica	91
VI-2 - Transferência de massa não-isotérmica	97
Capítulo VII - Apresentação dos resultados e análise	105
VII-1 - Introdução	105
VII-2 - Resultados para a transferência de massa isotérmica	106
VII-2-1 - Concentração do SO <sub>2</sub> total na fase líquida	106
VII-2-2 - Concentração do SO <sub>2</sub> livre na fase líquida	125
VII-2-3 - Concentração do SO <sub>2</sub> livre da fase líquida na interface	131
VII-2-4 - Percentagem de SO <sub>2</sub> não absorvido pelo sistema	138
VII-2-5 - Coeficientes de transferência de massa locais da fase líquida e gasosa	151
VII-3 - Resultados para a transferência de massa não-isotérmica	175
VII-3-1 - Concentração do SO <sub>2</sub> total na fase líquida	175
VII-3-2 - Temperatura na fase líquida	191
VII-3-3 - Temperatura na interface gás-líquido	206
VII-3-4 - Fator de aumento de transferência de massa	213
Capítulo VIII - Conclusões e sugestões	222
VIII-1 - Conclusões	222
VIII-2 - Sugestões	224
Apêndice A	226
Apêndice B	233
Apêndice C	237
Bibliografia	245
Abstract	249

## NOMENCLATURA

$C_A$	Concentração do SO <sub>2</sub> na fase dispersa;
$C_{ASG}$	Concentração do SO <sub>2</sub> da fase dispersa na interface;
$C_{AL}$	Concentração do SO <sub>2</sub> na fase contínua;
$C_{EL}$	Concentração do produto da reação na fase contínua;
$C_{ASL}$	Concentração do SO <sub>2</sub> da fase contínua na interface;
$C_A^R$	Concentração do SO <sub>2</sub> ionizado;
$C_P$	Calor específico;
$C_{ALf}$	Concentração do SO <sub>2</sub> total na fase contínua;
$C_B$	Concentração do vapor na fase dispersa;
$C_B^*$	Concentração do vapor de solvente na interface;
$E_m$	Eficiência de transferência de massa do vapor de solvente;
$F_{om}$	Número de Fourier do vapor de solvente na fase dispersa;
$G$	Vazão volumétrica por orifício no difusor;
$g$	Aceleração da gravidade;
$h_L^*$	Coefficiente convectivo da fase contínua com transferência de massa simultânea;
$h_g^*$	Coefficiente convectivo da fase dispersa com transferência de massa simultânea;
$h_L$	Coefficiente convectivo da fase contínua na ausência de transferência de massa;
$H$	Constante da lei de Henry;
$H_A$	Entalpia parcial molar devido a dissolução do SO <sub>2</sub> ;
$K_L$	Coefficiente de transferência de massa da fase contínua;
$K$	Constante de equilíbrio;
$K_I$	Constante de ionização;
$M_A$	Peso molecular do SO <sub>2</sub> ;
$M_B$	Peso molecular da água;
$M_L$	Massa do líquido no borbulhador;
$m$	Solubilidade do gás;
$N_A$	Taxa de absorção química em condições isotérmicas do SO <sub>2</sub> total;
$N$	Número de bolhas que alimenta o borbulhador por unidade de tempo;
$N_B$	Fluxo de massa do vapor de água;
$N_I$	Fluxo de massa do produto da reação de ionização;

$N_{IT}$	Fluxo de massa do ácido sulfuroso total;
$N_{IR}$	Fluxo de massa do ácido sulfuroso que não reagiu;
$N_A^*$	taxa de absorção química não-isotérmica;
$N_A^\circ$	Taxa de absorção física em condições isotérmicas para o SO <sub>2</sub> total;
$P_B$	Pressão de vapor do solvente;
$P_A$	Pressão parcial do SO <sub>2</sub> na fase dispersa;
$\dot{Q}_S$	Fluxo de calor convectivo na fase contínua na presença da transferência de massa;
$\dot{Q}_m$	Fluxo de calor médio temporal para a fase dispersa na ausência de transferência de massa;
$\dot{q}_G$	Fluxo de calor médio temporal para a fase dispersa na presença de transferência de massa;
$\dot{q}_L$	Fluxo de calor na fase contínua na presença de transferência de massa;
$R$	Raio da bolha;
$R_A$	Taxa molar da reação de hidrólise do SO <sub>2</sub> ;
$r$	Coordenada radial para o interior da bolha;
$Re_b$	Número de Reynolds;
$R_G$	Constante dos gases ideais;
$T$	Temperatura absoluta;
$t$	tempo;
$T_L$	Temperatura da fase contínua;
$T_S^*$	Temperatura da interface gás-líquido, não-isotérmica, na presença de transferência de massa;
$T^*$	Temperatura do filme de transferência de massa;
$T_S$	Temperatura na interface gás-líquido, não isotérmica, na ausência de transferência de massa;
$T_m$	Temperatura média temporal e volumétrica para o interior da bolha, na ausência de transferência de massa;
$T_{ms}$	Temperatura média temporal e volumétrica para o interior da bolha, na presença de transferência de massa;
$T_{REF}$	Temperatura de referência;
$V_b$	Velocidade de ascensão da bolha;

$V_L$	Volume de líquido no borbulhador;
$V_{mix}$	Volume molar da mistura gasosa;
$V$	Volume da bolha;
$v_r, v_\theta, v_\phi$	Campo de velocidade no interior da bolha em coordenadas esféricas;
$v_{max}$	Velocidade máxima de difusão;
$W$	Massa transferida por uma bolha para a fase contínua;
$\bar{W}_L^*$	Fluxo de transferência de massa na interface, não-isotérmico, com reação química e volatilidade do solvente;
$W^*$	Taxa de transferência de massa na interface, não-isotérmica, com reação química e volatilidade do solvente;
$x_m$	Espessura do filme de transferência de massa da fase contínua;
$x_c$	Espessura do filme de transferência de calor da fase contínua;
$Z$	Coordenada referente a altura da célula de borbulhamento;

## LETRAS GREGAS

$\alpha_c$	Parâmetro definido como $\frac{\pi^2 \xi_s}{R^2}$ ;
$\beta_c$	Parâmetro definido como $\frac{\alpha_c}{1 + \lambda_c}$ ;
$\Delta H_S$	Calor de solução;
$\Delta H_R$	Calor de reação;
$\Delta H_I$	Calor de ionização;
$\Delta H_V$	Calor latente de vaporização;
$\delta_{vap}$	Difusividade mássica do vapor de solvente na fase dispersa;
$\delta_{AL}$	Difusividade do $SO_2$ na fase contínua;
$\delta_{EL}$	Difusividade do produto da reação da hidrólise do $SO_2$ na fase contínua;
$\delta_{AG}$	Difusividade do $SO_2$ na fase dispersa;
$\xi$	Coordenada radial adimensionalizada;

$\phi^*$	Fator de aumento de transferência de massa não-isotérmico;
$\phi$	Fator de aumento de transferência de massa isotérmico;
$\xi_g$	Difusividade térmica da fase dispersa;
$\lambda_g$	Condutividade térmica para a fase dispersa;
$\lambda_c$	Parâmetro definido como $\frac{2\lambda_g}{h_L R}$ ;
$\lambda_L$	Condutividade térmica da fase líquida;
$\mu$	Viscosidade dinâmica;
$\mu_S$	Derivada da curva de solubilidade versus temperatura;
$\nu_i$	Coefficiente estequiométrico do componente $i$ ;
$\rho_{mix}$	Densidade da mistura gasosa;
$\rho_L$	Densidade da fase contínua;
$\theta$	Concentração adimensional do SO <sub>2</sub> na fase dispersa;
$\theta_L$	Concentração adimensional do SO <sub>2</sub> na fase contínua;
$\theta_{SG}$	Concentração adimensional da fase dispersa na interface;
$\theta_{SL}$	Concentração adimensional da fase contínua na interface;
$\tau$	Tempo adimensionalizado;
$\mathfrak{T}_R$	Tempo de residência;
$\mathfrak{T}_T$	Tempo de transferência de massa;

## SUBSCRITOS

$A$	Refere-se ao SO <sub>2</sub> ;
$E, F$	Refere-se aos produtos da reação de hidrólise do SO <sub>2</sub> ;
$L$	Refere-se à fase contínua;
$G$	Refere-se à fase dispersa;
$0$	Refere-se às condições iniciais.

## RESUMO

Um modelo matemático é apresentado para prever a velocidade de transferência de massa de um componente num processo de absorção, através de borbulhamento. O problema da absorção gasosa, acompanhada por uma reação instantânea e reversível, foi estudado para as condições isotérmicas e não-isotérmicas. A análise realizada proporcionou a determinação dos coeficientes de transferência de massa e de calor, externo e interno à bolha, a qual se encontra em movimento ascendente. Neste caso, o presente trabalho considerou o gás no interior da bolha como sendo estagnado, ou seja, o mecanismo interno é difusivo. A descrição do coeficiente de transferência de massa da fase líquida foi baseada em termos do modelo de filme.

Um processo não-isotérmico foi estudado para se obter a influência dos efeitos térmicos sobre a taxa de transferência de massa. O aumento da temperatura na interface gás-líquido e o fator de aumento para uma taxa de absorção gasosa não-isotérmica, foram analisados. O efeito da volatilidade do reagente líquido sobre a taxa de absorção foi considerado. Os resultados teóricos, provenientes de um processo em condições isotérmicas, foram comparados com um processo não-isotérmico.

Uma montagem experimental foi desenvolvida para estudar a transferência de massa e de calor do  $\text{SO}_2$  de uma mistura gasosa para uma fase contínua, constituída de água pura.

Os resultados obtidos a partir da modelagem matemática utilizada, apresentaram uma concordância satisfatória quando comparados aos resultados experimentais.

Palavras chaves : absorção, borbulhamento,  $\text{SO}_2$ , transferência de calor, transferência de massa, transferências de massa e calor simultâneas.

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

### I-1 - APRESENTAÇÃO

Os processos de borbulhamento que envolvem reação química são utilizados amplamente em diversas áreas da engenharia química, como por exemplo, nas operações de absorção que se destinam à hidrogenação, oxidação e cloração de líquidos orgânicos. Em muitos processos de separação ocorrem as transferências de massa e de calor simultaneamente, assim como a destilação reativa, que está recebendo uma atenção considerável na literatura. Neste processo, a vantagem é devida à remoção de um dos produtos da zona reativa, na fase líquida, por evaporação, e a partir daí, o equilíbrio é deslocado para o lado do produto desejado, conseqüentemente se atingindo taxas maiores de conversão.

As principais vantagens das operações de transferência de massa e de calor, com reações heterogêneas gás-líquido, empregando-se sistemas de borbulhamento, consistem em permitir uma área de contato interfacial mais elevada, obtenção de coeficientes de transferência elevados, consumo de energia menor e decréscimo de vários custos correspondentes ao projeto e manutenção do equipamento.

Nas últimas décadas, foram realizados numerosos estudos sobre os aspectos múltiplos dos reatores de colunas de borbulhamento, gerando uma gama extensa de publicações. Desde que esse processo contínuo, compreende uma fase gasosa dispersa, fluindo através de uma fase contínua, torna-se necessário estimar a capacidade de contato entre as fases. Portanto, deve-se pesquisar parâmetros, os quais caracterizem a eficiência desses processos bifásicos de separação, avaliando-se o comportamento hidrodinâmico, o tempo de contato entre as duas fases e a velocidade de transferência.

A maioria dos trabalhos na área contribui para a avaliação do regime de fluxo, da distribuição dos tamanhos das bolhas e coalescência das bolhas, da retenção do gás, dos coeficientes de transferência de massa individuais de cada fase, da área interfacial gás-líquido e da transmissão de calor. Esses estudos, muitas vezes, concernem a resultados experimentais, paralelamente com uma abordagem teórica.

Reportando-se aos coeficientes de transferência de massa, eles descrevem o fenômeno, mensurando devidamente a resistência à transferência de massa associada a cada fase. O coeficiente de transferência de massa externo à bolha tem sido analisado extensivamente na

literatura, no entanto, existem poucas contribuições referentes ao coeficiente interno. Os estudos sobre a transferência interna à bolha podem ser baseados em três aproximações teóricas: a) considera-se apenas o regime dinâmico associado à difusão interna à bolha, neste caso, a bolha se apresenta como estagnante, b) considera-se a bolha com circulação interna, quando o perfil de velocidade afeta substancialmente o coeficiente interno à bolha e c) considera-se o modelo misturado em que não há gradiente térmico em seu interior, e a resistência interna é nula. Para os objetivos deste trabalho, adotou-se o modelo da bolha estagnante que se torna adequado para uma representação realística do sistema físico utilizado. A escolha do modelo depende do tempo de contato entre a bolha e o líquido. Sendo este pequeno, pode-se comparar com uma esfera sólida e estagnante. As equações que governam o perfil interno, portanto, são baseadas na aplicação das equações de difusão no regime transiente.

As correlações propostas na literatura são numerosas, no entanto, as diferenças entre elas são importantes para a averiguação da influência das simplificações impostas ao modelo matemático e dos erros experimentais.

## I-2 - OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO

O estudo realizado é de natureza teórico-experimental e foi desenvolvido fundamentalmente em duas fases.

Na primeira fase do trabalho, estudou-se o comportamento de uma operação de absorção gás-líquido acompanhada de borbulhamento, envolvendo transferência de massa isotérmica, com reação química.

Na segunda fase, estudou-se a influência do efeito simultâneo da transferência de calor e de massa nos coeficientes de transferência, mantendo-se os mesmos sistemas físicos utilizados na primeira fase.

Inicialmente, um modelo matemático é proposto, visando a obtenção de parâmetros que determinem a velocidade da transferência de massa de um componente da fase dispersa para a fase contínua, em regime transiente, isotérmico, com a ocorrência de uma reação química da espécie absorvida com o meio líquido. Posteriormente o mesmo modelo será aplicado de maneira a incluir o efeito da temperatura.

É empregado o modelo de bolha estagnada, onde admite-se que a transferência de massa no interior da bolha ocorre somente por difusão. Através de uma formulação que leva em conta o



caráter intrinsecamente transiente das condições interfaciais, os coeficientes de transferência para ambas as fases são estabelecidos, contribuindo para o conhecimento das resistências individuais e destacando-se a importância do trabalho na descrição do comportamento de ambas as fases.

A fim de se obter a representação do fenômeno estudado, é feita uma montagem experimental, de maneira a possibilitar a medida de variáveis importantes, associadas a um processo de absorção.

A obtenção dos dados experimentais permitirá a comprovação do modelo teórico desenvolvido.

A montagem consta basicamente de uma célula de borbulhamento que funciona como uma unidade de absorção de um componente gasoso, através de uma injeção direta de uma mistura gasosa de composição conhecida.

Trabalhou-se com uma mistura de  $\text{SO}_2$  e  $\text{N}_2$  para uma absorção do  $\text{SO}_2$  em água pura, o qual apresenta uma solubilidade adequada para uma caracterização dos coeficientes de transferência das fases contínua e dispersa.

### I-3 - ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TRANSIENTE DE UM BORBULHAMENTO EM RELAÇÃO À TRANSFERÊNCIA DE MASSA

As colunas de borbulhamento são frequentemente utilizadas como reatores, nos quais a reação ocorre na fase líquida com um ou mais componentes sendo transferidos a partir da fase gasosa. As bolhas do gás se elevam através de um fluxo de líquido contracorrente ou concorrente, ou através de um líquido parado.

Muitos processos de absorção industriais são acompanhados por reação química. Algumas vezes, o reagente e o produto da reação são ambos solúveis, como a absorção do dióxido de carbono pela água. Em contraste, os gases provenientes da queima dos fornos, contendo dióxido de enxofre, podem ser contactados com soluções aquosas de carbonato de cálcio, a fim de formar o sulfito de cálcio insolúvel.

A reação do soluto absorvido com um reagente, acompanha dois pontos favoráveis para a taxa de absorção:

- eliminação total ou parcial do soluto absorvido, conseqüentemente, um acréscimo na diferença de concentração entre o gás e o líquido, tendo-se portanto a taxa de absorção aumentada;

- o coeficiente de transferência de massa da fase líquida é aumentado devido a um fator correspondente à reação química. Isto contribui também para o aumento considerável da taxa de absorção.

Por outro lado, quando a escolha do reator recai numa unidade de borbulhamento, torna-se notável os ganhos nas taxas de transferência de calor e/ou massa, pois a área de troca aumenta. Além disso, a estrutura do equipamento se evidencia através de uma construção mais simples e de baixo custo.

A transferência de massa e de calor através de um processo de borbulhamento é, sob quaisquer condições, um processo em regime transiente. Portanto, há uma complexidade de fatores, os quais influenciam no comportamento dos perfis de temperatura e concentração, representativos do modelo físico. Esses efeitos que interferem na variação da hidrodinâmica do sistema, referem-se de um modo geral aos efeitos do tamanho da bolha, das propriedades físicas de ambas as fases, da velocidade superficial do gás, do tipo de difusor de bolhas, entre outros.

**COCKX et al. (1995)** realizam um estudo da transferência de massa de bolhas de gás (oxigênio ou ozônio) para a fase líquida, baseados em experimentos e na elaboração de um modelo teórico. Eles utilizam uma planta piloto correspondendo a uma coluna de bolha clássica. O gradiente de pressão, o diâmetro da bolha e o coeficiente de transferência de massa volumétrico da fase líquida foram medidos. O mecanismo de transferência de massa é basicamente relacionado com a transferência de momento entre as bolhas de gás e a fase líquida contínua, resultando numa escala para a velocidade interfacial de transferência de momento que é utilizada para a descrição da distribuição de velocidade bem como da geometria da fase dispersa. O trabalho se apresenta satisfatório na predição da área interfacial e da transferência turbulenta na interface.

**RODEMERCK e SEIDEL (1991)** demonstram a aplicabilidade do método da transformada de Laplace para analisar o balanço de massa em uma coluna de borbulhamento. Os coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa são determinados, utilizando-se os métodos de regressão. Eles pesquisam a transferência do oxigênio para o n-pentadecano a 30°C. Medem experimentalmente a variação de concentração do oxigênio na fase líquida e comparam com os resultados teóricos, mostrando que o modelo matemático é bastante efetivo na representação do sistema físico. É verificado que se utilizando uma velocidade do gás baixa, em regime de escoamento homogêneo, o modelo pode ser simplificado e a coluna passa a se comportar como um reator *plug-flow*. Considerando-se a velocidade do gás alta, é obtida uma fase líquida completamente misturada.

**HONG e BRAUER (1989)** desenvolvem um modelo matemático baseado na teoria da deformação turbulenta, que descreve a transferência de massa na interface de um reator de coluna de bolhas. Os autores comparam os valores preditos com os dados experimentais e concluem que o modelo é satisfatório para o sistema de borbulhamento.

**DEINDOERFER e HUMPHREY (1961)** desenvolvem um estudo teórico-experimental sobre a dissolução de um gás na fase líquida em coluna de borbulhamento. O tratamento matemático não é baseado numa análise fundamental. O método utilizado é baseado na expressão da taxa de transferência de massa na fase líquida, cujo coeficiente é calculado empiricamente. O equipamento é designado para permitir as determinações do volume da bolha, área superficial e altura do líquido situado acima de uma bolha que se eleva ao longo de um caminho vertical. Foram utilizadas fotografias durante o percurso da bolha para as observações experimentais. O sistema escolhido para o estudo corresponde à absorção do  $\text{CO}_2$  pela água. Os estudos indicam que o tempo mais importante na transferência de massa é o período imediatamente posterior à liberação da bolha. De um ponto de vista prático, para aumentar a eficiência de transferência de massa do soluto além desse tempo, é necessária uma regeneração da superfície da bolha, que pode ser obtida através de agitadores na fase líquida e também intensificando-se a quantidade de bolhas.

#### I-4 - ABSORÇÃO GASOSA COM REAÇÃO QUÍMICA

Muitos processos industriais de separação utilizam a absorção gasosa com reação química com o objetivo de remover certos componentes ou produzir determinados compostos químicos, tais como a oxidação, hidrogenização, sulfonação, nitração, cloração e outros. Os equipamentos apresentam diferentes configurações tais como colunas de *spray* tubulares, colunas de filme líquido descendente, colunas de recheio, de pratos, de borbulhamento ou reatores agitados mecanicamente. A escolha do equipamento depende da interação de diversos fatores, quanto à termodinâmica e a cinética química envolvidas, assim como dos vários fenômenos existentes, de tal forma que opere em condições ótimas. As dimensões do equipamento estão vinculadas também às condições hidrodinâmicas do regime de escoamento.

Determinados parâmetros, tais como o *holdup* gasoso, os coeficientes de transferência de massa e a área interfacial, são importantes para o projeto do equipamento utilizado para o contato gás-líquido. Isto porque essas variáveis são funções, fundamentalmente, das variações referentes

ao estado e escoamento de ambas as fases. As condições hidrodinâmicas de um processo de absorção química proporcionam um aumento nos coeficientes de transferência de massa em relação à absorção física. Por exemplo, no caso de coluna de recheio, o líquido permanece praticamente sem movimento, saturando-se mais rapidamente pelo gás absorvido, quando ocorre absorção física, permitindo uma diminuição da capacidade de transferência de massa. A eficiência da absorção do líquido pode ser aumentada através de uma reação química. À medida em que o soluto é convertido, as zonas de líquido no recheio se tornam mais efetivas, aumentando o coeficiente da fase líquida e a área interfacial. Também no caso de reator mecanicamente agitado se pode evidenciar a vantagem da reação química sobre a transferência de massa. Considerando-se uma reação instantânea, o coeficiente de transferência de massa passa a ser independente da hidrodinâmica e igual em qualquer ponto do equipamento, sendo que a área interfacial em todas as partes contribui igualmente para a transferência de massa. No entanto, para uma absorção física, podem ter valores muito diferentes ao redor do agitador e em regiões mais afastadas, além de diminuir a área interfacial efetiva de transferência de massa.

**FRANK et al. (1995-I)** desenvolvem um modelo para prever o fluxo de transferência de massa para uma absorção isotérmica de um gás puro por um reagente líquido, baseando-se na teoria de Maxwell-Stefan. Esta teoria se torna adequada para os casos de solubilidades altas em que não podem ser descritos pela teoria do filme. No entanto, o modelo do filme é adaptado aos postulados de Maxwell-Stefan, considerando-se uma fase líquida de mistura perfeita e uma zona estagnante onde situa-se as principais resistências de massa e de calor. A teoria de Maxwell-Stefan tem sido comparada com a teoria clássica de Fick. Quando os coeficientes de difusão binários são iguais, a transferência de massa pode ser descrita pela lei de Fick. Se caso são diferentes, a equação de fluxo de Maxwell-Stefan é mais apropriada pois considera-se as interações binárias que existem em altas concentrações do soluto na fase líquida.

**OVEJERO et al. (1992)** obtiveram uma equação semi-empírica relacionando os coeficientes de ambas as fases com as propriedades físicas. Os resultados do número de Sherwood obtidos dessa equação foram comparados com as determinações experimentais, mostrando uma concordância aceitável, com desvios relativos em torno de  $\pm 20\%$ . O modelo teórico é aplicado para a determinação de coeficientes de transferência de massa em processos de destilação em sistema binário, de acordo com a lei de Fick.

**WEI-CHUNG YU e ASTARITA (1987)** estudam uma coluna de recheio no caso de uma absorção simultânea, isto é, absorção de dois gases em condições isotérmica e adiabática. O modelo teórico, utilizando-se a teoria do filme, trata da seletividade encontrada em operações

industriais na separação de componentes gasosos,  $H_2S / CO_2$  com soluções de metildietanolamina. A distribuição de pressão ao longo da coluna de recheio é determinada em função da altura do equipamento.

**LEYE e FROMENT (1986)** seguem a mesma linha de pesquisa direcionada à simulação de uma coluna de recheio onde ocorre um processo de absorção gasosa acompanhada de reação simples e complexa. É desenvolvido um modelo rigoroso para a simulação e projeto de uma coluna de recheio. Os resultados teóricos compreendem os perfis de concentração e de pressão parcial, variando com a altura da coluna, como por exemplo, a absorção do  $CO_2$  pela solução de monoetanolamina (MEA). Também trata da absorção simultânea de dois gases. Os coeficientes transferência de massa das fases líquida e gasosa são determinados em função da percentagem da parte úmida no recheio, da pressão da gota e da condição de inundação, da superfície efetiva específica e das correlações padrões incorporadas no programa.

#### I-5 - EFEITOS TÉRMICOS DE UMA ABSORÇÃO GASOSA COM REAÇÃO EM CONDIÇÕES NÃO-ISOTÉRMICAS

Um processo simultâneo de transferências de massa e calor, com reação química, permite interações complexas entre as variáveis que representam a cinética da reação e os balanços de massa e calor. Estas interações compreendem três fatores básicos: i) a solubilidade de gases proporciona um aumento da temperatura na interface gás-líquido durante a absorção; ii) a liberação de calor de reação pode causar uma temperatura interfacial elevada de tal forma que a solubilidade é reduzida significativamente, com uma redução correspondente na força motriz da transferência de massa e iii) qualquer aumento de temperatura na interface pode aumentar grandemente a constante da taxa de reação, portanto aumenta a velocidade da reação. O efeito da temperatura é importante, especialmente para reações instantâneas, uma vez que o calor de reação é quase totalmente liberado no interior do filme adjacente à interface. Conseqüentemente, a zona reativa, referente ao filme líquido, pode ser submetida a grandes aumentos de temperatura que produz uma variação de solubilidade do gás de natureza não-linear.

**FRANK et al. (1995-II)** estudam a influência dos efeitos térmicos sobre a taxa de transferência de massa, com uma atenção especial a sistemas concentrados. O modelo proposto neste trabalho é muito geral para as aplicações industriais, especialmente no caso de destilação

reativa, onde as transferências de massa e calor não-isotérmicas são conjugadas a alta fração mássica do componente.

Alguns autores podem ser citados, os quais realizam um estudo teórico sobre os efeitos do calor liberado e dos parâmetros das taxas de reação exotérmica sobre o fator de aumento e sobre a elevação da temperatura interfacial. Pode-se destacar os trabalhos de **BHATTACHARYA et al. (1988)**, **ASAI et al. (1985)**, **ALLAN e MANN (1979 e 1982)** e **MANN e MOYES (1977)**.

**LEYE e FROMENT (1986)** propõem um modelo matemático, para coluna de recheio operando não-isotermicamente, no caso de absorção com reação química. A partir dos dados da coluna, bem como do número total de pratos, das composições, dos fluxos, da temperatura e pressão do gás e das vazões das alimentações e retiradas laterais, tem-se calculados as vazões, as composições e os perfis de pressão e temperatura em cada prato. As simulações são realizadas, e, na etapa de projeto, determina-se o número de pratos requeridos para ocorrer uma dada absorção. A ênfase do trabalho está direcionada no estabelecimento de parâmetros significativos, tais como, os dados das propriedades físicas, as resistências de ambas as fases e os efeitos de calor, onde se incluem o calor de solução, o calor de reação e o calor sensível em ambas as fases.

#### I-5-1 - ABSORÇÃO GASOSA COM REAÇÃO QUÍMICA EM CONDIÇÕES NÃO-ISOTÉRMICAS E VOLATILIDADE DO REAGENTE LÍQUIDO

A grande maioria dos trabalhos no campo das transferências simultâneas de massa e calor, com reação química, em condições exotérmicas, desconsidera a vaporização da fase líquida. Em muitos sistemas práticos, especialmente em reatores de laboratório, a vaporização do reagente líquido pode reduzir drasticamente o aumento de temperatura interfacial. Por esta razão, justifica-se a importância de se estudar os efeitos da volatilidade do reagente líquido sobre o fator de aumento. Existem várias possibilidades para que esta influência possa se tornar muito significativa, dependendo da intensidade do fluxo de vapor formado que é função também, entre outros fatores, da temperatura alcançada pela fase líquida.

Este problema é identificado e teoricamente analisado por **AL-UBAIDI e SELIM (1992)**, através da teoria do filme. Os resultados das taxas de absorção se encontram em função do número de Hatta e da taxa difusional do reagente gasoso em relação ao reagente líquido. O efeito da volatilidade do líquido sobre a temperatura na interface, torna-se menos significativo quando os valores do número de Hatta tendem a zero ou a infinito. Contudo, torna-se mais pronunciado

quando a taxa difusional decresce devido ao consumo do reagente líquido, próximo à interface gás-líquido.

**SHAIKH e VARMA (1984)** e **PANGARKAR (1974)** seguem a mesma linha de pesquisa, relevando o caso particular tratado neste tópico e estudando os processos de oxidação de aldeídos e cloração de olefinas, os quais apresentam o reagente líquido com a volatilidade acentuada.

## I-6 - TRANSFERÊNCIAS DE MASSA E CALOR NA INTERFACE COM REAÇÃO QUÍMICA

As condições de fluxos de massa e de calor na interface são muito importantes para o entendimento das interações existentes entre as variáveis do processo. A força motriz de ambos os fenômenos é função da temperatura e concentração do reagente gasoso na interface, que uma vez determinados, define-se o comportamento do processo. Neste âmbito, diversos trabalhos são encontrados na literatura. A seguir, comentaremos alguns deles para o caso isotérmico.

**KLEINMAN e REED (1995)** analisam a transferência de massa na interface de um reagente sendo transferido de uma bolha para o interior de um filme líquido, em repouso, onde ocorre uma reação química. É considerado apenas o modelo difusivo para a bolha. Além disso, a resistência para a transferência de massa na interface é calculada em termos da soma das resistências individuais de cada fase. O problema tem sido resolvido analiticamente, utilizando-se a transformada de Laplace. No entanto, para se obter o valor exato do número de Sherwood, aproximações foram realizadas no modelo, dependendo do número de Damkohler. Quando este apresentar um valor alto em torno de 500, tem-se o caso limite em que a resistência à transferência de massa dentro da bolha se torna desprezível. Para valores do número de Damkohler que não são suficientemente altos, a aproximação também é aplicada ao método, tornando-se viável a solução analítica.

**VULCHANOV e BOYADJIEV (1990)** aborda a influência da direção da transferência de massa na interface e sua relação com os efeitos não-lineares no sistema gás-líquido. Assim, o estudo avalia a influência da direção da transferência de massa sobre a respectiva taxa. O problema é resolvido numericamente com a aproximação da teoria da camada limite.

A maioria dos trabalhos publicados tem sido restrita aos casos nos quais a resistência à transferência de massa ocorre em uma das fases enquanto na outra fase é desprezível. Exceções

podem ser atribuídas aos trabalhos de **OLIVER e CHUNG (1986, 1990)**, **NGUYEN et al. (1993)**, **ABRAMZOM e BORDE (1980)**, **ANDRADE (1972, 1985)**, e **HACKENBERG e ANDRADE (1975, 1982)** que discutem de uma maneira ampla os aspectos relativos aos coeficientes de transferência de massa e de calor, abordando inclusive os efeitos simultâneos. É feito um levantamento bibliográfico extenso, sendo os resultados teóricos obtidos, comprovados experimentalmente.

Há uma extensa literatura que trata da influência dos mecanismos físicos sobre a transferência de massa na interface. Reportando-se ao caso de um processo simultâneo de transferências de massa e calor, **SHAH (1972)** analisa o problema do aumento da temperatura na interface, quando ocorre uma reação gás-líquido de primeira ordem, e a influência desta temperatura sobre a solubilidade, taxa de reação e coeficiente de difusão.

## I-7 - ABSORÇÃO DE SO<sub>2</sub> EM SOLUÇÕES AQUOSAS

A absorção de dióxido de enxofre em meio líquido aquoso é um processo de importância considerável na indústria química, principalmente para a purificação dos gases exauridos para o controle da poluição do ar atmosférico. Um número de estudos experimentais tem sido reportados na literatura a respeito desse processo. Contudo, poucos estudos estão associados à análise teórica dos dados de taxa de absorção, levando-se em consideração a cinética da reação química.

Ressaltando-se alguns trabalhos publicados, os quais merecem destaque por considerarem a reação de hidrólise do dióxido de enxofre, em condições isotérmicas, e por se relacionarem mais diretamente com a proposta presente, tem-se:

**PASIUK-BRONIKOWSKA e RUDZINSKI (1991)** desenvolvem uma modelagem baseada na teoria do filme, aplicada à absorção de dióxido de enxofre em soluções aquosas. A habilidade do método para predizer as taxas de absorção, fatores de aumento e perfis de concentração para os reagentes é bem sucedida, uma vez que os resultados teóricos são comparados com os experimentais, retirados dos casos selecionados na literatura, em condições isotérmicas. As soluções de eletrólitos utilizados para a absorção é de hidróxido de cálcio e sulfito de sódio.

**CHANG e ROCHELE (1981, 1982)** realizam um estudo teórico-experimental para a absorção do dióxido de enxofre pela água pura, e também por soluções aquosas básicas e ácidas a



25°C. O dióxido de enxofre se encontra diluído com nitrogênio na mistura gasosa, que alimenta o topo de uma célula contendo um meio líquido sob a ação de um agitador. As taxas de transferência de massa da fase líquida são precisamente modeladas pela teoria da superfície renovável, considerando a hidrólise do SO<sub>2</sub> dissolvido como uma reação instantânea e reversível. Eles tratam também em obter uma modelagem para os fatores de aumento de transferência de massa com reações instantânea, simples e múltiplas. Na abordagem, eles utilizam uma aproximação da teoria do filme, com um afastamento dos resultados em relação da teoria da superfície renovável de 10%.

**ZARITZKY e CALVELO (1979)** utilizam a técnica fotográfica para medir a variação do volume de bolhas de SO<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> se elevando no interior da água, com o objetivo de comprovar a validade do modelo matemático que determina os coeficientes de transferência de massa de ambas as fases. As equações diferenciais que governam o fenômeno, inclui circulação interna à bolha. A partir do coeficiente de transferência de massa externo à bolha, avaliado da teoria de Higbie e dos dados experimentais, o coeficiente de transferência de massa interno à bolha é calculado e representado graficamente em função do número de Peclet. Valores teóricos foram comparados com os experimentais, obtendo-se uma concordância satisfatória. Valores baseados no modelo de bolha estagnante também são analisados.

**HIKITA et al. (1978)** estuda o mecanismo de absorção do SO<sub>2</sub> pela água com base na teoria de absorção química, considerando a reação de hidrólise. As equações diferenciais que descrevem a difusão de todas as espécies na fase líquida (reagentes e produtos), baseiam-se no modelo da penetração e se obtém uma solução analítica aproximada do modelo do filme, proposto por Higbie. O experimento consiste numa coluna de parede úmida em contato com um fluxo de gás, em temperaturas de 15°C, 25°C, 35°C e 45°C.

**BJERLE et al. (1972)** constroem um reator de jato laminar para o estudo da absorção de dióxido de enxofre por uma solução de hidróxido de sódio e carbonato de cálcio. A resistência da fase gasosa é calculada teoricamente e determinada através de experimentos. A teoria é baseada no modelo da penetração.

**DANCKWERTS (1968)** realiza um estudo teórico do efeito do mecanismo de uma reação instantânea e reversível sobre a taxa de absorção, comparando-se com a absorção física. Por sua vez, **HAN e PARK (1990)** utilizam o critério da absorção física apenas, desprezando-se a hidrólise, para o desenvolvimento do modelo. Eles investigam um experimento de uma absorção de uma simples bolha de SO<sub>2</sub> diluído no N<sub>2</sub>, elevando-se no interior de uma coluna de água pura,

parada, como a fase contínua. É aplicada a equação de estado para o gás ideal e chega-se a obtenção da concentração na interface da fase líquida, adotando-se as seguintes aproximações:

- a absorção ocorre isotermicamente;
- a água é um fluido incompressível;
- a lei de Henry é aplicada na interface;
- a tensão superficial na interface da bolha é desprezada.

A taxa de absorção de  $\text{SO}_2$  da bolha observada é cerca de de 30% inferior ao modelo da superfície renovável e 10% em relação ao modelo do filme.

## CAPÍTULO II - MODELAGEM MATEMÁTICA PARA ABSORÇÃO GASOSA ISOTÉRMICA

### II-1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da modelagem matemática é direcionado para descrever o comportamento dinâmico de um processo de absorção isotérmico de uma bolha isolada, ocorrendo uma reação química na fase contínua.

O modelo teórico considera um comportamento transiente na interface, de maneira que a concentração na superfície da bolha varia com o tempo. Também é admitido que o reagente gasoso se solubiliza na interface, em sua concentração de saturação. Essas condições visam aproximar o modelo teórico de uma representação adequada do que acontece na realidade.

A partir da obtenção da concentração interfacial em ambas as fases, a taxa de transferência de massa, assim como os parâmetros associados aos mecanismos envolvidos, são facilmente determinados.

Nos experimentos realizados e utilizados para a comprovação experimental do modelo, foi escolhido o sistema de absorção do dióxido de enxofre pela água pura. Conforme se sabe, essa reação de hidrólise, que acontece simultaneamente com a absorção gasosa, classifica-se como instantânea e reversível. Ela se caracteriza por uma taxa de reação elevada e que segundo **EIGEN et al. (1961)**, tem o valor de  $3,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ . Além disso, a constante de equilíbrio é muito pequena e de acordo com o trabalho de **JOHNSTONE e LEPPLA (1934)**, tem um valor de  $1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$  para diluição infinita e  $25^\circ\text{C}$ .

Algumas hipóteses simplificadoras são utilizadas na metodologia proposta, as quais podem ser aplicadas plenamente dentro do domínio operacional que será adotado. Considera-se o modelo da bolha estagnada e com geometria esférica. Neste caso, considera-se somente difusão no interior da bolha, simplificando a equação que representa o perfil de concentração na fase dispersa. Torna-se conveniente esta consideração, uma vez que o modelo para o interior da bolha fica reduzido simplesmente à equação da difusividade mássica e o tratamento matemático se torna mais simplificado. Essa aproximação condiz com o próprio modelo físico. De fato, trabalha-se com uma célula de borbulhamento com uma profundidade pequena de líquido em seu interior, de tal forma que o tempo de residência da bolha em contato com a fase contínua é tão pequeno, que se pode considerar insuficiente para o desenvolvimento de um perfil interno de velocidade.

Outra consideração feita é que a concentração na fase líquida é constante no intervalo do tempo de residência, de tal maneira que a sua variação dá-se na forma de um salto, à medida em que se procede a integração das equações para um determinado tempo de borbulhamento.

Assume-se que muito próximo à interface, forma-se um filme de líquido laminar e, baseado nisto, é calculado o coeficiente de transferência de massa na fase líquida.

A seguir, apresentaremos o desenvolvimento do modelo teórico, dividido em etapas, as quais se referem à determinação da concentração na interface, da taxa de transferência de massa e da quantidade de massa transferida para um determinado tempo de residência da bolha.

## II-2 - CONCENTRAÇÃO NA SUPERFÍCIE DA BOLHA

Na seqüência, procede-se um tratamento analítico para a equação de balanço de massa no interior da bolha e da equação que representa o fluxo na interface.

O problema será resolvido numericamente, sendo proposta uma solução que envolva os métodos da COLOCAÇÃO ORTOGONAL [VILLADSEN e MICHELSEN (1978)], RUNGE-KUTTA DE 4<sup>A</sup>. ORDEM e NEWTON-RAPHSON [CARNAHAN et al. (1969)].

Esses métodos serão empregados convenientemente para a determinação do perfil de concentração da fase gasosa no interior da bolha, e da variação da concentração com o tempo para a fase líquida.

Uma representação gráfica do modelo físico é mostrada na figura II-2-1, onde  $C_A(r, t)$  é a concentração do componente A no interior da bolha;  $C_{ASG}(t)$  é a concentração do componente A da fase dispersa na interface e  $C_{ASL}(t)$  é a concentração do componente A na interface, referida à fase líquida.

Fase 1: Gás

Fase 2: Líquido

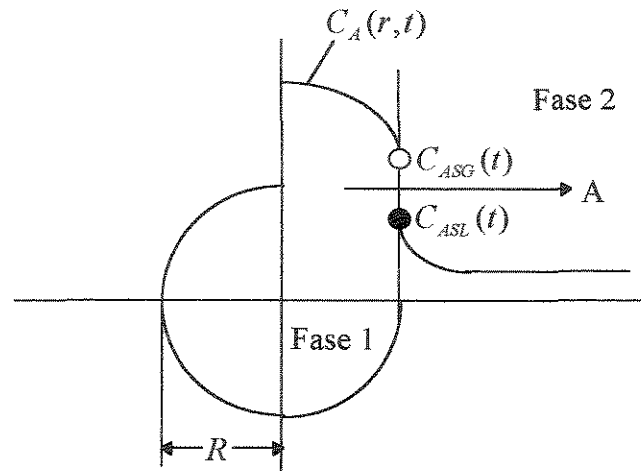


Figura II-2-1 - Modelo de bolha esférica.

A equação de balanço de massa no interior da bolha em coordenadas esféricas pode ser escrita na forma:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left( v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial C_A}{\partial \phi} \right) = \delta_{AG} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \phi^2} \right] + R_A \quad (1)$$

onde:

$\delta_{AG}$  = difusividade do componente A na fase dispersa;

$R_A$  = taxa de reação do componente A na fase dispersa.

Considerando-se que:

- 1) o perfil de velocidade no interior da bolha é nulo;
- 2) há simetria esférica, portanto  $C_A = C_A(r, t)$  e tomando-se o raio da bolha igual a  $R$ ;
- 3) não há reação no interior da bolha,  $R_A = 0$ ;
- 4)  $\delta_{AG}$  é constante;

então, a equação (1) fica reduzida a uma forma simplificada, unidimensional, dada por:

$$\delta_{AG} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right] = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2)$$

Associada a esta equação, temos as seguintes condições inicial e de contorno:

$$\text{C.I: } t = 0, \quad C_A = C_{AO} \quad (2a)$$

$$\text{C.C.1: } r = R, \quad C_A = C_{ASG}(t); \quad (2b)$$

$$\text{C.C.2: } r = 0, \quad C_A < \infty; \quad (2c)$$

onde  $C_{AO}$  é a concentração inicial da bolha.

Na interface, consideraremos a seguinte relação para o fluxo de massa:

$$-\delta_{AG} \left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=R} = K_L (C_{ASL}(t) - C_{AL}(t)) \quad (3)$$

onde:

$C_{AL}(t)$  = concentração do componente A na fase líquida;

$K_L$  = coeficiente de transferência de massa na fase líquida.

Convém aqui ressaltar o caráter transiente considerado para a concentração na interface, gerando um problema do tipo “contorno livre”.

## VARIÁVEIS ADIMENSIONAIS

De maneira a representar-se o perfil de uma forma contínua, conforme mostrado na figura II-2-2, definiremos um conjunto de variáveis adimensionais de acordo com o seguinte:

Fase 1: Gás

Fase 2: Líquido

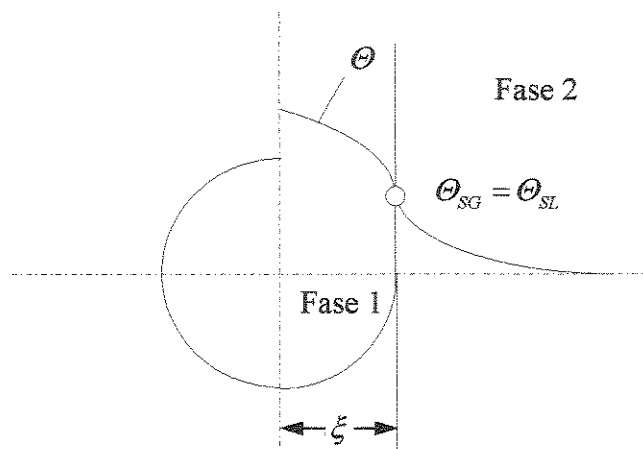


Figura II-2-2 - Modelo da bolha esférica - variáveis adimensionalizadas.

$\theta$  - concentração na fase gasosa (interior da bolha)

$$\theta = \frac{C_{A0} - C_A(r, t)}{C_{A0}} \quad (4)$$

$\theta_L$  - concentração na fase líquida

$$\theta_L = \frac{C_{ASLO} - C_{AL}(t)}{C_{ASLO}} \quad (5)$$

onde  $C_{ASLO}$  é a concentração inicial da interface na fase contínua.

$\theta_{SG}$  - concentração na interface - fase gasosa

A partir da equação (4):

$$\theta_{SG} = \frac{C_{AO} - C_{ASG}(t)}{C_{AO}} \quad (6)$$

$\theta_{SL}$  - concentração na interface - fase líquida

A partir da equação (5):

$$\theta_{SL} = \frac{C_{ASLO} - C_{ASL}(t)}{C_{ASLO}} \quad (7)$$

Demonstraremos a seguir que  $\theta_{SG} = \theta_{SL}$ , o que resulta na continuidade do perfil de concentração.

Para a maioria dos gases que são absorvidos, espera-se que a lei das pressões de equilíbrio aplicada à interface, seja seguida, até aproximadamente a pressão de 5 atm. No caso em que o gás possui uma solubilidade baixa, este limite pode ser ampliado para o valor de 34 atm, conforme **TREYBAL (1980)**.

Admitindo-se que na interface as concentrações nas fases líquida e gasosa obedecem a uma relação de solubilidade entre si, segundo a lei de Henry, podemos escrever para a interface que:

$$C_{ASL}(t) = H^* C_{ASG}(t) \quad (8)$$

onde:

$$H^* = H R_G T \quad (9)$$

e:

$H$  é a constante da lei de Henry;

$R_G$  é a constante dos gases ideais;

$T$  é a temperatura absoluta.



O sistema de absorção escolhido para este trabalho, é constituído por água como fase contínua, e dióxido de enxofre como fase dispersa. Para a solubilidade do dióxido de enxofre em água, utilizaremos os resultados de **RABE e HARRIS (1963)**, os quais mediram a solubilidade em uma faixa extensa de concentração e temperatura. Os valores experimentais das pressões parciais de vapor do dióxido de enxofre foram avaliados numa faixa de 30°C a 80°C. A partir daí, eles definiram uma correlação empírica para a constante da lei de Henry, e sugeriram que os dados fossem extrapolados para temperaturas que não se enquadram nesta faixa. Eles apresentaram seus resultados na forma da constante da lei de Henry para o SO<sub>2</sub> não ionizado:

$$H = \exp(2851,1/T - 9,3795) \quad (10)$$

em que  $T$  é a temperatura em K.

Da equação (8) e considerando-se o instante inicial, temos que:

$$C_{ASLO} = H^* C_{AO} \quad (11)$$

Multiplicando e dividindo a relação (6) por  $H^*$ , temos:

$$\theta_{SG} = \frac{H^* C_{AO} - H^* C_{ASG}(t)}{H^* C_{AO}} \quad (12)$$

Considerando (8) e (11) e comparando com (7), podemos escrever:

$$\theta_{SG} = \frac{C_{ASLO} - C_{ASL}(t)}{C_{ASLO}} = \theta_{SL} \quad (13)$$

Para a adimensionalização do problema inicial, definiremos um raio  $\xi$  e um tempo  $\tau$ , adimensionais, através de:

$$\xi = \frac{r}{R} \quad (14)$$

$$\tau = \frac{\delta_{AG} t}{R^2} \quad (15)$$

Substituindo as variáveis adimensionais e suas derivadas em relação ao espaço e ao tempo nas equações (2) e (3), tem-se:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \quad (16)$$

e,

$$\delta_{AG} C_{AO} \frac{1}{R} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = K_L (C_{ASL}(t) - C_{AL}), \quad (17)$$

respectivamente.

Adimensionalizando as condições inicial e de contorno referentes as equações (2a), (2b) e (2c):

$$\text{C. I: } \tau = 0, \quad \theta = 0; \quad (18)$$

$$\text{C.C.1: } \xi = 1, \quad \theta = \theta_{SG}(\tau); \quad \theta_L = \theta_{SL}(\tau); \quad \theta_{SG}(\tau) = \theta_{SL}(\tau); \quad (19)$$

$$\text{C.C.2: } \xi = 0, \quad \theta < \infty \quad (20)$$

Evidentemente que a solução do nosso problema depende do coeficiente de transferência de massa da fase contínua  $K_L$ , o qual incorpora o efeito da reação química no processo de absorção estudado. Portanto, apresentaremos a seguir a sua determinação a partir da conhecida teoria do filme.

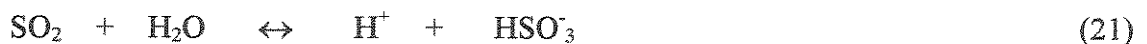
## II-2-1- CÁLCULO DO $K_L$ PELA TEORIA DO FILME

O desenvolvimento do cálculo do  $K_L$  é baseado na solução analítica exata das equações diferenciais que descrevem o modelo do filme, proposto por Higbie, e se encontra detalhado no **BIRD et al. (1960)**.

Este modelo especifica a difusão de um ou mais componentes, no interior de um filme líquido, muito próximo à interface, quando ele está submetido a um movimento descendente. Devido ao movimento do líquido, a transferência de massa também acontece através do mecanismo convectivo. A restrição de que a difusão acontece lentamente, deve ser atendida. Isto indica que o componente em difusão não penetrará muito dentro do filme líquido, isto é, a distância que penetra é bem pequena em comparação com a espessura do filme. Outra consideração é que a solubilidade do gás na fase líquida deve ser baixa. Neste propósito, a viscosidade do líquido não varia apreciavelmente durante o processo de absorção, tornando-se constante com o tempo de borbulhamento.

A teoria tem ampla aplicação em absorção gasosa de bolhas que se elevam no interior de um líquido parado. À medida em que as bolhas se elevam, o líquido se move descendentemente em relação à bolha, e cessa, quando alcança a base da bolha. Assume-se que próximo à interface, há um filme estagnante de espessura  $x_m$ , através do qual o processo de transporte do componente A acontece, simplesmente, por difusão molecular. As condições no meio líquido são constantes, exceto no interior do filme, desse modo, toda a força motriz é inteiramente empregada no fenômeno de transporte molecular dentro do filme. Além disso, o tempo de contato é certamente pequeno e satisfaz a condição de que a penetração do gás dissolvido é pequena. A representação gráfica do modelo considerado encontra-se na figura II-2-1-1.

Quando o dióxido de enxofre é absorvido pela água, a seguinte reação de hidrólise acontece na fase líquida:



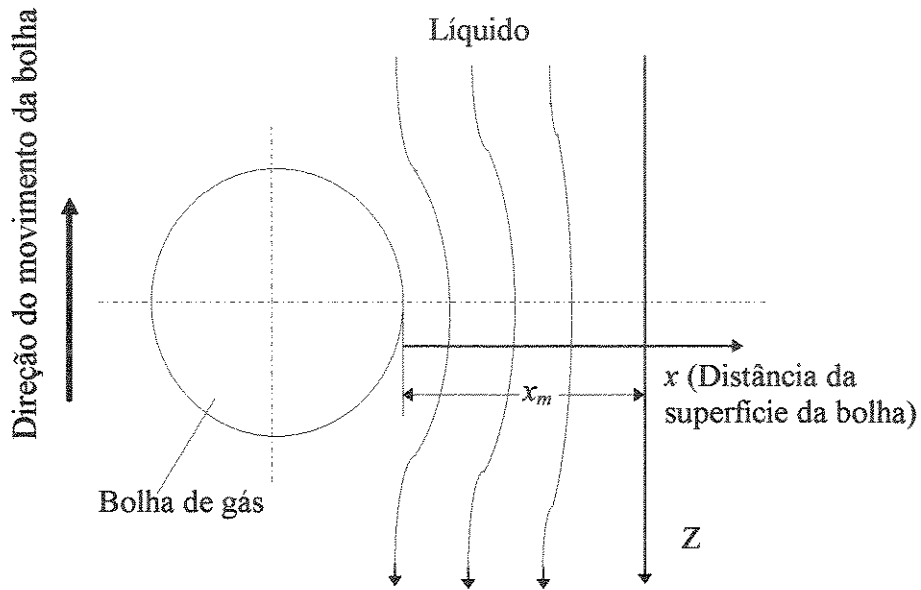


Figura II-2-1-1 - Absorção de uma bolha de gás.

O valor da constante de equilíbrio  $K$  da reação é:

$$K = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[SO_2]} \quad (22)$$

A constante de equilíbrio para a reação foi escolhida do trabalho de **RABE E HARRIS (1963)**. Eles determinaram uma correlação baseada em resultados experimentais da primeira constante de dissociação do ácido sulfuroso, combinada às medidas de condutividade a várias temperaturas. A equação é escrita na forma:

$$K = \exp\left(\frac{1972,5}{T} - 10,9670\right) \quad (23)$$

em que  $T$  é a temperatura em K.

O processo de absorção é acompanhado, portanto, por uma reação instantânea, reversível (por razões já ditas anteriormente), da forma:



onde:

$$C_{AL} = [SO_2]; \quad C_{EL} = [H^+] \quad e \quad C_{FL} = [HSO_3^-]$$

Pressupõe-se que as concentrações molares  $C_{EL}$  e  $C_{FL}$  são iguais, assim como as respectivas difusividades do  $H^+$  e  $HSO_3^-$ . A partir daí, aplica-se o balanço de massa para o líquido, correspondendo a seguinte equação diferencial:

$$\frac{-\partial C_{AL}}{\partial t} + \delta_{AL} \frac{\partial^2 C_{AL}}{\partial x^2} - \frac{\partial C_{EL}}{\partial t} + \delta_{EL} \frac{\partial^2 C_{EL}}{\partial x^2} = \frac{\partial N_A}{\partial t} \quad (25)$$

onde:

$N_A$  = fluxo de massa do componente A combinado na interface, ou seja, os fluxos de A não ionizado mais o produto da reação;

$\delta_{AL}$ ,  $\delta_{EL}$  = difusividades do reagente e do produto da reação, respectivamente, na fase líquida.

As condições inicial e de contorno, são:

$$1) \quad t = 0, \quad x > 0; \quad C_{AL} = C_{AL0}, \quad C_{EL} = C_{EL0}; \quad (26)$$

$$2) \quad t > 0, \quad x = 0; \quad C_{AL} = C_{ASL}(t) \quad (27)$$

$$3) \quad t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty; \quad C_{AL} = C_{AL0}, \quad C_{EL} = C_{EL0}. \quad (28)$$

Por definição, no filme acontece a velocidade máxima  $v_{m\acute{a}x}$  de difusão no qual o componente se transfere de uma fase para outra. Considerando a coordenada Z referente à altura do líquido na

$$\text{célula:} \quad dt = \frac{dZ}{v_{m\acute{a}x}} \quad (29)$$

Substituindo-se a equação (29) em (25):

$$-v_{m\acute{a}x} \left( \frac{\partial C_{AL}}{\partial Z} + \frac{\partial C_{EL}}{\partial Z} \right) + \delta_{AL} \frac{\partial^2 C_{AL}}{\partial x^2} + \delta_{EL} \frac{\partial^2 C_{EL}}{\partial x^2} = \frac{\partial N_A}{\partial t} \quad (30)$$

A solução da equação (30) é dada conforme **BIRD et al. (1960)** (os cálculos se encontram no apêndice A). Chega-se a uma expressão para a taxa de transferência de massa média, cuja expressão é dada por:

$$N_A = 2 \sqrt{\frac{\delta_{AL}}{\pi t_{exp}}} (C_{ASL}(t) - C_{AL}) + 2 \sqrt{\frac{\delta_{EL}}{\pi t_{exp}}} (C_{ESL}(t) - C_{EL}). \quad (31)$$

em que  $t_{exp}$  é considerado o tempo de exposição requerido para o líquido deslizar ao longo da bolha, do topo à base. Por definição, este tempo é fixo e extremamente pequeno, igual ao diâmetro da bolha dividido por sua velocidade de ascensão. No entanto, no presente trabalho, assume-se que o  $t_{exp}$  representa o tempo de contato da bolha com o líquido, variável ao longo do processo. Através dessa tentativa, o tempo de exposição da bolha não se limita a um valor predeterminado que restringe o tempo que ela deve transferir sua massa. Assim, há possibilidade de estudar o sistema com uma amplitude maior para  $t_{exp}$ . Porém, torna-se necessário o esclarecimento, de que o tempo de residência da bolha no líquido, deva ser pequeno o suficiente para não comprometer o modelo do filme. A validade das considerações empregadas, serão comprovadas a partir dos resultados experimentais.

Através da reação de hidrólise:

$$C_{EL} = \sqrt{K} \sqrt{C_{AL}} \quad (32)$$

então:

$$C_{ESL} = \sqrt{K} \sqrt{C_{ASL}(t)} \quad (33)$$

Substituindo-se as equações (32) e (33) em (31), e arranjando-se os termos, obtém-se:

$$N_A = 2 \sqrt{\frac{\delta_{AL}}{\pi t}} \left[ 1 + \sqrt{\frac{\delta_{EL}}{\delta_{AL}}} \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{C_{ASL}(t)} + \sqrt{C_{AL}}} \right] (C_{ASL}(t) - C_{AL}). \quad (34)$$

A equação (34) representa o fluxo de massa do  $SO_2$  total através da interface, isto é, do  $SO_2$  livre, combinado aos produtos da reação ( $SO_2$  ionizado).

Portanto, o coeficiente de transferência de massa é dado por:

$$K_L = 2 \sqrt{\frac{\delta_{AL}}{\pi t}} \left[ 1 + \sqrt{\frac{\delta_{EL}}{\delta_{AL}} \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{C_{ASL}(t)} + \sqrt{C_{AL}}}} \right] \quad (35)$$

onde o fator  $\phi$ , de aumento da transferência de massa devido à hidrólise é dado por:

$$\phi = 1 + \sqrt{\frac{\delta_{EL}}{\delta_{AL}} \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{C_{ASL}(t)} + \sqrt{C_{AL}}}}. \quad (36)$$

Como podemos verificar, este fator independe das condições hidrodinâmicas da fase contínua. Simplesmente, o consumo do soluto através de uma reação química instantânea, aumenta a velocidade de transferência de massa.

Substituindo-se a equação (35) na equação (17), e adimensionalizando:

$$\left. \frac{-\partial \theta}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{C_{ASLO}}{C_{AO}} \frac{\delta_{AL}^{1/2}}{\delta_{AG}^{1/2}} \frac{1}{\sqrt{\tau}} \left[ 1 + \sqrt{\frac{\delta_{EL}}{\delta_{AL} C_{ASLO}} \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{C_{ASL}(t)} + \sqrt{C_{AL}}}} \right] (\theta_{SL} - \theta_L). \quad (37)$$

Definindo-se as constantes:

$$H = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{C_{ASLO}}{C_{AO}} \frac{\delta_{AL}^{1/2}}{\delta_{AG}^{1/2}}; \quad (38)$$

$$F = \left( \frac{\delta_{EL}}{\delta_{AL} C_{ASLO}} \right)^{1/2} \sqrt{K}; \quad (39)$$

a equação (37) pode ser escrita na forma:

$$\left. \frac{-\partial \theta}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = H \left[ 1 + \frac{F}{\sqrt{1-\theta_{SL}} + \sqrt{1-\theta_L}} \right] \frac{1}{\sqrt{\tau}} (\theta_{SL} - \theta_L) \quad (40)$$

Um quadro representativo do sistema de equações diferenciais, adimensionalizadas, correspondentes às equações (16) e (40) do modelo e às condições iniciais e de contorno, é apresentado a seguir:

$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \quad (16)$ <p>C. I: <math>\tau = 0, \theta = 0 \quad (18)</math></p> <p>C.C.1.: <math>\xi = 1, \theta = \theta_{SG}(\tau); \theta_L = \theta_{SL}(\tau); \theta_{SG}(\tau) = \theta_{SL}(\tau) \quad (19)</math></p> <p>C.C.2.: <math>\xi = 0, \theta &lt; \infty. \quad (20)</math></p>	Interior da Bolha
$\left. \frac{-\partial \theta}{\partial \xi} \right _{\xi=1} = H \left[ 1 + \frac{F}{\sqrt{1-\theta_{SL}} + \sqrt{1-\theta_L}} \right] \frac{1}{\sqrt{\tau}} (\theta_{SL} - \theta_L) \quad (40)$	Interface

A solução analítica referente às equações diferenciais do interior da bolha, equação (16), e à relação de fluxo na interface, equação (40), apresentou grandes dificuldades matemáticas. Utilizou-se o método da transformada de Laplace para a resolução do sistema de equações. No entanto, não se obteve a inversa da transformada de Laplace nas tabelas convencionais da literatura (este desenvolvimento se encontra no apêndice B). Dessa forma, adotou-se uma solução numérica para a resolução do problema, conforme apresentada a seguir.

### SOLUÇÃO NUMÉRICA

O método da COLOCAÇÃO ORTOGONAL, para problemas com simetria física, é utilizado para a resolução das equações diferenciais do interior da bolha, equação 16, e da relação de fluxo na interface, equação (40). O perfil de concentração adimensionalizado, torna-se uma função contínua, apropriada para o emprego da colocação ortogonal. O polinômio de Lagrange é utilizado neste trabalho, para a aproximação das equações diferenciais. O polinômio de Jacobi é escolhido para a determinação dos pontos de colocação. Uma referência para este assunto é **VILLADSEN e MICHELSEN (1978)**.

A equação diferencial para o interior da bolha foi integrada pelo método numérico de RUNGE-KUTTA de 4ª. ordem. A condição de contorno, a qual consiste na relação de fluxo na



interface, é aplicada para determinar-se a concentração na interface, via fase líquida, utilizando-se o método numérico de NEWTON-RAPHSON. A partir daí, a concentração na interface, fase gasosa, está automaticamente determinada pois,  $\theta_{SG} = \theta_{SL}$ .

A teoria dos dois últimos métodos numéricos citados, encontra-se detalhada no **CARNAHAN et al. (1969)**.

### II-3 - EQUAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO NA INTERFACE - FASE LÍQUIDA

A partir dos resultados numéricos do perfil de concentração do líquido na interface, variando com o tempo de borbulhamento, obtém-se uma correlação através do método de ajuste dos SIMPLEX MODIFICADOS, **PRESS et al. (1988)**.

A correlação escolhida deve apresentar bons desvios médios relativos aos resultados numéricos. Estipulou-se neste trabalho, um valor menor que 1,5% para um bom desvio médio. Este valor sugere uma aproximação condizente, em que a diferença mínima entre as concentrações em termos de ordem de grandeza é verificada na quarta casa decimal, quando representadas em  $\text{g/cm}^3$ .

Várias equações foram criadas para se obter uma concordância satisfatória com os resultados numéricos. Elas representam funções exponenciais e as mais comumente utilizadas na escolha da qual corresponde o desvio médio mais adequado, estão relacionadas a seguir:

$$C_{ASL}(t) = C_{ASLO} \exp(-At) \quad (41)$$

$$C_{ASL}(t) = \frac{C_{ASLO}}{(I+At)} + B \frac{t}{C+t} \quad (42)$$

$$C_{ASL}(t) = C_{ASLO} \frac{\exp(-At)}{I+Ct} + B \left( \frac{t}{D+t} \right) \quad (43)$$

$$C_{ASL}(t) = -C_{ASLO} \left[ \left( Et \exp(-Dt) - \exp(-Bt) \right) \frac{\exp(-At)}{(I+Ct)^2} \right] \quad (44)$$

$$C_{ASL}(t) = -C_{ASLO} \left( Et \exp(-Dt) - \exp(-Bt)(I+ Ft) \right) \frac{\exp(-At)}{(I+Ct)^2} \quad (45)$$

$$C_{ASL}(t) = -C_{ASLO} \left[ Et \exp(-Dt) - \exp(-Bt)(1 + Ft) \right] \frac{(1 + At)^2}{(1 + Ct)^2} \quad (46)$$

$$C_{ASL}(t) = -C_{ASLO} \left[ \frac{Et \exp(-Dt)}{(1 + It)^2} - \exp(-Bt)(1 + Ft) \right] \frac{(1 + At)^2}{(1 + Ct)^2} + G \frac{\sqrt{t}}{(\sqrt{t} + H)} \quad (47)$$

onde  $A, B, C, D, E, F, G, H$  e  $I$  são parâmetros ajustáveis a cada problema específico.

## II-4 - FLUXO DE MASSA

A partir do comportamento da interface, determinado por uma das equações de  $C_{ASL}(t)$ , eqs. (41) à (47), o fluxo de massa  $N_A$  através da interface, pode ser obtido pela relação definida em (3). Então, substituindo na equação (3) o valor de  $K_L$  dado pela equação (35), obtém-se para o fluxo de massa:

$$N_A = -\delta_{AG} \left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=R} = 2 \sqrt{\frac{\delta_{AL}}{\pi t}} \left[ 1 + \sqrt{\frac{\delta_{EL}}{\delta_{AL}}} \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{C_{ASL}(t)} + \sqrt{C_{AL}}} \right] (C_{ASL}(t) - C_{AL}) \quad (48)$$

Integrando a equação (48) na superfície da bolha, obtemos a taxa de massa transferida por bolha:

$$\bar{W}_L = 8 \pi^{1/2} R^2 \delta_{AL}^{1/2} \frac{1}{\sqrt{t}} \left[ 1 + \sqrt{\frac{\delta_{EL}}{\delta_{AL}}} \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{C_{ASL}(t)} + \sqrt{C_{AL}}} \right] (C_{ASL}(t) - C_{AL}) \quad (49)$$

Para se obter a quantidade de massa transferida por bolha, basta integrar a equação (49) no tempo de 0 a  $\mathfrak{T}$ , onde  $\mathfrak{T}$  é o tempo de residência da bolha, ou dependendo do caso, o tempo que a bolha gasta para transferir a massa do soluto até o equilíbrio. Esta integração pode ser realizada pelo método numérico de SIMPSON, cuja referência se encontra no **PRESS et al. (1988)**.

Convém salientar que o cálculo do fluxo de massa na interface se refere ao  $\text{SO}_2$  total, ou seja, ao  $\text{SO}_2$  que reagiu somado ao  $\text{SO}_2$  livre. No entanto, nas equações de balanço de massa na

fase contínua, a espécie A é tratada como sendo o SO<sub>2</sub> que não reagiu. É esta espécie que realmente irá saturar o meio e definir o início do equilíbrio.

A teoria do método da colocação ortogonal e seu emprego nas equações do modelo se encontram no apêndice C.

## II-5 - DEFINIÇÃO DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DAS FASES GASOSA E LÍQUIDA

Um dos princípios empregados na modelagem matemática, baseia-se na hipótese que os potenciais químicos da espécie A, em ambas as fases, são iguais na interface. Evidentemente, pode-se escrever o fluxo de A em cada fase, utilizando-se a curva de distribuição de equilíbrio, em que seus pontos representam as concentrações interfaciais. Esta curva é única, desde que a temperatura e pressão não variem durante o processo.

Escrevendo-se o fluxo de A em termos dos coeficientes de transferência de massa de cada fase, tem-se que:

$$N_A = K_L [C_{ASL}(t) - C_{AL}] = K_G [C_A(r,t) - C_{ASG}(t)] \quad (50)$$

em que  $K_L$  e  $K_G$  são os coeficientes locais de transferência de massa, da fase líquida e gasosa, respectivamente. Lembrando-se que  $K_L$  foi determinado pela teoria do filme anteriormente.

Vamos considerar um ponto representativo da concentração da fase líquida e gasosa, conforme a figura II-5-1. A partir daí, os coeficientes de transferência de massa globais são definidos. A conveniência da designação destes coeficientes, deve-se ao fato de facilitar a comparação dos resultados do modelo com os dados experimentais. Isto porque expressamos esses coeficientes através de um ponto fictício  $[C_{AL}^*, C_A^*(r,t)]$ , utilizado para o cálculo da força motriz global, substituindo-se o ponto referente a concentração na interface  $[C_{ASL}(t), C_{ASG}(t)]$ . Este, por sua vez, não permite uma medição experimental por alguma técnica que seja eficiente.

Desenvolvendo-se o fluxo de massa, considerando as definições para os coeficientes globais:

$$N_A = K_{GO} [C_A(r,t) - C_A^*(r,t)] \quad (51)$$

$$N_A = K_{LO} (C_{AL}^* - C_{AL}) \quad (52)$$

em que  $K_{GO}, K_{LO}$  são os coeficientes de transferência de massa globais das fases gasosa e líquida respectivamente.

$C_A^*(r,t)$  consiste na concentração de A na fase gasosa em equilíbrio com  $C_{AL}$ .

$C_{AL}^*$  consiste na concentração de A na fase líquida em equilíbrio com  $C_A$ .

Através da geometria da figura II-5-1, podemos extrair as seguintes relações:

$$\begin{aligned} C_A(r,t) - C_A^*(r,t) &= [C_A(r,t) - C_{ASG}(t)] + [C_{ASG}(t) - C_A^*(r,t)] \\ &= [C_A(r,t) - C_{ASG}(t)] + m' [C_{ASL}(t) - C_{AL}] \end{aligned} \quad (53)$$

em que  $m'$  é a inclinação da reta CM.

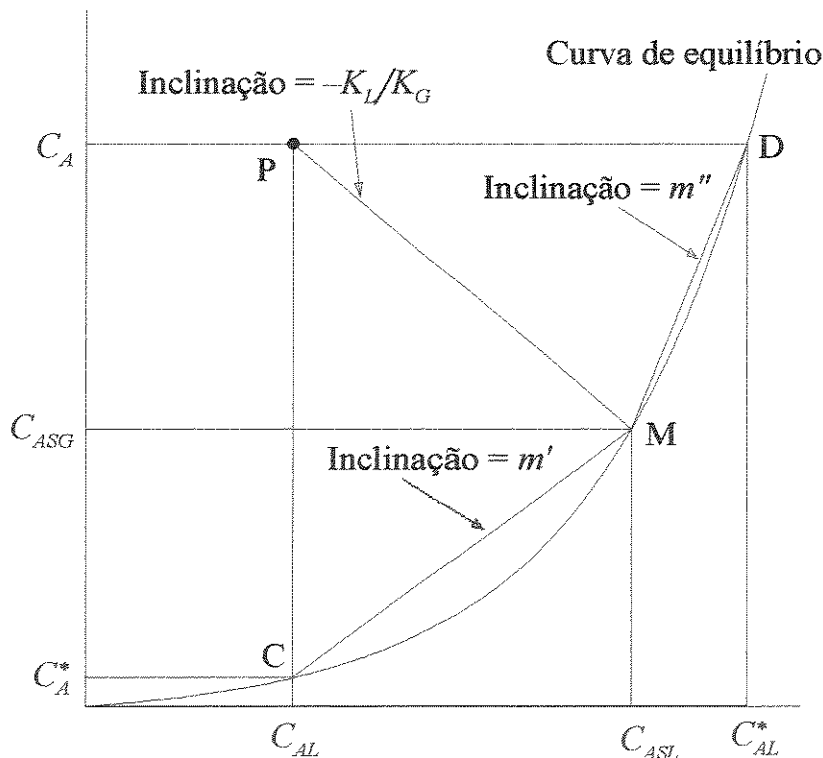


Figura II-5-1 - Diferenças de concentrações globais.

Substituindo-se as diferenças de concentração pelo fluxo e coeficiente local equivalente:

$$\frac{N_A}{K_{GO}} = \frac{N_A}{K_G} + \frac{m' N_A}{K_L} \quad (54)$$

$$\frac{1}{K_{GO}} = \frac{1}{K_G} + \frac{m'}{K_L} \quad (55)$$

A correlação (55) é chamada na literatura como a “teoria das duas resistências”. O coeficiente de transferência de massa global e local está em função do somatório dos coeficientes locais. Portanto, há uma contribuição das resistências das duas fases na resistência total de cada fase.

Através de análise similar, obtém-se o  $K_{LO}$  :

$$\frac{1}{K_{LO}} = \frac{1}{m'' K_G} + \frac{1}{K_L} \quad (56)$$

em que  $m''$  é a inclinação da reta MD na figura II-5-1.

Esta definição sobre os coeficientes está associada às condições de um ponto qualquer do sistema. No entanto, na prática, o sistema de absorção é formado por número infinito de pontos. Eles representam normalmente, as variações de concentração das fases em contato referidas. Dessa forma, o coeficiente de transferência de massa global e local, é variável de acordo com a localização do ponto.

Na literatura, também é definido um coeficiente global médio de todos os pontos. Ele pode ser aplicado em qualquer lugar da fase considerada. Ele é o próprio coeficiente de transferência de massa global e local, desde que a restrição a seguir seja obedecida: a quantidade  $m' \frac{K_G}{K_L}$  ou  $m'' \frac{K_L}{K_G}$  deve permanecer constante em qualquer ponto do sistema. Isto pode ser verificado facilmente, através das equações desenvolvidas para  $K_{GO}$  e  $K_{LO}$ .

De fato, pode acontecer que tanto os valores dos coeficientes individuais de cada fase, quanto os das inclinações  $m'$  ou  $m''$ , variem com a coordenada espacial do sistema, e acabem se compensando mutuamente. Em consequência, satisfaz a condição estabelecida. No entanto, deve-se enfatizar que teoricamente, os cálculos daquelas quantidades devem ser realizados para um

número infinito de pontos, para a comprovação da uniformidade dos valores. Só assim, o coeficiente de transferência de massa médio tem significado físico, podendo ser aplicado no aparato inteiro, caso os valores sejam iguais. Na verdade, depende-se de uma avaliação pontual devido à particularidade de resultados para cada ponto. Em síntese, a solução do problema pode ser viável, se consideramos  $m' = m'' = \text{cte.}$ , ou seja, a curva de distribuição de equilíbrio corresponde a uma linha reta. A partir daí, analisa-se apenas as variações dos coeficientes individuais de cada fase e se elas se compensam. Este critério é facilmente avaliado, desde que se conheça o perfil de composição em ambas as fases.

Baseando-se no comportamento genérico das composições de acordo com a figura II-5-2:

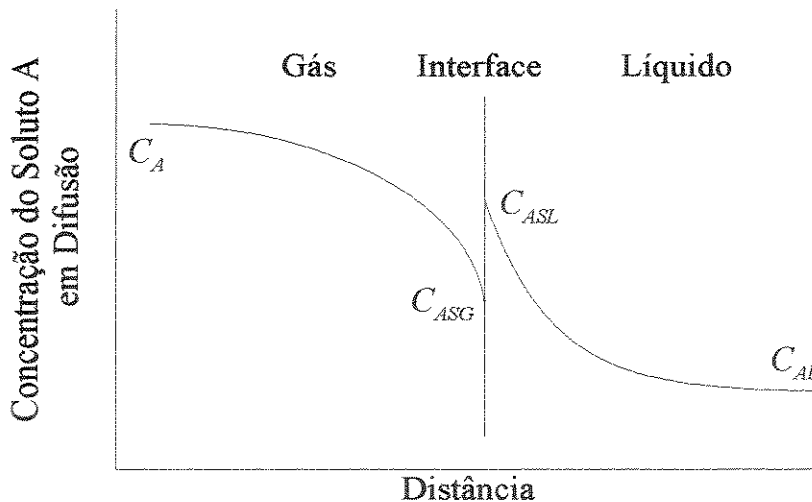


Figura II-5-2 - Conceito das duas resistências.

As composições estão relacionadas conforme a equação a seguir:

$$\frac{C_A(r,t) - C_{ASG}(t)}{C_{AL} - C_{ASL}(t)} = -\frac{K_L}{K_G} \quad (57)$$

Para que  $\frac{K_L}{K_G}$  seja uma constante para todos os pontos, há duas alternativas:

1) A razão entre as diferenças  $[C_A(r,t) - C_{ASG}(t)]$  e  $[C_{AL} - C_{ASL}(t)]$  é constante em todos os pontos do sistema. Esta alternativa é eliminada, por uma rápida dedução sobre os domínios das concentrações de ambas as fases, os quais são consideravelmente diferentes.

2) As concentrações de cada fase são as mesmas em qualquer ponto. Além disso, as concentrações ao longo da interface também são iguais para cada fase. Assim, o numerador e o denominador da equação (57) torna-se constante para todos os pontos. Essa alternativa é ordinariamente possível para uma aplicação de uma modelagem matemática a um sistema físico, onde essas aproximações são válidas.

Resumindo-se, chega-se a conclusão que o coeficiente de transferência de massa global médio só pode ser empregado em sistemas em que a curva de equilíbrio é uma reta. Além disso, as concentrações em cada fase e da interface também, não podem variar de ponto a ponto na fase considerada. Obviamente, o mesmo regime hidrodinâmico deve existir em todo o aparato, a fim de se obter uma avaliação correta para a validade de tal coeficiente.

Evidentemente, se reportarmos ao presente trabalho, torna-se óbvio que apesar de se considerar a concentração na interface constante para cada fase, pela condição de simetria, e no meio líquido também, para qualquer ponto, o coeficiente médio não pode ser aplicado. Isto porque a curva de distribuição de equilíbrio é uma função exponencial (basta verificar a constante da lei de Henry), e as concentrações no interior da bolha variam conforme a localização.

Dessa forma, o modelo calcula o coeficiente global, local e instantâneo. Ele é extraído de um ponto de colocação ortogonal, escolhido aleatoriamente. O ponto escolhido corresponde ao penúltimo da série ordenada.

## II-6 - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DA FASE CONTÍNUA

A modelagem matemática proposta, descreve o comportamento do processo de absorção de uma bolha isolada em função do tempo. A partir daí, temos condições de determinar a quantidade de massa transferida por essa bolha para a fase contínua, para um determinado tempo de residência e temperatura constante. Como o difusor irá gerar um conjunto de bolhas em contato direto com a fase contínua, o modelo proposto será reproduzido para cada uma delas, sem considerar, entretanto, a interação e coalescência entre elas. Assim, cada bolha contribui para o cálculo do acúmulo de massa do soluto na fase contínua, individualmente. A importância desse cálculo é determinar a variação da concentração da fase líquida com o tempo, até o sistema

chegar ao equilíbrio, ou seja, no projeto de um equipamento que atue desta forma, é possível obter-se o tempo necessário para que a saturação seja atingida.

A quantificação global para o cálculo da concentração do SO<sub>2</sub> na fase contínua, está baseada em um balanço de massa, expresso através da seguinte relação:

$$C_{ALf} = C_{ALi} + \frac{W}{V_L} \int_0^t N(t) dt \quad (58)$$

onde:

$C_{ALf}$  = Concentração final do componente A total na fase líquida no tempo t;

$C_{ALi}$  = Concentração inicial do componente A total na fase líquida;

$V_L$  = Volume do líquido no borbulhador;

$N(t)$  = Número de bolhas alimentadas no borbulhador por unidade de tempo;

$W$  = Massa transferida por uma bolha para o líquido, obtida da integração da equação (49).

A concentração do SO<sub>2</sub> total é convertida para a concentração do SO<sub>2</sub> livre, utilizando-se a cinética da reação. A necessidade deste cálculo é devida às equações da modelagem estarem em função do SO<sub>2</sub> livre. Dessa forma, o sistema de equações representativo do cálculo do SO<sub>2</sub> livre é obtido através do mecanismo da reação de hidrólise, conforme o sistema a seguir:

$$\begin{cases} C_{ALf} = C_{AL} + C_{EL} \\ K = \frac{C_{EL}^2}{C_{AL}} \end{cases} \quad (59)$$

em que a solução do sistema de equações (59), consiste na concentração do SO<sub>2</sub> livre, definida por:

$$C_{AL} = C_{ALf} - \left( \frac{\sqrt{K^2 + 4KC_{ALf}} - K}{2} \right) \quad (60)$$

O tempo t escolhido, determinando assim o intervalo de tempo para integração do acúmulo, é o próprio tempo de residência ( $\mathfrak{T}_R$ ) da bolha em contato com a fase líquida. Essa escolha se torna coerente, desde que o tempo de residência seja menor que o tempo de transferência de



massa. O que chamamos de tempo de transferência de massa ( $\mathfrak{T}_T$ ) é o tempo necessário para que ocorra toda a transferência de massa possível entre a bolha e o líquido. No caso estudado, foi constatado através de simulações com as equações do modelo, que o tempo de residência é menor que o tempo de transferência de massa, justificando então a escolha do primeiro para a integração das equações.

No caso em que o tempo de residência é maior que o tempo de transferência de massa ( $\mathfrak{T}_T$ ), este último é escolhido para o intervalo do cálculo do acúmulo. O tempo de transferência de massa é variável ao longo do processo, mais precisamente, tenderá a um aumento.

A escolha de  $t$  deve garantir a compatibilidade entre o modelo teórico e o sistema físico utilizado.

Evidentemente que o tempo de transferência de massa, corresponderá ao tempo que a bolha necessita para transferir a massa do componente a ser absorvido, para a fase líquida até que o equilíbrio entre as duas fases seja alcançado. Na continuidade do processo, a concentração deste componente na fase líquida vai aumentando. Com isto, a força motriz da transferência, que é o gradiente de concentração  $C_{ASL} - C_{AL}$ , diminui, conseqüentemente a velocidade de transferência diminui também, o que justifica o aumento de  $\mathfrak{T}_T$  com o decorrer do processo.

Quando trabalhamos com um volume mínimo de líquido, suficiente para que a bolha atinja o equilíbrio durante o borbulhamento ( $\mathfrak{T}_R$  sempre maior que  $\mathfrak{T}_T$ ), o tempo de residência deixa de ser o fator limitante da capacidade de absorção do processo. Isto deve ser entendido da seguinte forma: - dependendo de  $\mathfrak{T}_R$ , o mecanismo difusivo do soluto pode ser interrompido, antes que o equilíbrio se estabeleça. Neste caso, haverá uma perda excedente na capacidade de absorção, pois a bolha não consegue transferir toda a massa do soluto que a força motriz permite.

Aumentando-se o volume do líquido na célula, a partir do mínimo referido, uma percentagem de  $SO_2$  continua não sendo absorvida em relação a quantidade total introduzida na célula. Essa percentagem vai diminuindo proporcionalmente ao acréscimo de volume, quando se compara volumes diferentes no mesmo intervalo de tempo que a bolha transfere sua massa, e mantendo-se as mesmas condições hidrodinâmicas. Neste caso, a quantidade de  $SO_2$  não absorvida será justificável apenas pelo aumento da concentração do soluto na fase líquida com o tempo de borbulhamento.

Analisando-se um mesmo sistema ( $\mathfrak{T}_R$  sempre maior que  $\mathfrak{T}_T$ ), na medida em que a concentração do soluto aumenta na fase líquida, a quantidade de massa do soluto que é absorvida diminui com o tempo de borbulhamento. Isto porque a bolha não transfere toda a massa do soluto

existente em seu interior, pois num dado momento, a concentração interfacial do  $\text{SO}_2$  na fase líquida se iguala à do meio líquido e cessa o fluxo de massa.

Supondo-se um sistema hipotético onde haja uma eficiência na capacidade de absorção de 100%, então, neste caso, um volume de grandeza infinita é necessário, pois proporciona uma diluição infinita do  $\text{SO}_2$  na fase líquida, e assim, a bolha pode transferir a massa do soluto integralmente, em todos os instantes do processo. Daí, a fase líquida não se satura da espécie absorvida.

Convém salientar, que numa análise dos resultados experimentais se deve considerar as perdas de  $\text{SO}_2$  por arraste, isto é, as gotículas do líquido podem ser removidas pela corrente gasosa. Além disso, poderá haver possíveis erros experimentais.

Para cada caso estudado neste trabalho, será avaliado o volume mínimo citado anteriormente, considerando as dimensões da célula disponível. Com este volume, será calculado o balanço de massa na fase líquida, sendo que  $t = \mathfrak{T}_T$ . Através desses resultados, obtém-se a quantidade não absorvida do  $\text{SO}_2$  em relação ao introduzido na célula. Essa quantidade será comparada com outra, proveniente das simulações realizadas com o volume trabalhado na célula, em que  $t = \mathfrak{T}_R$ .

## II-7 - CÁLCULO DO TEMPO FINAL DE ABSORÇÃO GASOSA

O procedimento de cálculo, utilizando o algoritmo do acúmulo de concentração da fase contínua cessa, quando o tempo de processamento atinge o equilíbrio. Esta condição é alcançada quando a concentração do soluto na fase contínua estiver em equilíbrio com a concentração inicial das bolhas, ou seja:

$$C_{AL} = C_{ASLO} \quad (61)$$

Este valor já foi calculado anteriormente, através da lei de Henry, equação (11).

## II-8 - DIAGRAMA DE BLOCOS DO ALGORITMO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O algoritmo desenvolvido para o processo de transferência de massa isotérmico, com reação química, pode ser explicado através de um diagrama de blocos, ilustrado na figura II-8-1. A fim de que as etapas sejam mais detalhadas, os blocos serão numerados, e suas abordagens correspondentes, as quais explicam o gerenciamento, serão descritas na sequência.

O programa elaborado na linguagem FORTRAN pode ser executado tanto no PC quanto na estação de trabalho.

1 - Leitura das condições operacionais do borbulhador e das propriedades físicas das fases dispersa e contínua.

2 - Cálculo das variáveis termodinâmicas e da concentração inicial da fase líquida na interface, segundo a equação (11).

3 - Integração da equação diferencial para o interior da bolha (equação da difusão) através do método numérico de Runge-Kutta.

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \quad (16)$$

associada às condições de inicial e de contorno (18), (19) e (20).

4 - Aplicação do método de Newton-Raphson à relação de fluxo na interface.

$$\left. \frac{-\partial \theta}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = H \left[ 1 + \frac{F}{\sqrt{1-\theta_{SL}} + \sqrt{1-\theta_L}} \right] \frac{1}{\sqrt{\tau}} (\theta_{SL} - \theta_L) \quad (40)$$

Teste da convergência.

Determinação das concentrações das fases líquida e gasosa na interface.

5 - Se o tempo de borbulhamento for igual ao tempo do intervalo da integração do acúmulo de massa, então prossegue com o passo 6. Caso contrário, retorna ao passo 3. Lembrando que:

$$\text{intervalo de integração} = \text{tempo inicial de borbulhamento} + \mathfrak{I}_R \text{ (ou } \mathfrak{I}_T).$$

6 - Ajuste dos resultados numéricos da concentração da fase líquida na interface, instantâneos, através do método numérico dos Simplex Modificados.

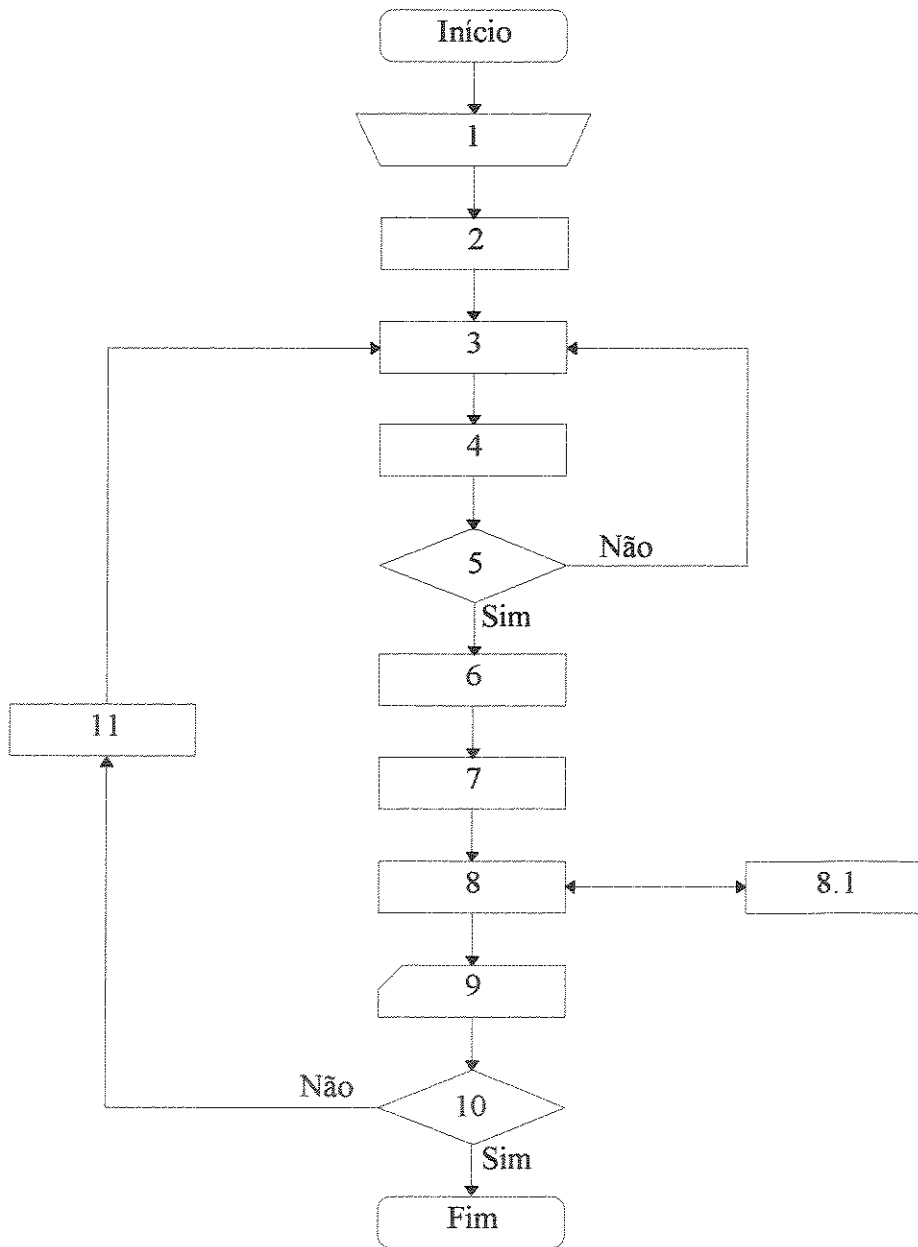


Figura II-8-1 - Diagrama de blocos do algoritmo de transferência de massa, sistema isotérmico.

7 - Cálculo da taxa do fluxo de massa do SO<sub>2</sub> total, por bolha, utilizando-se o resultado da correlação ajustada para a concentração na interface da fase líquida.

$$\bar{W}_L = 8\pi^{1/2} R^2 \delta_{AL}^{1/2} \frac{1}{\sqrt{t}} \left[ 1 + \sqrt{\frac{\delta_{EL}}{\delta_{AL}}} \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{C_{ASL}(t)} + \sqrt{C_{AL}}} \right] (C_{ASL}(t) - C_{AL}) \quad (49)$$

8 - Cálculo da concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida, integrando-se a equação de taxa de fluxo de massa, conforme o passo 8.1. Depois, estende-se esse cálculo para o balanço de massa na fase líquida, somando a contribuição de todas as bolhas. Esta concentração calculada é utilizada no acúmulo do próximo intervalo.

$$C_{ALf} = C_{ALi} + \frac{W}{V_L} \int_0^t N(t) dt \quad (58)$$

Cálculo da concentração do SO<sub>2</sub> livre, conforme a cinética da reação reversível e instantânea.

$$C_{AL} = C_{ALf} - \left( \frac{\sqrt{K^2 + 4KC_{ALf}} - K}{2} \right) \quad (60)$$

Esta nova concentração é utilizada na integração do próximo intervalo.

8.1 - Cálculo da quantidade de massa transferida por bolha  $W$ , integrando-se a equação da taxa de transferência de massa de 0 até o tempo de residência (ou o tempo de transferência de massa), através do método de Simpson.

9 - Impressão dos resultados parciais das concentrações do SO<sub>2</sub> total na fase líquida, variando com o tempo de borbulhamento.

10 - Se a concentração do SO<sub>2</sub> livre na fase líquida for igual à concentração de saturação, então o programa é finalizado. Caso contrário, prossegue com o passo 11.

11 - Retorno às condições iniciais do método de integração de Runge-Kutta da equação diferencial da difusão no interior da bolha. Prossegue com o passo 3.

Quando o ajuste das concentrações da interface na fase líquida apresentar desvios elevados, em relação a solução numérica, mesmo testando-se as sete equações propostas, este será eliminado do algoritmo. Outra condição para se desprezar o ajuste, acontece quando a subrotina

de Newton - Raphson gera um número extenso de concentrações, de tal forma que a execução do programa se torna demasiadamente lenta.

A fim de solucionar este problema, garantindo uma boa precisão dos resultados, a função que representa as concentrações da interface variando com o tempo, passa a ser definida através do recurso da interpolação. O critério para que este método seja bem sucedido, depende do número de pontos no intervalo de tempo ( $\mathfrak{I}_R$  ou  $\mathfrak{I}_T$ ) para se aplicar a aproximação. Já foi verificado que o número de pontos gerados, possui uma quantidade satisfatória, de tal forma que se comparando com os resultados de um bom ajuste, praticamente coincidem. Essa solução foi verificada a partir de 50 pontos.

## II-9 - CÁLCULO DO RAIOS E VOLUME DA BOLHA

As dimensões da bolha ocupam também um papel de extrema importância para uma perfeita análise dos resultados obtidos. Um grande número de trabalhos encontrados na literatura trata desse assunto sob um aspecto experimental. Por simplicidade, e por já ter sido usado anteriormente dando bons resultados no trabalho de **ANDRADE (1985)**, utilizaremos a equação apresentada por **DAVIDSON e HARRISON (1963)**, proposta para o cálculo do volume de uma bolha formada em um líquido invíscido, dada por:

$$V = 1,138 \frac{G^{6/5}}{g^{3/5}} \quad (62)$$

onde  $G$  corresponde à vazão volumétrica por orifício e  $g$  à aceleração normal da gravidade, sendo 1,138 uma constante quando  $V$ ,  $G$  e  $g$  encontram-se no sistema de unidades C.G.S. A maneira de se obter  $G$  é simplesmente dividir a vazão volumétrica do gás que alimenta a célula pelo número de orifícios da placa difusora.

O raio equivalente da bolha é dado pela seguinte relação [**DAVIDSON e HARRISON (1963)**]:

$$R = 0,647684 \frac{G^{0,4}}{g^{0,2}} \quad (63)$$

sendo 0,647684 uma constante quando  $G$  e  $g$  encontram-se no sistema de unidades C.G.S.

## II-10 - CÁLCULO DA VELOCIDADE DE ASCENSÃO

O cálculo da velocidade de ascensão se torna importante para o cálculo do tempo de residência. Empregaremos a relação de **DAVIDSON e HARRISON (1985)**, cuja aplicação é muito geral na literatura em fluidização de partículas em líquidos. A geometria da bolha assumida é de um formato esférico achatado, constatado através de observações experimentais. Para que esta condição seja estabelecida, a densidade do gás dentro da bolha deve ser desprezível em comparação com a do líquido ao redor. Com isto, os efeitos da tensão superficial sobre a bolha são desprezíveis.

O ângulo de deformação da bolha achatada  $\theta_b$ , quando a fase líquida corresponde a um fluido Newtoniano, depende do número de Reynolds, dado por:

$$\text{Re}_b = \frac{2RV_b\rho_L}{\mu_L} \quad (64)$$

em que:

$V_b$  é a velocidade de ascensão da bolha;

$\rho_L$  é a densidade da fase líquida;

$\mu_L$  é a viscosidade dinâmica da fase líquida.

O ângulo  $\theta_b$  é representado empiricamente no trabalho de **CLIFT et al. (1978)**:

$$\theta_b = 50 + 190 \exp\left(-0.62 \text{Re}_b^{0.4}\right) \quad (65)$$

A velocidade de ascensão da bolha, considerando-se  $\text{Re}_b > 1,2$ , é obtida na forma:

$$V_b = 0,594\sqrt{2gR}\{2 - 3\cos\theta_b + \cos^3\theta_b\}^{-1/6} \quad (66)$$

Como  $\theta_b$  é função de  $V_b$ , então esta equação é implícita na própria velocidade de ascensão da bolha. Portanto, utilizaremos o método numérico da FALSA POSIÇÃO para resolvê-la, cuja referência se encontra em **PRESS et al. (1988)**.

## II-11 - CÁLCULO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA

O tempo de residência de uma bolha corresponde ao tempo que uma bolha leva para percorrer uma determinada altura de líquido e pode ser calculado a partir da relação entre a altura do líquido e a velocidade de ascensão da bolha.

## II-12 - CÁLCULO DA FREQUÊNCIA DAS BOLHAS

No balanço de massa, é necessário o conhecimento do número de bolhas por unidade de tempo. O cálculo é realizado através da relação entre a vazão total da fase gasosa, a mistura  $\text{SO}_2$  e nitrogênio, e o volume de cada bolha.



## CAPÍTULO III - TRANSFERÊNCIAS DE MASSA E DE CALOR SIMULTÂNEAS

### III-1 - INTRODUÇÃO

Um modelo baseado na teoria do filme para a fase contínua, e em um mecanismo difusivo para o interior da bolha, considerando-se uma absorção gasosa não-isotérmica, com reação instantânea e reversível, será apresentado. No desenvolvimento do modelo, é assumida a volatilidade do reagente líquido. O modelo também poderá descrever um processo onde haja superaquecimento, ou seja, o caso onde a temperatura da fase gasosa ultrapassa o ponto de ebulição do líquido. Neste caso, o efeito da vaporização do líquido se torna mais evidente.

Os efeitos térmicos sobre as taxas de transferência de massa são uma consequência da variação de entalpia devido à mudança de fase e à reação química. Neste trabalho será discutido o problema da absorção gasosa com reação em condições exotérmicas.

Quando um gás se difunde no interior de um líquido, poderá haver uma elevação de temperatura na interface gás - líquido, devido a liberação do calor de solução e do calor da reação química. Associado a este efeito térmico, existe um fator de aumento que representa a influência da temperatura na interface, sobre o comportamento da: i) solubilidade do componente dissolvido, ii) da taxa de reação química e iii) das difusividades das espécies transferidas para a fase líquida. Assim, o aquecimento do líquido aumenta a taxa de reação e de difusão, elevando o gradiente de concentração nas proximidades do filme, permitindo um aumento da força motriz. Por outro lado, existe a tendência de diminuir a solubilidade na fase líquida, diminuindo a força motriz do processo de transferência de massa. Dessa forma, o fator de aumento relevante é um resultado da combinação desses dois efeitos opostos. Os efeitos térmicos correspondentes à vaporização do líquido também serão considerados neste trabalho. Portanto, a volatilidade do solvente pode também contribuir para a diminuição de temperatura na interface. Esta multiplicidade de aspectos, os quais interferem no fator de aumento, será considerada diante das interações existentes no fenômeno em estudo, através da proposição de um modelo matemático e a consequente solução das equações.

### III-2 - TEORIA DO FILME PARA ABSORÇÃO GASOSA NÃO-ISOTÉRMICA

O problema considerado trata da situação na qual um componente gasoso, A, é absorvido por uma fase líquida, reagindo reversivelmente com o solvente, o qual é volátil.

Um diagrama esquemático do modelo do filme com perfis de concentração e de temperatura para um caso envolvendo a evaporação do reagente líquido é mostrado na figura III-2-1.

Na figura III-2-1,  $T$  é a temperatura do gás,  $T_S^*$  é a temperatura na interface gás-líquido,  $T_L$  é a temperatura do solvente líquido,  $x_c$  é a espessura do filme de transferência de calor da fase líquida e  $x_m$  é a espessura do filme de transferência de massa da fase líquida.

O modelo matemático é baseado nas seguintes considerações.

1 - a reação na fase líquida é completada essencialmente no interior do filme de transferência de massa;

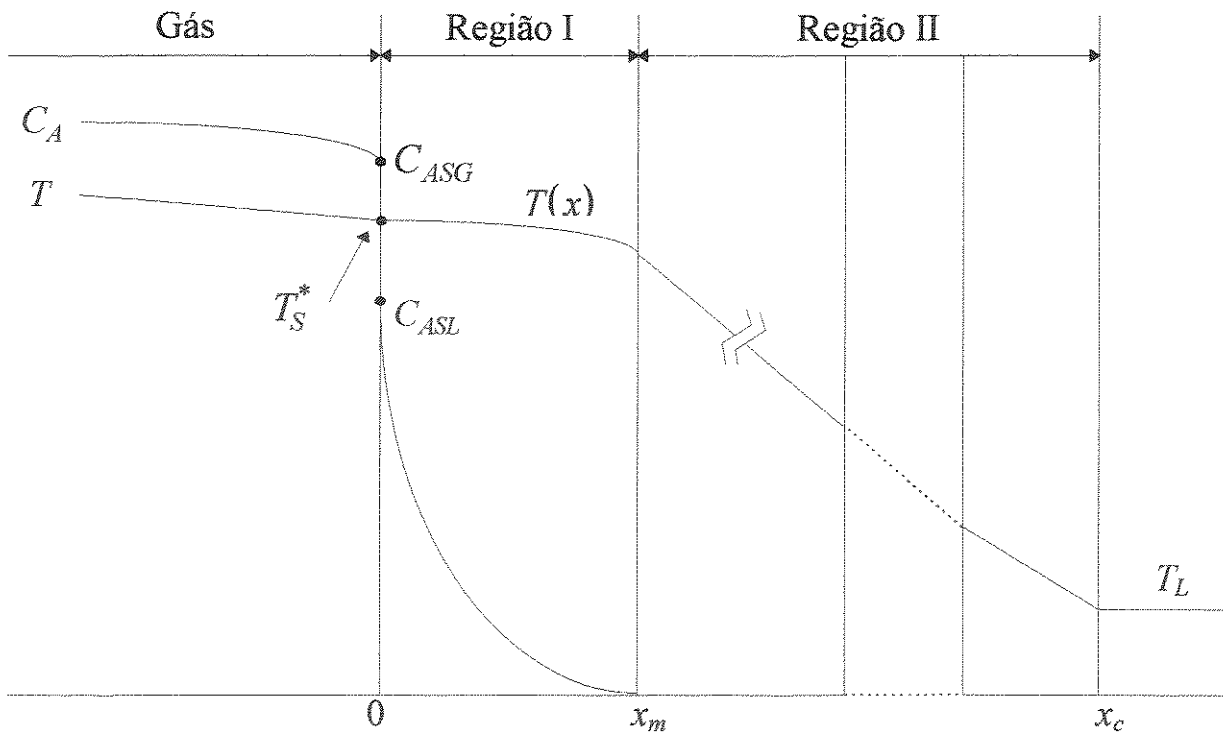


Figura III-2-1 - modelo do filme com perfis de concentração e temperatura.

2 - as propriedades físicas no interior do filme líquido, assim como a densidade, difusividades, capacidade calorífica, condutividade térmica e a pressão de vapor, são reportadas à temperatura da interface, uma vez que considera-se que a temperatura do filme é constante e igual à temperatura da interface;

3 - a fase líquida consiste de um líquido reagente cujas perdas de massa e de energia existentes são devidas à evaporação;

4 - Assume-se que o calor de solução e de reação são independentes da temperatura e são calculados a uma temperatura de referência de 25°C;

5 - o modelo baseado na teoria do filme define que a zona estagnante para os processos de transferência de calor é bem maior que a espessura de processos de transferência de massa, assim  $x_c \gg x_m$ ;

6 - a resistência à transferência de massa na interface é desprezível;

7 - os efeitos do escoamento das bolhas, Dufort, Soret e Rayleigh são desprezíveis.

Considera-se  $T^*$  a temperatura do filme de transferência de massa, resultante do efeito térmico da mudança de fase e da reação química. Neste trabalho, considera-se que a espessura do filme  $x_c$ , sobre o qual existe um gradiente de temperatura, é muito superior à espessura do filme  $x_m$ , onde existe um gradiente de concentração, conforme é salientado na figura III-2-1. Em outras palavras, desde que  $x_c \gg x_m$ ,  $T^*$  é agora considerada constante através do filme de transferência de massa, e  $T_s^* = T^*$ .

À respeito da primeira consideração, a espécie dissolvida “A” reage tão rapidamente que a reação é completada no interior do filme. Dessa forma, o perfil de temperatura na região  $x_m < x < x_c$  é linear e o fluxo de calor na extremidade do filme de transferência de massa é dado por:

$$-\lambda_L \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=x_m} = -\lambda_L \frac{T_L - T^*}{x_c} \quad (67)$$

em que  $\lambda_L$  é a condutividade térmica da fase líquida no filme.

Por definição, o coeficiente de transferência de calor convectivo da fase líquida é dado por:

$$h^*_L = \frac{\lambda_L}{x_c} \quad (68)$$

Para o presente problema, um fator de aumento não-isotérmico pode ser definido como:

$$\phi^* = \frac{\text{taxa de absorção química com transferência de calor e volatilidade do solvente.}}{\text{taxa de absorção física sem transferência de calor e volatilidade do solvente.}} = \frac{N_A^*}{N_A^{\circ}} \quad (69)$$

Sabendo-se que  $N_A^{\circ}$  é definido a partir da taxa de absorção em condições isotérmicas, como:

$$N_A^{\circ} = \frac{N_A}{\phi}, \quad (70)$$

então  $\phi^*$  corresponde a um fator que possui a mesma forma de  $\phi$  (fator de aumento devido à reação isotérmica), dado pela equação (36), sendo que as propriedades físicas e a concentração na interface são funções da temperatura do filme de transferência de massa, levando-se em conta os efeitos térmicos devido ao aquecimento da fase líquida, ao calor de reação, à dissolução do componente "A" e à volatilidade do solvente. Portanto, para uma reação instantânea e reversível e considerando-se a absorção não-isotérmica, podemos escrever que:

$$\phi^* = 1 + \frac{\sqrt{\delta_{EL}(T^*)} \sqrt{K(T^*)}}{\sqrt{\delta_{AL}(T^*)} \sqrt{C_{ASL}(T^*, t) + \sqrt{C_{AL}}}} \quad (71)$$

ou seja, neste caso,  $\delta_{EL}$ ,  $\delta_{AL}$ ,  $C_{ASL}$  e  $K$  são funções da temperatura.

O sistema de equações diferenciais, o qual descreve o comportamento de um processo não-isotérmico de difusão, com reação e evaporação do solvente, pode ser obtido a partir das equações (16) e (40) para condições isotérmicas. Este sistema será integrado numericamente para a absorção física, isto é, considerando-se  $K = 0$  (consequentemente  $\phi = 1$ ), com as mesmas condições inicial e de contorno. O intervalo de tempo de integração escolhido, corresponde ao tempo de residência. Em relação a este tempo, valores médios temporais de coeficientes e fluxos de massa serão introduzidos, com a finalidade de tornar o problema numérico mais simplificado.

Como já foi verificado, deve-se calcular o valor de  $\phi^*$  para uma avaliação dos perfis de transferência de massa, com a inclusão dos efeitos térmicos sobre o filme. Reportando-se ao fator médio temporal, isto é,  $\bar{\phi}^*$ , o fluxo de massa médio na interface é definido como:

$$\bar{N}_A^* = \bar{\phi}^* \bar{N}_A^\circ \quad (72)$$

onde:

$$\bar{N}_A^\circ = \frac{1}{\mathfrak{T}_R} \int_0^{\mathfrak{T}_R} N_A^\circ dt \quad (73)$$

em que  $\bar{N}_A^\circ$  é o fluxo de massa médio temporal na superfície da bolha, calculado a partir da integração numérica da equação (40), através do método de SIMPSON [PRESS et al.(1988)], considerando-se a constante de equilíbrio igual a zero. A integração se efetua isotermicamente, com as propriedades físicas e as concentrações do sistema de absorção, em função da temperatura do líquido.

Para que  $\bar{\phi}^*$  seja determinado, uma nova condição de contorno deve ser aplicada, com o objetivo de se obter a temperatura média temporal do filme de transferência de massa,  $\bar{T}^*$ . A temperatura  $T^*$  desconhecida é obtida do seguinte balanço de calor global sobre o filme de transferência de massa [AL-UBAIDI E SELIM (1992)]:

$$\begin{aligned} & \left[ (-\Delta H_S) \left[ -\delta_{AL}(T^*) \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=0} \right] + (-\Delta H_R) \left[ -\delta_{AL}(T^*) \frac{dC_A^R}{dx} \Big|_{x=0} - \left( -\delta_{AL}(T^*) \frac{dC_A^R}{dx} \Big|_{x=x_m} \right) \right] \right] - \\ & \Delta H_I N_I(t) = -\lambda_L \frac{dT}{dx} \Big|_{x=x_m} + h_g^* (T^* - T) + \Delta H_V N_B(t) \end{aligned} \quad (74)$$

onde:

$h_g^*$  é o coeficiente convectivo de transferência de calor para a fase gasosa;

$\Delta H_V$  é o calor latente de vaporização do reagente líquido à temperatura da fase líquida  $T_L$ ;

$N_B(t)$  é o fluxo de massa do vapor;

$\Delta H_S$  é o calor de solução devido à dissolução do  $\text{SO}_2$ ;

$\Delta H_R$  é o calor de reação;

$\Delta H_I$  é o calor de ionização do ácido sulfuroso;

$C_A^R$  é a concentração do  $\text{SO}_2$  que reagiu.

$N_I$  é o fluxo de massa do produto da reação de ionização do ácido sulfuroso.

O primeiro termo do lado esquerdo da equação (74), significa a energia devido a dissolução do componente "A". Este efeito é calculado através das entalpias parcial molar do componente "A" em ambas as fases  $H_A$ , definida por:

$$H_A = H_{A,T_{REF}} + C_{P,A}(T - T_{REF}) \quad (75)$$

em que  $C_{P,A}$  é o calor específico do componente "A" e  $T_{REF}$  é a temperatura de referência.

Na equação (75) é considerado que  $H_A$  é uma função linear da temperatura, portanto  $H_{A,T_{REF}}$  e  $C_{P,A}$  são constantes e são diferentes entre si para a fase líquida e gasosa. Para efeito de cálculo, será desconsiderado o segundo termo do lado direito da equação (75), assim neste caso, o calor de solução  $\Delta H_S$  pode ser expresso como:

$$\Delta H_S = H_{A,T_{REF}}^{gas} - H_{A,T_{REF}}^{liq} \quad (76)$$

o qual é independente da temperatura. O valor de  $\Delta H_S$  para o caso da dissolução do  $\text{SO}_2$  na água pura foi extraído do trabalho de **JOHNSTONE e LEPPLA (1934)** à diluição infinita, cuja temperatura de referência,  $T_{REF}$ , é igual a  $25^\circ\text{C}$ .

O segundo termo do lado esquerdo da equação (74) representa o calor liberado pela reação química. Este efeito pode ser incorporado nas entalpias de formação parcial molar, desprezando-se todos os calores específicos do gás ideal para os produtos e reagentes. Isto se torna bastante adequado para o sistema em estudo, pois o calor específico do ácido sulfuroso em função da temperatura não existe nas tabelas convencionais de propriedades físicas, logo assume-se apenas os calores de formação à temperatura de referência de  $25^\circ\text{C}$ . Em consequência, tem-se a expressão para o calor de reação:

$$\Delta H_R = \sum_{i=A,B,E} \nu_i H_{i,T_{REF}} \quad (77)$$

onde  $\nu_i$  é o coeficiente estequiométrico do componente  $i$  (para reagente, é negativo, para produto é positivo),  $B$  e  $E$  são os componentes água e ácido sulfuroso, respectivamente.

O terceiro termo do lado esquerdo da equação (74) significa a energia liberada devido à ionização do ácido sulfuroso. O ácido sulfuroso é formado na hidrólise do  $\text{SO}_2$ . O fluxo de massa total do ácido sulfuroso formado  $N_{IT}$  é igual ao fluxo do  $\text{SO}_2$  que reagiu. No entanto, deve-se calcular o fluxo de massa do ácido sulfuroso ionizado para obter-se o valor de  $N_I$ .

A reação de ionização é dada por:



em que  $K_I$  é a constante de ionização.

O mecanismo da reação de ionização do ácido sulfuroso permite o cálculo de  $\bar{N}_I$ , que é a média temporal do fluxo de massa do ácido sulfuroso não ionizado, através da seguinte forma:

$$\bar{N}_I = \bar{N}_{IT} - \bar{N}_{IR} \quad (79)$$

onde:

$$\bar{N}_{IR} = \bar{N}_{IT} - \left( \frac{\sqrt{K_I^2 + 4K_I \bar{N}_{IT}} - K_I}{2} \right) \quad (80)$$

em que  $\bar{N}_{IT}$  é o fluxo de massa total do ácido sulfuroso, médio temporal, dado por:

$$\bar{N}_{IT} = (\bar{\phi}^* - 1) \bar{N}_A \quad (81)$$

e  $\bar{N}_{IR}$  representa o fluxo de massa médio temporal do ácido sulfuroso não ionizado.

O primeiro termo do lado direito da equação (74) representa a energia condutiva na fase líquida, o segundo termo representa a perda de calor por convecção para a fase gasosa, e o terceiro termo representa a energia consumida na evaporação do reagente líquido  $B$ .

Segundo o perfil de concentração assumido através da teoria do filme,  $\left. \frac{dC_A^R}{dx} \right|_{x=x_m} \rightarrow 0$ .

Vamos considerar que a equação (74) é válida também para valores médios temporais definidos

em relação ao tempo de residência, na forma da relação (73). Então, considerando ainda a equação (72), a equação (74) passa a:

$$\begin{aligned} (-\Delta H_S)[\bar{\phi}^* \bar{N}_A] + (-\Delta H_R)[(\bar{\phi}^* - I)\bar{N}_A] - \Delta H_I \bar{N}_I = \\ \bar{h}_L^*(\bar{T}^* - T_L) + \bar{h}_g^*(\bar{T}^* - \bar{T}_{ms}) + (\Delta H_V) \bar{N}_B \end{aligned} \quad (82)$$

em que  $\bar{T}^*$  é a temperatura média do filme de transferência de massa e  $\bar{T}_{ms}$  é a temperatura média temporal e volumétrica para o interior da bolha, considerando-se as transferências simultâneas de massa e de calor.

A obtenção dos parâmetros referentes à equação (82) serão abordadas nos tópicos III-2-1 a III-2-4, a seguir.

### III-2-1 - FATOR DE AUMENTO MÉDIO PARA O FLUXO DE MASSA NÃO-ISOTÉRMICO

O aumento da temperatura na interface gás-líquido segue o desenvolvimento da teoria do filme previamente discutida, evidenciando a simplificação de que a espessura do filme de transferência de calor é bem maior que a do filme de transferência de massa.

De acordo com estudos realizados por **SHAH (1972)**, chega-se a uma análise conclusiva sobre a dependência das propriedades físicas, de transporte e de reação sobre esta temperatura. O aumento na temperatura da interface reflete-se sobre três parâmetros significativos: o coeficiente de difusão mássico, a solubilidade do reagente gasoso e a constante de equilíbrio da reação. Para o caso específico da absorção do dióxido de enxofre pela água, acompanhada por uma reação instantânea e reversível, o coeficiente de difusão mássico aumenta com a temperatura, enquanto que a solubilidade e a constante de equilíbrio é inversamente proporcional. O efeito térmico desse fenômeno pode ser traduzido através de um fator de aumento médio obtido da equação (71), definido por:

$$\bar{\phi}^* = I + \frac{\delta_{EL}(\bar{T}^*) \sqrt{K(\bar{T}^*)}}{\delta_{AL}(\bar{T}^*) \sqrt{C_{ASL}(\bar{T}^*)} + \sqrt{C_{AL}}} \quad (83)$$



Convém lembrar que a concentração na fase contínua  $C_{AL}$  é constante no intervalo de tempo de residência.

Assim, as propriedades físicas e de reação tal como a concentração da fase líquida na interface também são valores médios.

Empregando-se uma relação da solubilidade decrescente com o aumento da temperatura, tem-se que a concentração do  $\text{SO}_2$  total,  $\bar{C}_{ALf}$ , média temporal, da fase líquida na interface, expressa como:

$$\bar{C}_{ALf}(\bar{T}^*) = \bar{C}_{ASL}(T_L) - \mu_S(\bar{T}^* - T_L) \quad (84)$$

onde  $\bar{C}_{ASL}(T_L)$  é a concentração média temporal da fase líquida na interface, considerando-se apenas a absorção física, cuja expressão provém do ajuste da solução numérica isotérmica com  $K=0$ . Este termo é dado por:

$$\bar{C}_{ASL}(T_L) = \frac{I}{\mathfrak{V}_R} \int_0^{\mathfrak{V}_R} C_{ASL}(T_L) dt. \quad (85)$$

$\mu_S$  é a derivada da curva de solubilidade x temperatura, aplicada à temperatura da interface, expressa por:

$$\mu_S = \left. \frac{dm}{dT} \right|_{T=\bar{T}^*} \quad (86)$$

sendo  $m$  a solubilidade do gás. Reportando-se ao caso da absorção gasosa do  $\text{SO}_2$ ,  $m$  (solubilidade do  $\text{SO}_2$  total) pode ser expresso pela seguinte equação [RABE e HARRIS (1963)]:

$$H\bar{P}_A = m - \sqrt{mK} \quad (87)$$

onde  $\bar{P}_A$  é a pressão parcial média do  $\text{SO}_2$  na bolha. Considerando-se que o interior da bolha tem comportamento de gás ideal e que a pressão da bolha não varie substancialmente no intervalo de tempo de residência, podemos aproximar o valor médio para o valor inicial  $P_{A0}$ , cuja equação é:

$$P_{A0} = C_{A0} R_G T_{g0} \quad (88)$$

e

$$\mu_s = \frac{m \frac{dK}{dT} + (2HP_{A0}^2 - 2P_{A0}m) \frac{dH}{dT}}{2m - K - 2HP_{A0}} \Bigg|_{T=\bar{T}^*} \quad (89)$$

Determinando-se agora a concentração média do SO<sub>2</sub> livre da fase líquida na interface:

$$\bar{C}_{ASL}(\bar{T}^*) = \bar{C}_{ALf}(\bar{T}^*) - \left( \frac{\sqrt{K^2(\bar{T}^*) + 4K(\bar{T}^*)\bar{C}_{ALf}} - K(\bar{T}^*)}{2} \right) \quad (90)$$

dessa forma, temos o fator  $\bar{\phi}^*$  definido para substituímos na equação de balanço na interface.

### III-2-2 - TRANSFERÊNCIA DE CALOR NO INTERIOR DA BOLHA

A equação básica da transferência de calor será abordada, a princípio, sem considerar a influência do fenômeno de transferência de massa.

No desenvolvimento da teoria, aplica-se a equação de energia térmica para o interior da bolha na forma simplificada, ou seja, despreza-se os termos que representam a transformação de energia por radiação eletromagnética ou por reação química, além do termo que representa a dissipação viscosa. Baseando-se no modelo da bolha esférica e estagnada, em que no seu interior a transferência de calor se processa apenas por condução, tem-se a expressão:

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\xi_g} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (91)$$

Supondo-se simetria esférica, tal que  $T = T(r, t)$ , a equação (91) fica na forma:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{1}{\xi_g} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (92)$$

sendo  $\xi_g$  a difusividade térmica da fase dispersa.

Associada a esta equação, temos as seguintes condições inicial e de contorno:

$$C. I. : t=0, T = T_{g0} \quad (93)$$

$$C.C.1. : r = R, T = T_S(t) \quad (94)$$

$$C.C.2 : r = 0, T < \infty \quad (95)$$

onde  $T_S$  é a temperatura da interface, arbitrária e desconhecida, e  $T_{g0}$  a temperatura inicial da bolha.

Definindo uma temperatura adimensional  $\Gamma$  na forma:

$$\Gamma = \frac{T - T_{g0}}{T_{g0}} \quad (96)$$

e definindo-se o operador  $D$ , por:

$$D = \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{\xi_g} \frac{\partial}{\partial t} \right) \quad (97)$$

pode-se reescrever a equação (92) e as condições inicial e de contorno:

$$D\Gamma = 0 \quad (98)$$

$$\Gamma|_{t=0} = 0 \quad (99)$$

$$\Gamma|_{r=R} = \frac{T_S(t) - T_{g0}}{T_{g0}} = \varphi(t) \quad (100)$$

$$\Gamma|_{r=0} < \infty \quad (101)$$

Este problema foi resolvido por **ANDRADE (1972)**, aplicando o método funcional de **HACKENBERG (1969)** desenvolvido para operadores difusivos.

Neste método, o problema do tipo contorno livre definido por:

$$D\Gamma = 0 \quad (102)$$

$$\Gamma|_{t=0} = 0 \quad (103)$$

$$\Gamma|_{r=R} = F[f, t] \quad (104)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial r} \Big|_{r=R} = G[f, t] \quad (105)$$

$$\Gamma|_{r=0} < \infty \quad (106)$$

sendo  $F$  e  $G$  funcionais arbitrárias de  $f$ , que admite uma solução do tipo:

$$\Gamma = \dot{F}[f, t] * \Gamma^{\mp} + F[f, 0] \Gamma^{\mp} \quad (107)$$

onde  $\dot{F}$  é a derivada de  $F$  em relação ao tempo,  $*$  representa a convolução e  $\Gamma^{\mp}$  é a solução do problema:

$$D\Gamma^{\mp} = 0 \quad (108)$$

$$\Gamma^{\mp}|_{t=0} = 0 \quad (109)$$

$$\Gamma^{\mp}|_{r=R} = 1 \quad (110)$$

$$\Gamma^{\mp}|_{r=0} < \infty \quad (111)$$

sendo que  $f$  é determinada a partir da relação funcional:

$$F[f,0] \frac{\partial \Gamma^\mp(R,t)}{\partial t} + F[f,t] * \left[ \frac{\partial \Gamma^\mp(R,t)}{\partial t} \right] = G[f,t] \quad (112)$$

onde  $\Gamma^\mp$  pode ser definido pela razão:

$$\Gamma^\mp = \frac{T - T_{g0}}{T_s - T_{g0}} \quad (113)$$

A solução do problema (108-111) é facilmente obtida e dada por:

$$\Gamma^\mp = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \left( \frac{n\pi r}{R} \right) e^{-n^2 \alpha_c t} \quad (114)$$

onde:

$$\alpha_c = \frac{\pi^2 \xi_g}{R^2} \quad (115)$$

A solução do problema (102) a (106) requer uma relação de fluxo na superfície, a qual será expressa em função do coeficiente de transferência de calor convectivo  $h_L$  para a fase contínua, ou seja:

$$\dot{Q} = h_L [T_s(t) - T_L(t)] \quad (116)$$

Tem-se ainda que na interface:

$$\dot{Q} = -\lambda_g \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (117)$$

onde  $\lambda_g$  é a condutividade térmica para o interior da bolha. Em função de  $T$ , o fluxo  $\dot{Q}$  é escrito na forma:

$$\dot{Q} = -\lambda_g T_{g0} \left. \frac{\partial \Gamma}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (118)$$

Igualando-se essas equações de fluxo na superfície da bolha, sem levar em conta as resistências interfaciais, encontra-se a condição de contorno (105) necessária, obtendo-se:

$$\left. \frac{\partial \Gamma}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{-h_L}{\lambda_g} \left[ \phi(t) + \frac{T_{g0} - T_L(t)}{T_{g0}} \right] = G(f, t) \quad (119)$$

A solução do problema (102) conforme a equação (107) será:

$$\Gamma = \dot{\phi}(t) * \Gamma^{\mp} + \phi(\theta) \Gamma^{\mp} \quad (120)$$

e a equação funcional (112) gera uma equação íntegro-diferencial que deverá ser satisfeita por  $\phi(t)$  cuja forma é:

$$\phi(t) + \lambda_c \dot{\phi}(t) * \overset{\infty}{K}_I(t) = g(t) \quad (121)$$

onde:

$$\lambda_c = \frac{2\lambda_g}{h_L R} \quad (122)$$

$$\overset{\infty}{K}_I(t) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \alpha_c t} \quad (123)$$

e

$$g(t) = \frac{T_L(t) - T_{g0}}{T_{g0}} - \lambda_c \phi(\theta) \overset{\infty}{K}_I(t) \quad (124)$$

A equação íntegro-diferencial (120) relaciona a temperatura na superfície da bolha com a temperatura da fase contínua.

Considerando-se que o Kernel da equação (121) é dado na forma de um somatório infinito de exponenciais, onde os termos tendem rapidamente a zero, à medida que  $n \rightarrow \infty$ , consideramos uma aproximação de primeira ordem, utilizando o primeiro termo da série, o que simplificará bastante a solução desejada. Logo para  $n = 1$ :

$$\overset{\infty}{K}_1(t) = K_1(t) = e^{-\alpha_c t} \quad (125)$$

e que reduzirá a equação (121) à forma:

$$\phi(t) + \lambda_c \dot{\phi}(t) * K(t) = g(t) \quad (126)$$

Aplicando-se a transformada de Laplace obtém-se que:

$$\phi(t) = \frac{f(t)}{(I + \lambda_c)} + \frac{\lambda_c \beta_c}{(I + \lambda_c)} f(t) * e^{-\beta_c t} \quad (127)$$

onde:

$$\beta_c = \frac{\alpha_c}{I + \lambda_c} \quad (128)$$

e

$$f(t) = \frac{T_L(t) - T_{g0}}{T_{g0}} \quad (129)$$

Considerando-se que o tempo de residência do processo seja pequeno o suficiente para que a temperatura da fase contínua possa ser considerada constante, após resolver a convolução, chega-se à equação da temperatura na superfície da bolha em relação a uma temperatura constante da fase contínua:

$$T_s(t) = T_L + \frac{\lambda_c}{1 + \lambda_c} \Delta T e^{-\beta_c t} \quad (130)$$

onde:

$$\Delta T = T_{g0} - T_L \quad (131)$$

O perfil interno da temperatura da bolha num processo envolvendo somente transferência de calor foi obtido por **ANDRADE (1985)**. A metodologia empregada foi a mesma utilizada no desenvolvimento da temperatura na interface. Dessa forma, o resultado para o perfil interno de temperatura foi encontrado igual a:

$$\begin{aligned} \frac{T - T_{g0}}{T_{g0}} = & \frac{\lambda_c \beta_c \Delta T}{T_{g0}(1 + \lambda_c)} \left[ \frac{1}{\beta_c} (e^{-\beta_c t} - 1) - \frac{2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \frac{1}{\alpha_c n^2 - \beta_c} (e^{-\beta_c t} - e^{-\alpha_c n^2 t}) \right] \\ & - \frac{\Delta T}{T_{g0}(1 + \lambda_c)} \left[ 1 + \frac{2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) e^{-\alpha_c n^2 t} \right] \end{aligned} \quad (132)$$

Partindo-se da equação (117) para o fluxo de calor na superfície da bolha, utilizando-se a solução de **ANDRADE (1985)** e uma temperatura adimensional  $\theta_s$ , definida por:

$$\theta_s = \frac{T_{g0} - T_s(t)}{T_{g0} - T_L} \quad (133)$$

chega-se a equação da taxa de transferência de calor:

$$\bar{Q} = \frac{8\pi R \lambda_g \Delta T}{(1 + \lambda_c)} \left[ \lambda_c \beta_c \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\beta_c t}}{n^2 \alpha_c - \beta_c} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( 1 - \frac{\lambda_c \beta_c}{n^2 \alpha_c - \beta_c} \right) e^{-n^2 \alpha_c t} \right] \quad (134)$$



A fim de obter a quantidade de calor  $Q$ , transferida por bolha para a fase líquida, integra-se a equação (134) do tempo zero a um tempo  $\mathfrak{I}$ , sendo que  $\mathfrak{I}$  é o tempo de transferência de calor da bolha para a fase líquida. Neste trabalho, o tempo de residência da bolha é utilizado para representar o valor de  $\mathfrak{I}$ , uma vez que limita o tempo necessário para que a bolha transfira todo o calor para a fase líquida. A expressão resultante da integração é:

$$Q = \frac{8\pi R \lambda_g \Delta T}{(1 + \lambda_c)} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_c}{n^2(\alpha_c - \beta_c)} (1 - e^{-\beta_c \mathfrak{I}}) + \sum_{n=1}^{\infty} \left( 1 - \frac{\lambda_c \beta_c}{n^2(\alpha_c - \beta_c)} \right) \frac{1}{n^2 \alpha_c} (1 - e^{-n^2 \alpha_c \mathfrak{I}}) \right] \quad (135)$$

A partir das correlações que caracterizam o fenômeno de transferência de calor isoladamente, o coeficiente convectivo para o interior da bolha será obtido como um valor médio, a fim de que participe do balanço energético na interface segundo a equação (82).

A princípio, será definido um coeficiente convectivo médio,  $\bar{h}_g$ , relacionando a temperatura média  $\bar{T}_m$  no volume ( $V$ ) e no tempo para o interior da bolha, a temperatura média temporal da superfície,  $\bar{T}_s$ , e o fluxo de calor médio,  $\dot{Q}_m$ . O coeficiente  $\bar{h}_g$  é expresso como:

$$\bar{h}_g = \frac{\dot{Q}_m}{\bar{T}_m - \bar{T}_s} \quad (136)$$

sendo:

$$\bar{T}_m = \frac{1}{\mathfrak{I}} \int_0^{\mathfrak{I}} T_m(t) dt \quad ; \quad T_m = \frac{1}{V} \int_V T(r, t) dV \quad (137)$$

$$\bar{T}_s = \frac{1}{\mathfrak{I}} \int_0^{\mathfrak{I}} T_s(t) dt \quad (138)$$

$$\dot{Q}_m = \frac{1}{\mathfrak{I}} \int_0^{\mathfrak{I}} \dot{Q}(t) dt \quad ; \quad \dot{Q}(t) = -\lambda_g \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (139)$$

Para o cálculo de  $\bar{T}_m$  consideramos a equação (132) e aplicamos as integrais em (137), obtendo-se:

$$\bar{T}_m = T_L + \frac{\lambda_c \Delta T}{\alpha_c \mathfrak{Z}} (1 - e^{-\beta_c \mathfrak{Z}}) + \frac{6 \Delta T}{\pi^2 (1 + \lambda_c) \mathfrak{Z}} \left\{ \lambda_c \beta_c \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \frac{1}{\beta_c - \alpha_c n^2} \left[ \frac{1}{\alpha_c n^2} (1 - e^{-n^2 \alpha_c \mathfrak{Z}}) + \frac{1}{\beta_c} (e^{-\beta_c \mathfrak{Z}} - 1) \right] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_c n^4} (1 - e^{-n^2 \alpha_c \mathfrak{Z}}) \right\} \quad (140)$$

Para se obter  $\bar{T}_S$ , integra-se a equação (130) conforme a integral (138) e obtém-se:

$$\bar{T}_S = T_L + \frac{\lambda_c \Delta T}{\alpha_c \mathfrak{Z}} (1 - e^{-\beta_c \mathfrak{Z}}) \quad (141)$$

Finalmente, o fluxo de calor médio  $\dot{Q}_m$ , calcula-se a partir da substituição da derivada da equação (135) em (139):

$$\dot{Q}_m = \frac{2 \lambda_g \Delta T}{R \mathfrak{Z} (1 + \lambda_c)} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_c}{n^2 (\alpha_c - \beta_c)} (1 - e^{-\beta_c \mathfrak{Z}}) + \sum_{n=1}^{\infty} \left( 1 - \frac{\lambda_c \beta_c}{n^2 (\alpha_c - \beta_c)} \right) \frac{1}{n^2 \alpha_c} (1 - e^{-n^2 \alpha_c \mathfrak{Z}}) \right] \quad (142)$$

Substituindo-se as equações (140), (141) e (142) em (136), tem-se para o coeficiente médio de transferência de calor para o interior da bolha, a seguinte equação:

$$\bar{h}_g = \frac{\frac{\lambda_g \pi^2}{3R} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_c}{n^2 (\alpha_c - \beta_c)} (1 - e^{-\beta_c \mathfrak{Z}}) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 \alpha_c} (1 - e^{-\alpha_c n^2 \mathfrak{Z}}) \left( 1 - \frac{\lambda_c \beta_c}{n^2 (\alpha_c - \beta_c)} \right) \right\}}{\left\{ \frac{\lambda_c}{1 + \lambda_c} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \frac{1}{(\beta_c - n^2 \alpha_c)} \left[ \frac{1}{n^2} (1 - e^{-\alpha_c n^2 \mathfrak{Z}}) + (1 + \lambda_c) (e^{-\beta_c \mathfrak{Z}} - 1) \right] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4 \alpha_c} (1 - e^{-\alpha_c n^2 \mathfrak{Z}}) \right\}} \quad (143)$$

Portanto, temos definido o coeficiente de transferência de calor na fase gasosa como resultado apenas da diferença de temperatura na ausência de transferência de massa.

No entanto, para o caso de um processo simultâneo de transferência de calor e massa, o calor transferido por convecção é resultante da diferença de temperatura e também inclui o calor sensível carregado pela substância que se encontra em difusão no interior da bolha.

Foi utilizada uma aproximação para a temperatura  $\bar{T}_{ms}$  para o interior da bolha no caso de transferências simultâneas de massa e de calor. Esta temperatura deve estar compreendida entre a temperatura inicial da bolha e a temperatura  $\bar{T}_m$ . Isto porque o aumento de temperatura na interface, devido a liberação de calor de reação e de solução, proporciona uma diminuição no gradiente de temperatura entre o interior da bolha e a interface, logo tem-se uma diminuição no fluxo de calor médio quando comparado a um processo na ausência de transferência de massa. Dessa forma, o processo simultâneo apresenta uma temperatura para o interior da bolha superior à  $\bar{T}_m$ , contudo ela deve ser inferior à temperatura inicial da bolha. Portanto, foi considerada a média aritmética para representar o valor de  $\bar{T}_{ms}$  conforme a expressão a seguir:

$$\bar{T}_{ms} = \frac{T_{g0} + \bar{T}_m}{2} \quad (144)$$

De acordo com TREYBAL (1980), o fluxo de calor médio temporal no interior da bolha  $\dot{q}_g$ , com a influência dos fluxos de massa do soluto e do vapor do solvente, é aplicado no centro da bolha através da seguinte expressão:

$$\dot{q}_g = \bar{h}_g \left( -\frac{d\bar{T}}{dr} \right) R + \left( \bar{\phi}^* \bar{N}_A M_A C_{P,A} + \bar{N}_B M_B C_{P,B} \right) (\bar{T} - \bar{T}^*). \quad (145)$$

em que  $\bar{T}$  é a temperatura média temporal em dado ponto no interior da bolha em relação ao tempo de residência.

Rearranjando-se os termos da equação (145) e integrando-a, tem-se:

$$\int_{\bar{T}^*}^{\bar{T}} \frac{d\bar{T}}{\dot{q}_g - \left( \bar{\phi}^* \bar{N}_A M_A C_{P,A} + \bar{N}_B M_B C_{P,B} \right) (\bar{T} - \bar{T}^*)} = \frac{l}{\bar{h}_g R} \int_R^a dr \quad (146)$$

resultando em:

$$\dot{q}_g = \frac{\bar{\phi}^* \bar{N}_A \circ M_A C_{P,A} + \bar{N}_B M_B C_{P,B}}{1 - \exp\left[-\frac{(\bar{\phi}^* \bar{N}_A \circ M_A C_{P,A} + \bar{N}_B M_B C_{P,B})}{\bar{h}_g}\right]} (\bar{T}_{ms} - \bar{T}^*) \quad (147)$$

Com essa abordagem das transferências de calor e de massa simultâneas, o coeficiente de transferência de calor simultâneo para a fase gasosa,  $\bar{h}_g^*$ , será introduzido, conforme a equação:

$$\bar{h}_g^* = \frac{\bar{\phi}^* \bar{N}_A \circ M_A C_{P,A} + \bar{N}_B M_B C_{P,B}}{1 - \exp\left[-\frac{(\bar{\phi}^* \bar{N}_A \circ M_A C_{P,A} + \bar{N}_B M_B C_{P,B})}{\bar{h}_g}\right]} \quad (148)$$

onde  $\bar{\phi}^*$  está definido na equação (83) e:

$M_A, M_B$  são os pesos moleculares do soluto e do solvente, respectivamente;

$C_{P,A}, C_{P,B}$  são os calores específicos do soluto gasoso e do vapor de solvente.

Os fluxos de massa são tomados como positivo na direção do gás para o líquido e negativo na direção oposta. Portanto, os valores de  $\bar{N}_A \circ$  e  $\bar{N}_B$  serão acompanhados de sinais opostos entre si.

Dessa forma o coeficiente de transferência simultâneo  $\bar{h}_g^*$  será calculado a partir do conhecimento do coeficiente de transferência de calor  $\bar{h}_g$ , dado pela equação (143).

### III -2-3 - FLUXO DE VAPOR MÉDIO DO SOLVENTE

O modelo avalia o fluxo de massa e o calor latente envolvido na vaporização do solvente líquido. Para isto, baseia-se na predição da concentração média de vapor no interior de bolhas esféricas,  $\bar{C}_B$ , durante o intervalo de tempo muito pequeno, no caso o tempo de residência. A variação desta concentração média é dada em termos da eficiência de transferência de massa,  $E_m$ , definida por **SIDEMAN (1966)**, através da expressão:

$$E_m = \frac{\Delta \bar{C}_B}{[\bar{C}_B^* - \bar{C}_B]} \quad (149)$$

onde:

$$\Delta \bar{C}_B = \bar{C}_B - \bar{C}_{B,0} \quad (150)$$

em que  $\bar{C}_{B,0}$  é a concentração inicial do vapor no interior da bolha e  $\bar{C}_B^*$  é a concentração média temporal na interface da bolha.

Uma análise dimensional indica que a eficiência de transferência de massa é apenas uma função do formato da bolha e do número de Fourier, que é a razão entre o tempo de contato da bolha com a fase líquida e o tempo de difusão do vapor no interior da bolha. O número de Fourier respectivo é dado por:

$$F_{om} = \frac{\delta_B t}{R^2} \quad (151)$$

em que  $\delta_B$  é a difusividade mássica do vapor de solvente no interior da bolha.

Para uma bolha esférica rígida, considerando-se que a temperatura da fase líquida é constante no intervalo de tempo analisado e o número de Biot para calor é bastante pequeno, a solução analítica da equação de difusão no interior da bolha permite o cálculo da eficiência, cuja equação é:

$$E_m = 1 - 6\pi^{-2} \sum_{n=1}^{\infty} [n^{-2} \exp(-n^2 \pi^2 F_{om})] \quad (152)$$

Considera-se que na interface da bolha, o vapor d'água se encontra a uma pressão de equilíbrio que é função da temperatura média na interface. O vapor e o líquido se apresentam saturados a uma pressão relativamente pequena, por isso a lei do gás ideal pode ser utilizada para descrever a relação entre a pressão de vapor de solvente,  $\bar{P}_B$  e  $\bar{C}_B^*$  na interface:

$$\bar{C}_B^* = \frac{\bar{P}_B(\bar{T}^*)}{\bar{T}^* R_g} \quad (153)$$

Daí, conclui-se que o fluxo de massa médio que descreve a evaporação do solvente, no intervalo de tempo de residência é:

$$\bar{N}_B = \frac{\Delta \bar{C}_B R}{3 \bar{\mathfrak{J}}_R} \quad (154)$$

### III-2-4 - COEFICIENTE CONVECTIVO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR MÉDIO PARA A FASE LÍQUIDA

O coeficiente convectivo da fase líquida nas proximidades da interface, foi extraído de uma correlação empírica de um fluido escoando ao redor de uma esfera rígida, com ampla aplicação nos casos de borbulhamento, conforme **BIRD (1960)**.

As propriedades do fluido devem ser avaliadas à temperatura média temporal do filme líquido, quando o processo de transferência de calor se desenvolve apenas pela diferença de temperatura. Diante da hipótese assumida de que a espessura do filme de transferência de calor é muito maior que a do filme de transferência de massa, a temperatura média do filme líquido pode ser considerada constante e igual à temperatura média na interface  $\bar{T}_S$ .

A correlação obtida para o coeficiente de convecção de calor é:

$$\frac{2\bar{h}_L R}{\lambda_L} = 2 + 0,6 \left( \frac{2RV_b \rho_L}{\mu_L} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{C_{PL} \mu_L}{\lambda_L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (155)$$

a qual pode ser expressa em função do número de Nusselt médio,  $\bar{N}_u$ , do número de Reynolds,  $Re$  e do número de Prandtl,  $Pr$ , na forma:

$$\bar{N}_u(\bar{T}_S) = 2 + 0,6 Re^{\frac{1}{2}}(\bar{T}_S) Pr^{\frac{1}{3}}(\bar{T}_S) \quad (156)$$

As propriedades físicas são calculadas em função da temperatura da interface  $\bar{T}_S$ .

No entanto, deve-se calcular o coeficiente convectivo na fase líquida  $\bar{h}_L^*$  com a influência dos fluxos de massa do  $SO_2$  que não reagiu e dos produtos da reação. Considerando-se a solução das equações, as quais representam as transferências simultâneas de massa e de calor, de acordo com **TREYBAL (1980)**, desprezando-se os fluxos de massa dos produtos da reação e

compensando estes valores através da consideração do fluxo de massa do SO<sub>2</sub> total, o desenvolvimento para  $\bar{h}_L^*$  é escrito na forma a seguir:

$$\dot{q}_L = \bar{h}_L \left( -\frac{dT}{dx} \right) x_m + \bar{\phi}^* \bar{N}_A \circ M_A C_{PL,A} (\bar{T}^* - T) \quad (157)$$

em que  $\dot{q}_L$  é o fluxo de calor convectivo na fase líquida com a influência da transferência de massa do SO<sub>2</sub> e  $C_{PL,A}$  é o calor específico do SO<sub>2</sub> na fase líquida.

Rearranjando-se os termos da equação (157) e integrando-a, tem-se:

$$\int_{T^*}^{T_L} \frac{dT}{\dot{q}_L - \bar{\phi}^* \bar{N}_A \circ M_A C_{PL,A} (\bar{T}^* - T)} = \frac{1}{\bar{h}_L x_m} \int dx \quad (158)$$

resultando em:

$$\dot{q}_L = \frac{\bar{\phi}^* \bar{N}_A \circ M_A C_{PL,A}}{1 - \exp \left[ -\frac{\bar{\phi}^* \bar{N}_A \circ M_A C_{PL,A}}{\bar{h}_L} \right]} (\bar{T}^* - T_L) \quad (159)$$

A partir da equação (159), o coeficiente convectivo de calor pode ser definido como:

$$\bar{h}_L^* = \frac{\bar{\phi}^* \bar{N}_A \circ M_A C_{PL,A}}{1 - \exp \left[ -\frac{\bar{\phi}^* \bar{N}_A \circ M_A C_{PL,A}}{\bar{h}_L} \right]} \quad (160)$$

Retornando-se a equação de balanço de energia na interface gás-líquido (82), temos agora todos os seus parâmetros definidos, e podemos observar que é uma relação implícita de  $\bar{T}^*$ . Portanto, iremos calcular o seu valor, utilizando-se o método numérico da FALSA POSIÇÃO, PRESS et al. (1988), para a resolução de equações algébricas não lineares. A temperatura  $\bar{T}_S$ , por também se tratar de uma função implícita, foi determinada pelo mesmo método numérico.

As propriedades físicas da fase gasosa foram calculadas a uma temperatura que é a média aritmética entre a temperatura inicial da bolha e a temperatura da fase líquida. Esta consideração diminui a complexidade da solução numérica.

Os fluxos de massa do SO<sub>2</sub> e do vapor de água foram determinados considerando-se a influência do comportamento de um sobre o outro. As equações que representam os fluxos de massa do SO<sub>2</sub> e do vapor de água são resolvidas simultaneamente através da solução numérica da equação de fluxo de calor na interface, referente à equação (82). Eles dependem da temperatura na interface que uma vez calculada, somam-se os efeitos do fenômeno difusivo do SO<sub>2</sub> e do vapor de água.

### III-3 - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DA FASE LÍQUIDA - PROCESSO SIMULTÂNEO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA

O cálculo da concentração do soluto na fase líquida, variando com o tempo de borbulhamento, é apresentado pela metodologia de cálculo proposto, pois se trata do parâmetro de comparação com os resultados experimentais.

Para este cálculo, é empregado o mesmo conceito do balanço de massa representado pela equação (58), referente ao modelo isotérmico, que é baseado no acúmulo de massa de SO<sub>2</sub> transferido pelas bolhas, dividido pelo volume de líquido presente na célula, para um dado tempo de borbulhamento.

A sistemática de cálculo inclui o solvente líquido evaporado no decorrer de cada intervalo de tempo de integração do acúmulo de massa, logo a massa inicial do solvente na célula deve ser subtraída da massa do vapor produzida. Assim, o volume que deve ser incluído no cálculo da concentração, deve ser descontado da parcela evaporada, conforme a equação:

$$V_L = V_{Li} - \left[ \frac{4\pi R^2 \bar{N}_B N(t) \mathfrak{S}_R^2 M_B}{\rho_L} \right] \quad (161)$$

em que  $V_{Li}$  é o volume inicial do solvente no intervalo de integração.

A taxa de massa transferida por bolha,  $\bar{W}_L^*$ , é obtida a partir da integração do fluxo de massa  $\bar{N}_A^*$ , [equação (72)], na superfície da bolha, com a contribuição dos efeitos térmicos devido à reação e à mudança de fase. A expressão para  $\bar{W}_L^*$  é dada por:



$$\bar{W}_L^* = 4\pi R^2 \bar{N}_A^* \quad (162)$$

Para substituímos na equação (58) a massa transferida por bolha no intervalo de tempo de residência, basta calcular o valor através da expressão:

$$W^* = \bar{W}_L^* \mathfrak{Z}_R \quad (163)$$

Existem dois aspectos importantes quanto ao cálculo da concentração do SO<sub>2</sub> livre na fase líquida, a partir da concentração do SO<sub>2</sub> total. O primeiro é que o cálculo baseado na cinética da reação, com a constante de equilíbrio em função de  $\bar{T}^*$ , determina a concentração do SO<sub>2</sub> livre que irá saturar o meio. Esta concentração irá definir tempo final da absorção gasosa, como já discutido anteriormente. Neste procedimento, a concentração do SO<sub>2</sub> livre será comparada à concentração inicial do filme líquido, que está em função de  $\bar{T}^*$  e em equilíbrio com a concentração inicial do SO<sub>2</sub> na bolha, conforme a lei de Henry. Quando ambas as concentrações se igualarem, a absorção cessa.

O segundo aspecto consiste em se definir a concentração do SO<sub>2</sub> livre,  $C_{AL}$ , que deverá ser introduzida nas equações da modelagem correspondente à absorção física. O sistema de equações, (16) e (40), será resolvido numericamente, em condições isotérmicas, considerando-se  $K = 0$ , o que caracteriza um processo sem reação química. Dessa forma,  $C_{AL}$  será igual à concentração do SO<sub>2</sub> livre dissolvida calculada através do processo não isotérmico, a qual desempenha, na realidade, a participação na força motriz do fenômeno de transferência de massa. Logo, estuda-se como o processo se comporta isotermicamente quando submetido a essa força motriz, desprezando-se a reação química, e a partir daí, os efeitos térmicos devido às condições apresentadas serão introduzidos e mensurados através de um fator de aumento.

#### III-4 - CÁLCULO DA TEMPERATURA DA FASE LÍQUIDA

A temperatura na fase líquida é medida experimentalmente em intervalos de tempo pré-definidos ao longo do período de borbulhamento.

Considera-se que durante o intervalo de tempo de residência, a temperatura na fase líquida é constante. Esta por sua vez, no início do processo, é conhecida.

Cada bolha transfere calor que é um somatório do calor por convecção, de solução e de reação que a fase líquida absorve. Este calor transferido para a fase líquida corresponde ao calor latente de vaporização do solvente e calor sensível. No balanço, tem-se que o calor sensível que a fase líquida retém, proporcionando a variação de temperatura, depende do fluxo de calor convectivo, dado por:

$$\dot{Q}_S = \bar{h}_L^* (\bar{T}^* - T_L) \quad (164)$$

Integrando-se  $\dot{Q}_S$  na superfície total da bolha, tem-se a taxa de fluxo de calor:

$$\bar{Q}_S = 4\pi R^2 \dot{Q}_S \quad (165)$$

Para se obter a variação de temperatura da fase líquida, um cálculo correspondente ao acúmulo de calor transferido por todas as bolhas, liberadas pelo difusor, será introduzido. Para o intervalo de tempo de residência, ele consiste em:

$$T_L = T_{Li} + \frac{\bar{Q}_S \mathfrak{V}_R}{M_L C_{PL}} \int_0^{\mathfrak{V}_R} N(t) dt \quad (166)$$

em que:

$T_{Li}$  é a temperatura inicial da fase líquida;

$M_L$  é a massa do líquido no borbulhador;

$C_{PL}$  é o calor específico da fase líquida na temperatura inicial.

Assume-se que o sistema é adiabático, portanto o calor perdido para o ambiente não será levado em conta no balanço de energia.

### III-5 - DIAGRAMA DE BLOCOS DO ALGORITMO DE TRANSFERÊNCIA SIMULTÂNEA DE MASSA E DE CALOR

O algoritmo desenvolvido para o caso dos fenômenos de transferência de massa e de calor ocorrerem simultaneamente, será explicado através de um diagrama de blocos, conforme a figura

III-5-1. Ele apresenta a parte dos cálculos correspondentes às condições isotérmicas e a definição dos perfis de temperatura e concentração da condição exotérmica, com a contribuição de um fator de aumento.

O programa elaborado na linguagem FORTRAN pode ser executado tanto no PC quanto na estação de trabalho.

A numeração correspondente ao algoritmo, a qual representa as etapas do desenvolvimento do programa, será explicado a seguir.

1 - Leitura das condições operacionais do borbulhador.

2 - Cálculo das propriedades físicas das fases dispersa e contínua à temperatura da fase líquida para a resolução isotérmica. Cálculo das propriedades da fase dispersa à temperatura média aritmética, entre a temperatura inicial da bolha e da fase líquida, para a resolução exotérmica. Cálculo das variáveis termodinâmicas e da concentração inicial da fase líquida na interface para a resolução isotérmica (em função da temperatura da fase líquida).

3 - Integração da equação diferencial para o interior da bolha (equação da difusão) através do método numérico de RUNGE-KUTTA [CARNAHAN et ali. (1969)].

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \quad (16)$$

associada às condições inicial e de contorno (18), (19) e (20).

4 - Aplicação do método de Newton-Raphson à equação de fluxo na interface, considerando-se a constante de equilíbrio igual a zero.

$$\left. \frac{-\partial \theta}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = H \left[ 1 + \frac{F}{\sqrt{1-\theta_{SL}} + \sqrt{1-\theta_L}} \right] \frac{1}{\sqrt{\tau}} (\theta_{SL} - \theta_L) \quad (40)$$

Teste da convergência.

Determinação das concentrações das fases líquida e gasosa na interface para a resolução isotérmica.

5 - Se o tempo de borbulhamento for igual ao tempo do intervalo da integração do acúmulo de massa, então prossegue com o passo 6. Caso contrário, retorna ao passo 3. Lembrando que:

$$\text{intervalo de integração} = \text{tempo inicial de borbulhamento} + \mathfrak{I}_R \text{ (ou } \mathfrak{I}_T).$$

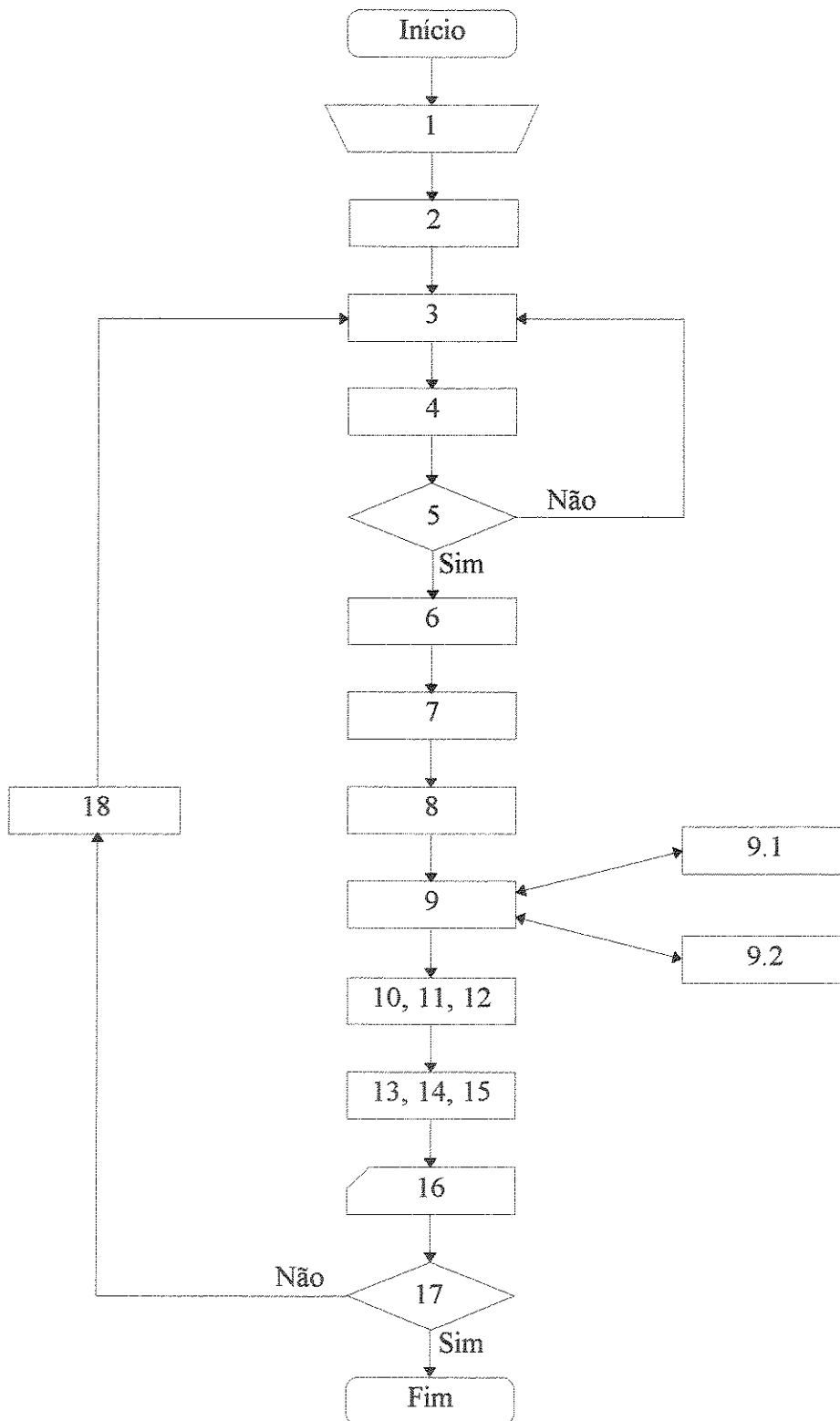


Figura III-5-1 - Diagrama de blocos do algoritmo de transferências simultâneas de massa e de calor.

6 - Ajuste dos resultados numéricos da concentração da fase líquida na interface, instantâneos, através do método numérico dos Simplex Modificados, para a resolução isotérmica.

7 - Cálculo da taxa do fluxo de massa do SO<sub>2</sub> total, por bolha, utilizando-se o resultado da correlação ajustada para a concentração na interface da fase líquida, considerando-se apenas absorção física, em condições isotérmicas.

$$\bar{W}_L = 8\pi^{1/2} R^2 \delta_{AL}^{1/2} \frac{1}{\sqrt{t}} \left[ 1 + \sqrt{\frac{\delta_{EL}}{\delta_{AL}}} \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{C_{ASL}(t)} + \sqrt{C_{AL}}} \right] (C_{ASL}(t) - C_{AL}) \quad (49)$$

8 - Cálculo do fluxo de massa médio temporal para a absorção física, cuja integração é através do método numérico de SIMPSON [PRESS et al. (1988)], no intervalo de tempo de residência.

$$\bar{N}_A^\circ = \frac{1}{\mathfrak{I}_R} \int_0^{\mathfrak{I}_R} N_A^\circ dt \quad (73)$$

9 - Cálculo da temperatura no filme líquido de transferência de massa e do fator de aumento, médios temporais, com os efeitos térmicos da dissolução do SO<sub>2</sub>, da reação do SO<sub>2</sub> com a fase líquida e da evaporação d'água, segundo o balanço de energia na interface, e utilizando-se o método numérico da FALSA POSIÇÃO, [PRESS et ali. (1988)].

$$\begin{aligned} (-\Delta H_S) [\bar{\phi}^* \bar{N}_A^\circ] + (-\Delta H_R) [(\bar{\phi}^* - 1) \bar{N}_A^\circ] - \Delta H_I \bar{N}_I = \\ \bar{h}_L^* (\bar{T}^* - T_L) + \bar{h}_g^* (\bar{T}^* - \bar{T}_{ms}) + (\Delta H_V) \bar{N}_B \end{aligned} \quad (82)$$

9.1 - Cálculo das propriedades físicas do filme líquido em função da temperatura do líquido na interface, até que a convergência seja alcançada, referente ao item 9.

9.2 - Cálculo da temperatura da interface, considerando-se apenas o gradiente de temperatura do processo, isto é, um processo não isotérmico sem transferência de massa.

$$T_S(t) = T_L + \frac{\lambda_c}{1 + \lambda_c} \Delta T e^{-\beta_c t} \quad (130)$$

10 - Cálculo do fluxo de massa médio do SO<sub>2</sub> na interface da bolha, com a influência do aumento de temperatura na interface.

$$\bar{N}_A^* = \bar{\phi}^* \bar{N}_A^\circ \quad (72)$$

11 - Cálculo do fluxo de calor convectivo médio temporal na fase líquida, com os efeitos térmicos inseridos, para o cálculo do calor sensível nesta fase.

$$\dot{Q}_S = \bar{h}_L^* (\bar{T}^* - T_L) \quad (164)$$

12 - Cálculo do volume de líquido.

$$V_L = V_{Li} - \left[ \frac{4\pi R^2 \bar{N}_B N(t) \mathfrak{V}_R^2 M_B}{\rho_L} \right] \quad (161)$$

13 - Cálculo da temperatura da fase líquida, a partir da taxa de fluxo de calor convectivo que é aplicada ao balanço térmico nesta fase, somando-se a contribuição de todas as bolhas.

$$T_L = T_{Li} + \frac{\bar{Q}_S \mathfrak{V}_R}{M_L C_{PL}} \int_0^{\mathfrak{V}_R} N(t) dt \quad (166)$$

14 - Cálculo da concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida, a partir da taxa de fluxo de massa. Aplica-se o balanço de massa na fase líquida, somando-se a contribuição de todas as bolhas.

$$C_{ALf} = C_{ALi} + \frac{W^*}{V_L} \int_0^t N(t) dt \quad (58)$$

15 - Cálculo da concentração do SO<sub>2</sub> livre na fase líquida para o processo de transferência simultânea de massa e de calor.

16 - Impressão dos resultados parciais das concentrações do SO<sub>2</sub> total e da temperatura da fase líquida, variando com o tempo de borbulhamento.

17 - Se a concentração do  $\text{SO}_2$  livre na fase líquida for igual à concentração de saturação, então o programa termina de executar. Caso contrário, prossegue.

18 - Retorno às condições iniciais do método de integração de RUNGE-KUTTA [CARNAHAN et ali. (1969)] da equação diferencial de difusão no interior da bolha para absorção física, isotérmica. Cálculo das variáveis termodinâmicas e das propriedades físicas da fase líquida à temperatura calculada no passo 13. Prossegue com o passo 3.

## CAPÍTULO IV - PROPRIEDADES FÍSICAS

### IV-1 - INTRODUÇÃO

Um aspecto de extrema importância no problema estudado é o conhecimento das propriedades físicas relacionadas com o modelo físico escolhido. Portanto, daremos um destaque especial neste tópico, onde serão discutidos os métodos escolhidos para a avaliação dessas propriedades.

No primeiro bloco, serão abordados a densidade, a viscosidade dinâmica, os coeficientes de difusão do  $\text{SO}_2$  e vapor d'água, os calores específicos do  $\text{SO}_2$  e do vapor d'água e a condutividade térmica para a fase gasosa. Em seguida, abordaremos a densidade, a viscosidade dinâmica, os coeficientes de difusão do  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}^+$ , o calor específico d'água, a pressão de vapor d'água, o calor de vaporização d'água, a condutividade térmica, além do calor de reação do dióxido de enxofre com a água no estado padrão e o calor de solução para a hidratação do  $\text{SO}_2$  no estado padrão para a fase contínua.

### IV-2 - PROPRIEDADES FÍSICAS DA FASE DISPERSA

As propriedades físicas da fase dispersa, para o sistema não isotérmico, são consideradas como função da média aritmética entre a temperatura inicial da bolha e a temperatura da fase líquida. Esta estimativa visa uma simplificação na solução da modelagem matemática. As propriedades físicas para o sistema isotérmico são consideradas como função da temperatura da fase líquida.

#### IV-2-1 - DENSIDADE DA MISTURA GASOSA

A densidade é calculada de acordo com a equação virial para a mistura gasosa, conforme **PRAUSNITZ et al. (1986)**. Nesta correlação se considera o efeito das forças intermoleculares no gás, as quais são representadas por constantes, chamadas de coeficientes viriais.

Esse cálculo é utilizado para determinar a concentração inicial de  $\text{SO}_2$  na bolha, aproximando das condições reais. O cálculo é feito de acordo com as seguintes equações:



$$\rho_{mix} = \frac{1}{V_{mix}} \quad (167)$$

onde:  $\rho_{mix}$  = densidade da mistura;

$V_{mix}$  = volume molar da mistura.

$$V_{mix} = \frac{RT}{P} \frac{1}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4B_{mix}P}{RT}} \right] \quad (168)$$

e  $B_{mix}$  é o coeficiente virial da mistura, dado por:

$$B_{mix} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j B_{ij} \quad (169)$$

O  $B_{ij}$  binário é calculado pela correlação de Tsonopoulos:

$$\frac{B_{ij} P_{Cij}}{R T_{Cij}} = f_{ij}^{(0)} \left( \frac{T}{T_{Cij}} \right) + \omega_{ij} f_{ij}^{(1)} \left( \frac{T}{T_{Cij}} \right) \quad (170)$$

onde:

$$f_{ij}^{(0)} \left( \frac{T}{T_{Cij}} \right) = 0,1445 - \frac{0,330}{T_{Rij}} - \frac{0,1385}{T_{Rij}^2} - \frac{0,0121}{T_{Rij}^3} - \frac{0,000607}{T_{Rij}^8} \quad (171)$$

$$f_{ij}^{(1)} \left( \frac{T}{T_{Cij}} \right) = 0,0637 + \frac{0,331}{T_{Rij}^2} - \frac{0,423}{T_{Rij}^3} - \frac{0,008}{T_{Rij}^8} \quad (172)$$

$$T_{Rij} = \frac{T}{T_{Cij}} \quad (173)$$

$$T_{Cij} = \sqrt{T_{Ci} T_{Cj}} \quad (174)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_{ii} + \omega_{jj}}{2} \quad (175)$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{ij} R T_{cij}}{V_{cij}} \quad (176)$$

$$Z_{ij} = \frac{Z_{ii} + Z_{jj}}{2} \quad (177)$$

$$V_{cij} = \left( \frac{V_{cii}^{1/3} + V_{cjj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (178)$$

$ii$ ,  $jj$  refere-se a componentes puros;

$ij$  refere-se a componentes binários;

$T_{cij}$ ,  $P_{cij}$  e  $V_{cij}$  são temperatura, pressão e volume críticos, respectivamente;

$\omega_j$  é o fator acêntrico.

#### IV-2-2 - COEFICIENTE DE DIFUSÃO PARA SISTEMAS GASOSOS BINÁRIOS EM PRESSÕES BAIXAS: CORRELAÇÃO EMPÍRICA

O coeficiente de difusão do SO<sub>2</sub> e vapor d'água em mistura gasosa binária, é calculado pelo método de Fuller e colaboradores, **REID et al (1987)**, sendo uma grandeza efetiva, em unidades C.G.S.:

$$\delta_{AG} = \frac{0,00143T^{1,75}}{PM_{AB}^{1/2} \left[ (\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3} \right]^2} \quad (179)$$

onde:

$M_A$ ,  $M_B$  são massas moleculares de A e B;

$$M_{AB} = 2 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{-1} \quad (180)$$

$\sum v$  é o somatório dos volumes de difusão atômica.

Esta correlação foi aplicada para a mistura gasosa de SO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e o desvio relativo ao resultado experimental foi em torno de 0,17%, comprovando a eficiência. Já para o sistema de vapor d'água e nitrogênio, o desvio relativo ao resultado experimental é de -6,0%.

## IV-2-3 - VISCOSIDADE DINÂMICA DA MISTURA GASOSA

O método de Wilke determina o valor da viscosidade dinâmica para um sistema gasoso binário, avaliado através dos valores das viscosidades dos componentes puros, **REID et al. (1987)**. O método é deduzido a partir da aproximação da teoria cinética, com os efeitos de segunda ordem sendo desprezados. Não consideraremos o vapor d'água na composição da bolha, e como a mistura se trata de compostos não polares, os erros esperados estão na faixa de 0,5 a 1,5%. A correlação é:

$$\Phi_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_{gi}}{\mu_{gj}} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (181)$$

$$\Phi_{ji} = \frac{\mu_j M_i}{\mu_i M_j} \Phi_{ij} \quad (182)$$

$$\mu_g = \frac{\sum_{n=1}^2 y_n \mu_{gn}}{\sum_{j=1}^2 y_j \Phi_{ij}} \quad (183)$$

em que:

$\mu_{gi}, \mu_{gj}$  são as viscosidades dinâmicas dos componentes puros na fase gasosa. Esses valores foram extraídos do **DAUBERT e DANNER (1985)**, onde as respectivas validades de temperatura empregada estão na faixa de 200,00 a 1000,00 K para o SO<sub>2</sub>, e 80,00 a 1500,00 K para o N<sub>2</sub>. A correlação proposta é:

$$\mu = \frac{A_N T^{B_N}}{1 + \frac{C_N}{T}} \quad (184)$$

Os coeficientes específicos para o SO<sub>2</sub>, de modo que a viscosidade é em (Pa.s) e a temperatura em K, são:  $A_N = 6,8630 \times 10^{-7}$ ,  $B_N = 6,1120 \times 10^{-1}$ ,  $C_N = 2,17 \times 10^{+2}$  e para o N<sub>2</sub> são:  $A_N = 7,632 \times 10^{-7}$ ,  $B_N = 5,8823 \times 10^{-1}$ ,  $C_N = 6,775 \times 10$ .

#### IV-2-4 - CALOR ESPECÍFICO DO SO<sub>2</sub> GASOSO E VAPOR D'ÁGUA

O SO<sub>2</sub> e vapor d'água são considerados gases ideais e a correlação do calor específico como função da temperatura é a seguinte [DAUBERT e DANNER (1985) ]:

$$C_{p,A} = A_C + B_C e^{\frac{-C_C}{T^{D_C}}} \quad (185)$$

$A_C = 3,371 \times 10^{+4}$ ,  $B_C = 2,839 \times 10^{+4}$ ,  $C_C = 2,508 \times 10^{+3}$  e  $D_C = 1,2994$ , são constantes específicas para o calor específico do SO<sub>2</sub> como gás ideal, de modo que as unidades do calor específico é (J/kmol.K) e da temperatura em K. A validade da aplicação da correlação está na faixa de temperatura de 100,00 a 1500,00 K.

No entanto, para o vapor d'água, as constantes específicas para a mesma correlação são:  $A_C = 3,3252 \times 10^{+4}$ ,  $B_C = 6,0104 \times 10^{+4}$ ,  $C_C = 4,1899 \times 10^{+2}$ ,  $D_C = 7,724 \times 10^{-1}$ . A validade da faixa de temperatura para o emprego da correlação é 100,00 a 1573,20 K.

#### IV-2-5 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA PARA A MISTURA GASOSA

O método de Maxon e Saxena, REID et al. (1987), determina a condutividade térmica para misturas gasosas à baixa pressão. Uma correlação empírica cuja equação para sistema binário é:

$$\lambda_g = \frac{\sum_{i=1}^2 y_i \lambda_{gi}}{\sum_{j=1}^2 y_j \nu_{ij}} \quad (186)$$

em que:

$\lambda_{gi}$  é a condutividade térmica do componente puro  $i$  na fase gasosa;

$\nu_{ij}$  é o parâmetro de interação para a viscosidade da mistura gasosa, dado por:

$$v_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\lambda_{\oplus i}}{\lambda_{\oplus j}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (187)$$

onde:

$\lambda_{\oplus}$  é o valor monoatômico da condutividade térmica, expresso por:

$$\frac{\lambda_{\oplus i}}{\lambda_{\oplus j}} = \frac{\mu_{gi} M_j}{\mu_{gj} M_i} \quad (188)$$

$\epsilon$  é a constante numérica igual a 1. Consideramos aqui a mistura gasosa de SO<sub>2</sub> e nitrogênio apenas.

A condutividade térmica do componente puro foi extraída de **DAUBERT e DANNER (1985)** segundo a correlação:

$$\lambda_{gi} = \frac{A_M T^{B_M}}{1 + \frac{C_M}{T}} \quad (189)$$

Os coeficientes específicos para o SO<sub>2</sub>, de tal forma que as unidades para a condutividade térmica é (W/m.K) e a temperatura em K, são:  $A_M = 4,57 \times 10^{-4}$ ,  $B_M = 7,24 \times 10^{-1}$ ,  $C_M = 5,85 \times 10^{+2}$  e para o N<sub>2</sub> são:  $A_M = 35,1 \times 10^{-5}$ ,  $B_M = 76,52 \times 10^{-2}$  e  $C_M = 2,5767 \times 10^{+1}$ .

A validade da temperatura para o emprego da correlação é:

SO<sub>2</sub> a faixa corresponde de 197,67 a 1000,00 K.

N<sub>2</sub> a faixa corresponde de 78,00 a 1500,00 K.

#### IV-3 - PROPRIEDADES FÍSICAS DA FASE CONTÍNUA

Uma consideração empregada na sistemática de cálculo consiste em assumir que o experimento se desenvolve à diluição infinita. Essa questão pode ser abordada baseando-se no

trabalho de **JOHNSTONE e LEPPLA (1934)**. Eles medem a solubilidade do  $\text{SO}_2$  na água pura à baixa pressão. Sabe-se que para a maioria dos sistemas de gases dissolvidos em líquido, a solubilidade do gás diminui com o aumento de temperatura. Dessa forma, tomando-se um ponto de máxima solubilidade no trabalho citado, o valor corresponde a 0,0006 moles de  $\text{SO}_2$  por mol de  $\text{H}_2\text{O}$  (temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e pressão de 0,01350 atm), o que representa uma solubilidade bastante baixa, de tal forma que se pode considerar as propriedades físicas na fase contínua à diluição infinita.

#### IV-3-1 - DENSIDADE DA FASE CONTÍNUA

Consideraremos que na fase líquida, a diluição é infinita. Dessa forma, deve-se fazer uma aproximação da densidade da mistura líquida  $\rho_L$  para a densidade da água à temperatura de operação. Esta equação pode ser encontrada nas tabelas de propriedades físicas para componentes puros, cuja referência se encontra em **DAUBERT e DANNER (1985)**. A densidade  $\rho_L$  é dada pela seguinte expressão:

$$\rho_L = \frac{A_d}{B_d \left[ 1 + (1 - T/C_d)^{D_d} \right]} \quad (190)$$

em que  $A_d = 4,6137$ ,  $B_d = 0,26214$ ,  $C_d = 647,29$  e  $D_d = 0,23072$ , são constantes específicas para a densidade da água líquida, cuja unidade da densidade é ( $\text{Kmol/m}^3$ ).

$T$  é a temperatura absoluta em K.

A faixa de temperatura que a correlação é válida é de 273,16 a 647,29 K.

#### IV-3-2 - VISCOSIDADE DINÂMICA DA FASE CONTÍNUA

As correlações para prever a viscosidade dinâmica em sistema líquido multicomponente, dependem de fatores acêntricos, de temperaturas e volumes críticos e das demais constantes específicas. Porém, diante do fato de que a solubilidade do  $\text{SO}_2$  na água é bastante baixa, torna-se razoável aproximar a viscosidade dinâmica da fase contínua para a viscosidade da água.

Baseando-se nas tabelas de propriedades físicas para componentes puros, cuja referência se encontra em **DAUBERT e DANNER (1985)**, temos a viscosidade dinâmica  $\mu_L$  para a água, em unidades C.G.S., dada pela equação:

$$\mu_L = \frac{\exp\left( A_v + \frac{B_v}{T} + C_v \log(T) + D_v T^{E_v} \right)}{0,001} \quad (191)$$

em que  $A_v = -52,267$ ,  $B_v = 3665,2$ ,  $C_v = 5,786$  e  $D_v = 10,0$ , são constantes específicas para a viscosidade da água líquida, cuja unidade é (Pa.s).

$T$  é a temperatura absoluta em K.

A validade da correlação está na faixa de temperatura de 273,16 a 646,65 K.

#### IV-3-3 - COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO $\text{SO}_2$ NA FASE CONTÍNUA

O método de estimativa do coeficiente de difusão para a mistura líquida binária, à diluição infinita, adotado neste trabalho, é o conhecido método de Wilke-Chang. Ele está em unidades C.G.S. A referência é o **REID et al (1987)**.

Assim:

$$\delta_{AL} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (192)$$

onde:

$M_B$  = Massa molecular do solvente B;

$T$  = Temperatura absoluta em K;

$\mu_B$  = Viscosidade dinâmica do solvente B;

$V_A$  = Volume molar do soluto A em sua temperatura normal de ebulição;

$\phi$  = Fator de associação do solvente B, adimensional.

Wilke e Chang recomendam que  $\phi$  seja escolhido como 2,6 se o solvente for água.

O desvio relativo ao resultado experimental para o sistema  $\text{SO}_2$  - água é em torno de 2,0%.

As unidades das propriedades físicas são em CGS, compatíveis com a constante  $7,4 \times 10^{-8}$ .

IV-3-4 - COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO  $H^+$  (ou do  $HSO_3^-$ ) NA FASE CONTÍNUA

No presente sistema, os produtos da reação são apenas duas espécies iônicas de sinais opostos. Portanto, não há outras espécies iônicas presentes na solução. Então, o princípio da neutralidade elétrica em água pura requer que cada uma das espécies iônicas,  $H^+$  e  $HSO_3^-$  tenha a mesma difusividade.

A razão entre as difusividades efetivas do  $H^+$  (ou do  $HSO_3^-$ ) e do  $SO_2$  é assumida como sendo constante em diluição infinita, conforme o trabalho de **HIKITA e NOSE (1978)**. Os valores dos coeficientes de difusão efetivos dos produtos da reação à diluição infinita, podem ser estimados da equação de Nernst, **ROBINSON e STOKES (1959)**, usando os valores de condutância iônica que se encontram na literatura, **LANDOLT-BORNSTEIN (1960)**.

A razão entre as difusividades do produto e do reagente independe da temperatura e viscosidade da fase contínua. Através dos dados da literatura citada, ela foi calculada como sendo:

$$\frac{\delta_{EL}}{\delta_{AL}} = 1,32 \quad (193)$$

concluindo-se que a difusividade do  $H^+$  (ou do  $HSO_3^-$ ) pode ser calculada em função da difusividade do  $SO_2$ .

## IV-3-5 - CALOR ESPECÍFICO DA ÁGUA

O calor específico da fase líquida será aproximado ao da água. A correlação empírica proposta, conforme **DAUBERT e DANNER (1985)**, é:

$$C_{PL} = A_L + B_L T + C_L T^2 + D_L T^3 \quad (194)$$

em que  $A_L = 5,2634 \times 10^4$ ,  $B_L = 2,4119 \times 10^{-2}$ ,  $C_L = -8,5085 \times 10^{-1}$  e  $D_L = 1,0 \times 10^{-3}$ .

É válido empregar esse ajuste na faixa de 303,1 a 363,1 K.

As unidades para o calor específico é (J/Kmol.K) e para a temperatura é K.



IV-3-6 - CALOR ESPECÍFICO DO SO<sub>2</sub> NA FASE CONTÍNUA

O calor específico do SO<sub>2</sub> na fase líquida é calculado baseado na correlação empírica conforme **DAUBERT e DANNER (1985)**, a expressão utilizada é:

$$C_{PL,A} = A_S + B_S T + C_S T^2 + D_S T^3 \quad (195)$$

em que  $A_S = 3,3794 \times 10^{+4}$ ,  $B_S = 7,51 \times 10^{+2}$ ,  $C_S = -3,4013$  e  $D_S = 4,9771 \times 10^{-3}$ .

As unidades para o calor específico é (J/Kmol.K) e para temperatura é em K.

Os dados experimentais disponíveis para este ajuste estão na faixa de 197,67 a 263,13 K. No entanto, adotou-se no presente trabalho uma extrapolação no calor específico, pois as temperaturas alcançadas estão fora desta faixa.

## IV-3-7 - PRESSÃO DE VAPOR DA ÁGUA

A pressão de vapor da água é calculada através da correlação empírica proposta por **DAUBERT e DANNER (1985)**, conforme:

$$\bar{P}_{VAP} = e^{\left( A_P + \frac{B_P}{T} + C_P \ln T + D_P T^{E_P} \right)} \quad (196)$$

onde os valores das constantes específicas são:  $A_P = 7,255 \times 10$ ,  $B_P = -7,2067 \times 10^{+3}$ ,  $C_P = -7,1385$ ,  $D_P = 4,046 \times 10^{-6}$  e  $E_P = 2,0$ . As unidades para a pressão de vapor é em (Pa) e para a temperatura é em K.

A validade da correlação está na faixa de temperatura de 273,16 a 647,29 K.

## IV-3-8 - CALOR DE VAPORIZAÇÃO DA ÁGUA

O calor latente de vaporização da água é calculado através da correlação empírica proposta por **DAUBERT e DANNER (1985)**, conforme:

$$\Delta H_V = A_R (1 - T_r)^{(B_R + C_R T_r + D_R T_r^2)} \quad (197)$$

onde:

$$A_R = 5,7608 \times 10^{+7}, B_R = 6,964 \times 10^{-1}, C_R = -7,7970 \times 10^{-1}, D_R = 4,7678 \times 10^{-1}.$$

$$T_r = \frac{T}{T_C} \quad (198)$$

$$T_C = 647,29 \text{ K}$$

A validade da correlação proposta está na faixa de temperatura 273,16 à 647,29 K.

As unidades para o calor de vaporização é (J/Kmol) e para a temperatura é em K.

#### IV-3-9 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA DA ÁGUA

A condutividade térmica da fase contínua é aproximada a da água. A correlação proposta conforme **DAUBERT e DANNER (1985)** é:

$$\lambda_L = A_q + B_q T + C_q T^2 + D_q T^3 \quad (199)$$

em que:  $A_q = -6,878 \times 10^{-1}$ ,  $B_q = 7,7877 \times 10^{-3}$ ,  $C_q = -1,3365 \times 10^{-5}$ ,  $D_q = 6,2354 \times 10^{-9}$ . As unidades para a condutividade térmica é (W/m.K) e para a temperatura é K.

A validade da correlação está na faixa de temperatura 273,16 a 573,15 K.

#### IV-3-10 - CALOR DE REAÇÃO

O calor de reação padrão é calculado a uma temperatura de referência de 25°C. Ele é definido como a variação de entalpia, resultante da reação química, no presente caso, do SO<sub>2</sub> com água, assim:



$$\Delta H_R = H_{\text{H}_2\text{SO}_3} - (H_{\text{SO}_2} + H_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (201)$$

em que  $H$  é o calor de formação dos componentes da reação a 25°C. Eles são fornecidos pelo **DAUBERT e DANNER (1985)** como:

$$H_{SO_2} = -70946,463 \text{ cal/mol};$$

$$H_{H_2O} = -57796,367 \text{ cal/mol};$$

$$H_{H_2SO_{3a}} = -146880,0 \text{ cal/mol}.$$

#### IV-3-11 - CALOR DE SOLUÇÃO DO SO<sub>2</sub> EM H<sub>2</sub>O PADRÃO

O calor de solução é definido como a variação de entalpia que acompanha a dissolução de um composto. O calor de solução padrão é considerado à temperatura de 25°C e se aproxima a um valor máximo em diluição infinita. Se  $m$  mol de soluto é dissolvido em  $n$  mol de solvente, a entalpia de solução é:

$$H_S = mH_m + nH_n + n\Delta H_S \quad (202)$$

em que todas as entalpias e o calor de solução são tomados à temperatura padrão.

O calor de solução devido a absorção do dióxido de enxofre pela água em diluição infinita, à temperatura de 25°C foi determinado empiricamente no trabalho de **JOHNSTONE e LEPPLA (1934)**. O valor é  $\Delta H_S = -6260 \text{ cal/mol}$ .

#### IV-3-12 - CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DO ÁCIDO SULFUROSO

A constante de ionização do ácido sulfuroso é derivada dos dados de condutância estudados no trabalho de **SHERRIL e NOYES (1926)**. O valor é  $K_I = 0,012$  em molalidade e a 25°C.

#### IV-3-13 - CALOR DE IONIZAÇÃO DO ÁCIDO SULFUROSO

O calor de ionização do ácido sulfuroso é baseado no resultado do trabalho de **JOHNSTONE e LEPPLA (1934)**. O estudo é baseado nas variações da constante de ionização e da constante da lei de Henry com a temperatura. O resultado obtido para a uma temperatura de 25°C é  $\Delta H_I = 3860 \text{ cal/mol}$ .

## CAPÍTULO V - EQUIPAMENTOS E MEDIDAS EXPERIMENTAIS

### V-1 - INTRODUÇÃO

Na primeira fase do trabalho, as medidas experimentais foram realizadas, estudando-se um processo de transferência de massa, isotérmico, com borbulhamento. Na segunda fase, o interesse do trabalho se detém em medidas experimentais em processo de borbulhamento não isotérmico. A montagem do equipamento e a coleta de dados referentes a essa abordagem são tratados a seguir.

Neste trabalho, pretende-se efetuar medidas experimentais da concentração do soluto na fase contínua, variando com o tempo de borbulhamento. Através desses dados, a taxa de massa transferida é calculada sendo então comparada com os valores obtidos com o uso das equações resultantes do modelo teórico.

A célula de borbulhamento é construída em acrílico transparente, de maneira a permitir a observação do seu interior, e tem uma forma retangular. Durante o borbulhamento, as amostras da solução são tomadas para a análise, em intervalos de tempo pré-fixados. Outras medidas que devem se realizar, correspondem ao tempo de residência, ao raio da bolha, a velocidade de ascensão, a vazão do gás e a altura de borbulhamento.

A operação do equipamento consiste fundamentalmente na injeção do gás na célula através de um distribuidor situado na sua base, sendo mantido o borbulhamento até que se atinja uma condição de equilíbrio entre a fase dispersa e a fase contínua. A célula é colocada no interior de uma capela de laboratório, evitando-se com isso a contaminação do ambiente.

A célula de borbulhamento opera aberta e na temperatura ambiente, e portanto submetida à pressão atmosférica, no caso de absorção isotérmica.

Quando se trabalha com transferência de calor, o gás injetado é aquecido previamente em banho de óleo de silicone, cuja serpentina é confeccionada com aço inox 316, seguindo por um tubo para a célula, de aço inox, revestido com uma fita de aquecimento. A fim de se diminuir as perdas para o ambiente, a parede externa da célula é revestida com isopor.

### V-2 - DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM

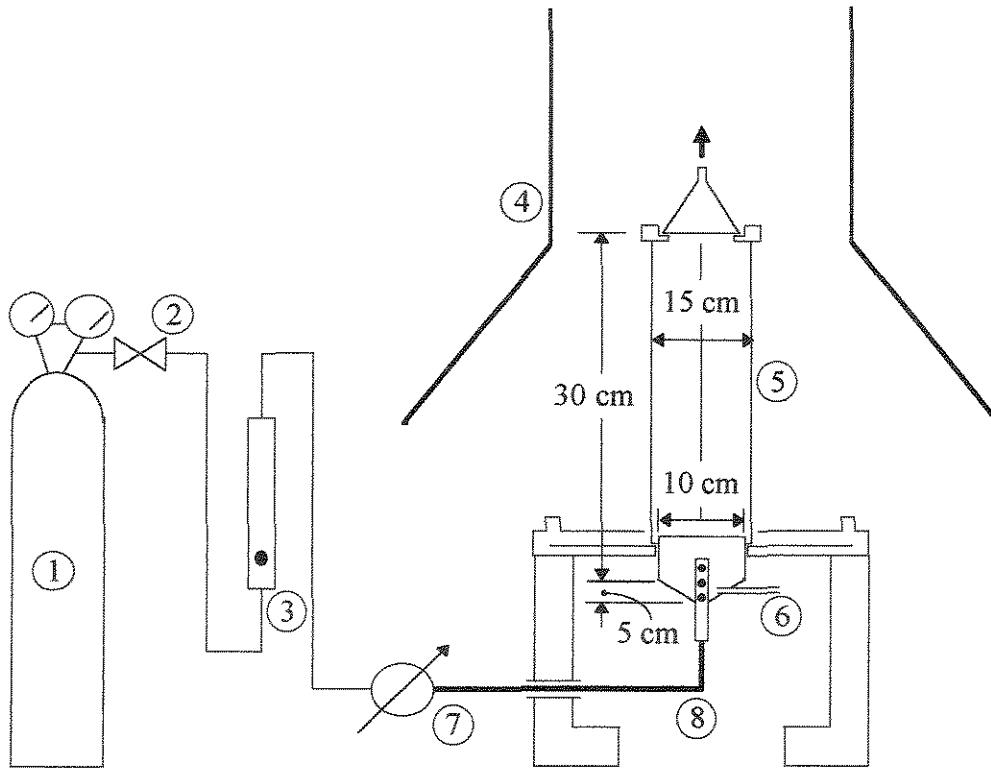
A aparelhagem consiste basicamente de:

- cilindro de armazenamento da mistura gasosa  $\text{SO}_2$  e  $\text{N}_2$ ;

- válvula tipo agulha para controle da vazão do SO<sub>2</sub>;
- rotâmetro para medir a vazão do gás que alimenta o borbulhador;
- célula de borbulhamento;
- capela para a exaustão dos gases;
- termopares para a medição da temperatura da fase líquida e do gás;
- banho de óleo;
- fita de aquecimento.

A unidade de absorção é construída em acrílico, com um formato retangular com cerca de 30 cm de altura, e dimensão da base de (13,5 x 14,5) cm<sup>2</sup>. A base possui um cone coletor da fase dispersa e sobre este cone, existe uma placa perfurada. Esta funciona como um distribuidor da fase dispersa em forma de bolhas. A placa tem diâmetro de 10 cm e apresenta, a princípio, 5 orifícios com diâmetros em torno de 1 mm.

A figura V-2-1 mostra um diagrama esquemático da montagem experimental e suas respectivas dimensões, lembrando-se que no funcionamento do experimento isotérmico, o banho de óleo e a fita de aquecimento se encontram desativados.



- |   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. Cilindro de $\text{SO}_2$ e $\text{N}_2$   | 5. Borbulhador                |
| 2. Válvula tipo agulha para controle da vazão | 6. Dreno                      |
| 3. Rotâmetro                                  | 7. Banho termostático de óleo |
| 4. Capela                                     | 8. Fita de aquecimento        |

Figura V-2-1 - Montagem experimental.

### V-3 - MÉTODO DE ANÁLISE

Uma das medidas mais importantes que é realizada refere-se à concentração de  $\text{SO}_2$  na fase contínua, isto porque todo o cálculo da taxa de massa transferida está baseado neste valor medido experimentalmente.

O método de análise do teor do dióxido de enxofre total que se encontra na fase líquida, adotado neste trabalho, foi extraído das normas ABNT, referência NBR 12979 de setembro de 1993. Este método de titulação foi elaborado para a medição da qualidade do ar atmosférico, com as concentrações das soluções compatíveis com o teor do  $\text{SO}_2$  poluente do ar. No entanto, neste experimento, iremos trabalhar com frações mássicas percentuais do  $\text{SO}_2$  de até 68,5% na fase dispersa. Por isso, este método foi adaptado para as condições presentes. A aparelhagem e a amostragem referentes ao processo de absorção, também são particulares e diferentes daquelas adotadas pela norma. A seguir será descrito o ensaio que se realiza para a medição do  $\text{SO}_2$ .

#### V-3-1 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE PELO MÉTODO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A) Princípio do método: o  $\text{SO}_2$  absorvido pela água através de borbulhamento, reage com uma solução de peróxido de hidrogênio, formando o ácido sulfúrico, o qual é posteriormente quantificado em laboratório através de uma solução de tetraborato de sódio. O ponto de viragem é determinado com um indicador.

##### B) Ensaio:

- um volume de amostra de 1 ml é coletado da célula de borbulhamento com uma seringa;
- a amostra é transferida para um erlenmeyer de 250 ml que contém 100 ml da solução de peróxido de hidrogênio (água oxigenada) 0,3%;
- prepara-se uma prova em branco e junta-se três gotas do indicador misto. Deve surgir uma cor cinza clara, pois a água oxigenada é neutralizada na sua preparação. Esta cor representa uma neutralidade da solução, e conseqüentemente, define o ponto de viragem posteriormente. Caso apareça um tom verde (meio básico) ou rosado (meio ácido), levar até cor cinza clara através de uma solução de ácido sulfúrico 0,004N ou de tetraborato de sódio 0,004N. Se isto acontecer, provavelmente vai ser devido a uma contaminação da vidraria ou do ar possuir agentes básicos ou ácidos;

- caso tenha sido acrescentada qualquer quantidade da solução à prova em branco na etapa anterior, adicionar exatamente a mesma quantidade à amostra, acrescentando em seguida três gotas de indicador;
- caso apareça a cor cinza na amostra, isto significa que não há dióxido de enxofre no gás, o que certamente não acontecerá;
- caso a amostra apresente a cor rosa após a adição do indicador (o que deve ocorrer normalmente), titular com solução de tetraborato de sódio 0,04N até o aparecimento da cor cinza-clara. Anotar o volume gasto;
- se aparecer a cor verde após a adição do indicador, isto significa que algum gás ou vapor alcalino foi absorvido. Assim, o ambiente é impróprio para a execução do ensaio, e a análise é cancelada.

C) Procedimento de cálculo: o teor de SO<sub>2</sub> total na amostra (isto porque a água oxigenada reage também com o HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, produzindo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) é dado pela fórmula deduzida a partir da cinética da reação, em g/ml:

$$C_{A \text{ exp}} = \frac{128,118 \times 10^{-3} \times Na_2B_4O_7 \text{ gasto}(ml)}{\text{amostra}(ml)} \quad (203)$$

D) A preparação e padronização das soluções podem ser vistas na norma da ABNT.

A sensibilidade do ensaio tem apenas um limite inferior de 20 µg de SO<sub>2</sub> em 100 ml de solução absorvente. Dessa forma, é bastante adequado para o nosso objetivo, pois não iremos trabalhar neste limite inferior, extremamente baixo, e além disso, não conhecemos o valor da concentração de saturação de cada experimento.

Entre os métodos, acreditamos ser o método do peróxido de hidrogênio o que melhor se adapta às nossas condições de operação, uma vez que iremos trabalhar com o sistema aberto, provocando uma provável oxidação do SO<sub>2</sub>.



## CAPÍTULO VI - CONDIÇÕES OPERACIONAIS

### VI-1 - TRANSFERÊNCIA DE MASSA ISOTÉRMICA

A seguir serão apresentadas as condições operacionais dos experimentos referentes à etapa do trabalho com transferência de massa isotérmica. A fase líquida corresponde a água pura no instante inicial do borbulhamento. A fase gasosa é composta por uma mistura de dióxido de enxofre e nitrogênio. Também estão definidos a composição do gás que alimenta a célula, o tempo de residência e o raio da bolha calculados pelas correlações propostas no trabalho. As tabelas VI-1 a VI-11 descrevem os dados operacionais para cada experimento.

<b>EXPERIMENTO 1</b>	
TEMPERATURA (°C):	25,0
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	28,5
VOLUME DA FASE CONTÍNUA (CM <sup>3</sup> ):	1000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,297
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,703
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,38
RAIO DA BOLHA (CM):	0,328

Tabela VI-1 - Condições operacionais do experimento 1 - isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 2**


---

TEMPERATURA (°C):	27,8
PRESSÃO (ATM):	0,93
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	28,7
VOLUME DE ÁGUA DA FASE CONTÍNUA (CM <sup>3</sup> ):	1000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,301
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,699
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,38
RAIO DA BOLHA (CM):	0,328

---

Tabela VI-2 - Condições operacionais do experimento 2 - isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 3**


---

TEMPERATURA (°C):	24,0
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	28,5
VOLUME DA FASE CONTÍNUA (CM <sup>3</sup> ):	1000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,299
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,701
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,38
RAIO DA BOLHA (CM):	0,328

---

Tabela VI-3 - Condições operacionais do experimento 3 - isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 4**


---

TEMPERATURA (°C):	23,0
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	33,2
VOLUME DA FASE CONTÍNUA(CM <sup>3</sup> ):	2000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,298
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,702
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,69
RAIO DA BOLHA (CM):	0,381

---

Tabela VI-4 - Condições operacionais do experimento 4 - isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 5**


---

TEMPERATURA (°C):	24,5
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	33,2
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	2000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,299
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,701
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,73
RAIO DA BOLHA (CM):	0,348

---

Tabela VI-5 - Condições operacionais do experimento 5 - isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 6**


---

TEMPERATURA (°C):	28,0
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	29,0
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	900,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,487
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,513
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,33
RAIO DA BOLHA (CM):	0,33

---

Tabela VI-6 - Condições operacionais do experimento 6 - isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 7**


---

TEMPERATURA (°C):	23,0
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	28,9
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	900,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,487
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,513
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,34
RAIO DA BOLHA (CM):	0,329

---

Tabela VI-7 - Condições operacionais do experimento 7 - isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 8**


---

TEMPERATURA (°C):	28,5
PRESSÃO (ATM):	0,93
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	31,4
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	2500,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,492
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,508
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,92
RAIO DA BOLHA (CM):	0,341

---

Tabela VI-8 - Condições operacionais do experimento 8 - isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 9**


---

TEMPERATURA (°C):	32,2
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	31,3
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	2500,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,501
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,499
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,92
RAIO DA BOLHA (CM):	0,34

---

Tabela VI-9 - Condições operacionais do experimento 9 - isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 10**


---

TEMPERATURA (°C):	28,3
PRESSÃO (ATM):	0,93
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	31,4
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	2500,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,493
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,507
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,92
RAIO DA BOLHA (CM):	0,341

---

Tabela VI-10 - Condições operacionais do experimento 10 - isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 11**


---

TEMPERATURA (°C):	21,4
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	33,1
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	3000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,298
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,702
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	1,11
RAIO DA BOLHA (CM):	0,348

---

Tabela VI-11 - Condições operacionais do experimento 11 - isotérmico.

## VI-2 - TRANSFERÊNCIA DE MASSA NÃO-ISOTÉRMICA

Neste tópico serão apresentadas as condições operacionais dos experimentos referentes à etapa do trabalho com transferência de massa não-isotérmica. O sistema físico corresponde à absorção de  $\text{SO}_2$  pela água de uma mistura gasosa de  $\text{SO}_2$  e  $\text{N}_2$ . As tabelas VI-12 a VI-25 fornecem os dados de temperatura inicial de ambas as fases, de pressão atmosférica, de vazão volumétrica do gás, de volume da fase contínua, de composição do gás, de tempo de residência e raio da bolha.

O tempo de residência é variável ao longo do processo pois é função das propriedades físicas da fase contínua, as quais dependem da temperatura. O resultado teórico se baseia no tempo de residência correspondente ao primeiro intervalo de integração do balanço de massa, em que a temperatura da fase líquida é igual à inicial e a concentração do  $\text{SO}_2$  é nula nesta mesma fase. Dessa forma, tem-se uma estimativa do valor que se manterá no mesmo, uma vez que a densidade e viscosidade da fase líquida não variam grandemente com a temperatura desenvolvida nos experimentos.

O aquecimento da mistura de gases foi realizado através de um banho termostático e duas fitas de aquecimento. O banho continha uma serpentina em aço inox 316, de comprimento total igual a 10m, mergulhado em óleo silicone aquecido em torno de  $200^\circ\text{C}$ . As fitas de aquecimento possuíam 1,2m de comprimento e potência de 160W, cada uma delas, e eram colocadas em volta do tubo de alimentação dos gases, no trecho situado entre o banho e o borbulhador.

Por problemas operacionais, não foi possível manter a temperatura dos gases de entrada constante durante a realização dos experimentos. Basicamente, isto foi devido ao reduzido volume de gás contido nos cilindros. Para que pudéssemos ter a garantia da composição de entrada da mistura gasosa, a pressão nos cilindros era baixa (em torno de 4 atm) e conseqüentemente o volume de gás disponível era reduzido e insuficiente para que o regime permanente fosse atingido.

Este fato mostrou-se bastante desfavorável em relação aos resultados obtidos com o modelo, uma vez que uma das condições impostas era a de constância em relação à temperatura inicial da bolha. Foi verificado que quanto maior a variação de temperatura, maior era o afastamento em relação aos dados experimentais. Em alguns casos esta variação chegou a atingir  $20^\circ\text{C}$ .

A fim de contornar este problema, para efeito de cálculo, foi considerado que nos experimentos onde a variação de temperatura excedia de  $10^\circ\text{C}$ , o valor de  $\bar{T}_{ms}$  (dada pela equação

144), era o próprio valor da média das temperaturas medidas ao longo do borbulhamento. Conforme será mostrado a seguir, houve boa concordância entre os resultados obtidos. Os experimentos em que se realizaram as aproximações estão assinalados com um asterisco na temperatura inicial da fase dispersa.

<b>EXPERIMENTO 1</b>	
TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	51,8
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	27,4
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	26,5
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	1000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,507
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,493
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,39
RAIO DA BOLHA (CM):	0,319

Tabela VI-12 - Condições operacionais do experimento 1, não-isotérmico.

<b>EXPERIMENTO 2</b>	
TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	60,9
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	25,6
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	28,2
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	1000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,306
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,694
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,38
RAIO DA BOLHA (CM):	0,326

Tabela VI-13 - Condições operacionais do experimento 2, não-isotérmico.



---

**EXPERIMENTO 3**


---

TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	*121,9
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	33,3
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	25,9
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	1000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,507
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,493
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,38
RAIO DA BOLHA (CM):	0,315

---

Tabela VI-14 - Condições operacionais do experimento 3, não-isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 4**


---

TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	53,0
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	28,1
PRESSÃO (ATM):	0,93
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	28,5
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	1000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,303
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,697
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,38
RAIO DA BOLHA (CM):	0,328

---

Tabela VI-15 - Condições operacionais do experimento 4, não-isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 5**


---

TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	*67,6
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	33,1
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	28,3
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	900,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,299
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,701
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,33
RAIO DA BOLHA (CM):	0,327

---

Tabela VI-16 - Condições operacionais do experimento 5, não-isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 6**


---

TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	*75,8
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	28,8
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	28,0
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	1000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,299
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,701
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,38
RAIO DA BOLHA (CM):	0,325

---

Tabela VI-17 - Condições operacionais do experimento 6, não-isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 7**


---

TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	48,2
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	26,8
PRESSÃO (ATM):	0,93
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	28,5
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	900,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,303
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,697
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,33
RAIO DA BOLHA (CM):	0,328

---

Tabela VI-18 - Condições operacionais do experimento 7, não-isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 8**


---

TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	*84,7
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	33,2
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	28,0
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	900,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,302
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,698
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,33
RAIO DA BOLHA (CM):	0,326

---

Tabela VI-19 - Condições operacionais do experimento 8, não-isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 9**


---

TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	*85,5
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	31,3
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	26,2
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	1000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,507
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,493
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,38
RAIO DA BOLHA (CM):	0,317

---

Tabela VI-20 - Condições operacionais do experimento 9, não-isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 10**


---

TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	*88,7
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	36,0
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	28,1
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	900,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,302
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,698
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,33
RAIO DA BOLHA (CM):	0,326

---

Tabela VI-21 - Condições operacionais do experimento 10, não-isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 11**


---

TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	*74,6
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	28,9
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	26,3
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	1000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,503
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,497
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,39
RAIO DA BOLHA (CM):	0,317

---

Tabela VI-22 - Condições operacionais do experimento 11, não-isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 12**


---

TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	61,2
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	25,3
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	28,2
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	900,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,306
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,694
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,34
RAIO DA BOLHA (CM):	0,326

---

Tabela VI-23 - Condições operacionais do experimento 12, não-isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 13**


---

TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	75,1
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	26,9
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	26,4
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	1000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,507
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,493
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,39
RAIO DA BOLHA (CM):	0,318

---

Tabela VI-24 - Condições operacionais do experimento 13, não-isotérmico.

---

**EXPERIMENTO 14**


---

TEMPERATURA INICIAL DA FASE DISPERSA (°C):	86,3
TEMPERATURA INICIAL DA FASE CONTÍNUA (°C):	31,7
PRESSÃO (ATM):	0,94
VAZÃO VOLUMÉTRICA DO GÁS (CM <sup>3</sup> /S):	26,5
VOLUME DE ÁGUA NO INTERIOR DA CÉLULA (CM <sup>3</sup> ):	1000,0
FRAÇÃO MOLAR DO SO <sub>2</sub> NO GÁS DE ENTRADA:	0,503
FRAÇÃO MOLAR DO N <sub>2</sub> NO GÁS: DE ENTRADA	0,497
TEMPO DE RESIDÊNCIA DA BOLHA (S):	0,38
RAIO DA BOLHA (CM):	0,318

---

Tabela VI-25 - Condições operacionais do experimento 14, não-isotérmico.

## CAPÍTULO VII - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E ANÁLISE

### VII-1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo abordaremos os resultados correspondentes aos sistemas trabalhados com absorção isotérmica e não-isotérmica. O parâmetro de comparação entre os resultados teóricos e experimentais é a variação da concentração do  $\text{SO}_2$  na fase líquida com o tempo de borbulhamento. O desvio relativo entre os resultados do modelo matemático e as medidas experimentais é calculado com o objetivo de avaliar a concordância entre eles.

A concentração de saturação medida experimentalmente será utilizada no modelo para definir o tempo final de absorção gasosa. A curva gerada nestes cálculos será comparada com a curva proveniente dos cálculos utilizando-se a concentração prevista pelas correlações de **RABE e HARRIS (1963)**. Este procedimento será empregado para o caso de absorção isotérmica.

A concentração do  $\text{SO}_2$  da fase líquida na interface variando com o tempo de residência da bolha é apresentado para cada sistema trabalhado em condições isotérmicas. As correlações que representam a concentração na interface em função do tempo, resultantes do ajuste da solução numérica, também são apresentadas nos respectivos gráficos.

O comportamento do coeficiente de transferência de massa local variando com o tempo de borbulhamento de ambas as fases será estudado, a fim de verificar a ordem de grandeza dos valores obtidos para a fase líquida e para a fase gasosa. Conforme já comentado, os coeficientes de ambas as fases quando comparados entre si, estão na mesma ordem de grandeza, o que permite o  $\text{SO}_2$  ser um gás com uma solubilidade adequada para os objetivos do trabalho.

Foi desenvolvido o cálculo do volume mínimo do solvente em que o tempo de residência é sempre maior que o tempo de transferência de massa no decorrer de todo processo de absorção. A partir desse valor, o programa foi executado considerando-se esse volume de líquido na célula e tomando-se o tempo de transferência de massa para o intervalo de integração do balanço de massa na fase líquida. Através do conhecimento da quantidade absorvida do  $\text{SO}_2$ , pode-se calcular a quantidade de  $\text{SO}_2$  não absorvida em relação a quantidade de  $\text{SO}_2$  injetada na célula. Esse mesmo cálculo foi desenvolvido utilizando-se as condições dos sistemas trabalhados e os resultados correspondentes foram comparados com aqueles utilizando-se o volume mínimo.

Para os sistemas trabalhados com absorção gasosa não-isotérmica, apresentaremos os resultados da temperatura e concentração na fase líquida variando com o tempo de borbulhamento, comparados com as medidas experimentais. Estudaremos o efeito da temperatura sobre o comportamento do processo de transferência de massa, comparando-se com os resultados

caso a absorção ocorresse isotermicamente. A variação do fator de aumento ao longo do processo de absorção gasosa será representado graficamente para cada sistema trabalhado. Iremos considerar uma temperatura média na interface em relação ao tempo de residência. Estes resultados serão representados graficamente ao longo do tempo de borbulhamento até atingir a saturação da fase líquida.

## VII-2 - RESULTADOS PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA ISOTÉRMICA

Na sequência, serão apresentados os resultados de 11 corridas experimentais para a absorção gasosa isotérmica, divididos em tópicos, os quais levam em conta as discussões sobre os cálculos desenvolvidos na representação dos sistemas físicos. As condições de operação de cada um desses experimentos foram mostradas nas tabelas VI-1 à VI-11.

### VII-2-1 - CONCENTRAÇÃO DO SO<sub>2</sub> TOTAL NA FASE LÍQUIDA

Uma comparação entre os resultados teóricos e experimentais é feita através da medida da variação de concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida com o tempo de borbulhamento. As figuras VII-1 a VII-11 representam as curvas dos resultados teóricos e os pontos experimentais. Cada gráfico trata dos resultados teóricos quando se considera no cálculo a concentração de saturação proposta por **RABE e HARRIS (1963)**. Eles determinaram uma correlação empírica que foi extraída de experimentos que se realizaram na faixa de temperatura de 30°C a 80°C. Os experimentos realizados no presente trabalho com exceção de um, foram executados em temperatura abaixo de 30°C. Dessa forma, os resultados teóricos também foram obtidos, considerando-se a concentração de saturação medida na análise química realizada, com o objetivo de avaliar se houve uma otimização nos resultados do modelo matemático. No experimento seis que representou uma boa aproximação, utilizando-se as correlações termodinâmicas de **RABE e HARRIS (1963)**, não houve a necessidade de incluir o estudo da resposta do modelo com a concentração de saturação medida.

Os desvios percentuais dos resultados das simulações relativos aos valores experimentais foram calculados para cada sistema. O desvio foi calculado conforme a expressão:



$$\text{DESVIO}(\%) = \frac{\text{CAL}_{\text{modelo}} - \text{CAL}_{\text{experimental}}}{\text{CAL}_{\text{experimental}}} \cdot 100 \quad (204)$$

A tabela VII-1 apresenta um quadro dos desvios médios e as concentrações de saturação do SO<sub>2</sub> total correspondentes a cada experimento. A coluna representada pelo símbolo (\*) refere-se à condição do cálculo da concentração de saturação através do trabalho de RABE e HARRIS (1963), enquanto o símbolo (&) refere-se à concentração de saturação experimental.

EXPERI- MENTO	* DESVIO (%) entre resultados teóricos e exp.	& DESVIO (%) entre resultados teóricos e exp.	* CONC. DE SATURAÇÃO em g/cm <sup>3</sup> .	& CONC. DE SATURAÇÃO em g/cm <sup>3</sup> .
1	5,2	3,6	0,0260	0,0255
2	9,0	5,0	0,0232	0,0224
3	14,2	9,3	0,0269	0,0257
4	14,5	9,3	0,0274	0,0263
5	16,2	13,2	0,0264	0,0258
6	2,2	-	0,0359	0,0365
7	6,8	3,1	0,0401	0,0390
8	8,0	5,9	0,0342	0,0342
9	8,5	8,5	0,0331	0,0338
10	10,1	7,9	0,0359	0,0355
11	35,3	-	0,0291	-

Tabela VII-1 - Concentrações de saturação e desvios relativos.

O desvio encontrado no experimento 11 foi bastante grande em relação aos demais. Isto se deve ao procedimento da absorção gasosa ocorrer com o maior volume de líquido no interior da célula, correspondente à três litros. Provavelmente, o borbulhamento não foi suficiente para homogeneizar o meio e proporcionar uma uniformidade nas concentrações na fase líquida ou o tempo de residência se tornou grande o suficiente para não validar o modelo difusivo. Portanto, a partir deste fato, resolveu-se trabalhar com um volume menor para não comprometer a representatividade das medidas experimentais. A tabela VII-1 não apresenta a concentração de

saturação experimental do experimento 11 pois não foi viável a sua medição, desde que o abastecimento do gás foi insuficiente para completar o experimento.

Os desvios do modelo isotérmico em relação a cada ponto experimental para todos os experimentos, serão apresentados pelas tabelas VII-2 a VII-12, até o tempo quando foi atingida a saturação. As concentrações na fase líquida também são mostradas. O experimento sete apresentou um menor número de pontos experimentais pois as amostras foram tomadas a cada quinze minutos. Foi realizado um teste neste experimento para avaliar o melhor tempo na realização da planilha de trabalho. A partir daí, considerou-se o intervalo de tempo entre as amostras de cinco minutos como ideal para executar as análises químicas nos demais experimentos.

Tendo em vista os resultados mostrados nas figuras VII-1 a VII-10, e levando-se em conta as naturais dificuldades encontradas para a realização de medidas experimentais em transferência de massa, podemos considerar que a modelagem matemática proposta representa de uma forma bastante satisfatória o fenômeno estudado, uma vez que os desvios médios relativos possuem valores baixos, demonstrando que as aproximações realizadas no modelo foram condizentes para descrever o mecanismo de absorção.

Quando analisamos os resultados utilizando-se a concentração de saturação determinada experimentalmente, observa-se que há diminuição nos desvios se compararmos com os desvios baseados nas correlações termodinâmicas de **RABE e HARRIS (1963)**. Como é verificado, há uma melhora na concordância do modelo em relação aos resultados experimentais, se atribuirmos o valor da concentração de saturação medida. No entanto, para se obter uma correlação empírica que determine a concentração de saturação do  $\text{SO}_2$  como função da pressão e temperatura, torna-se necessário introduzir um maior número de experimentos com os devidos testes de reprodutibilidade. O objetivo fundamental de realizarmos esse estudo comparativo, é demonstrar a dependência da inclinação da curva de resultados teóricos com a concentração de saturação definida. A eficiência do modelo dependerá da qualidade das relações de equilíbrio utilizada.

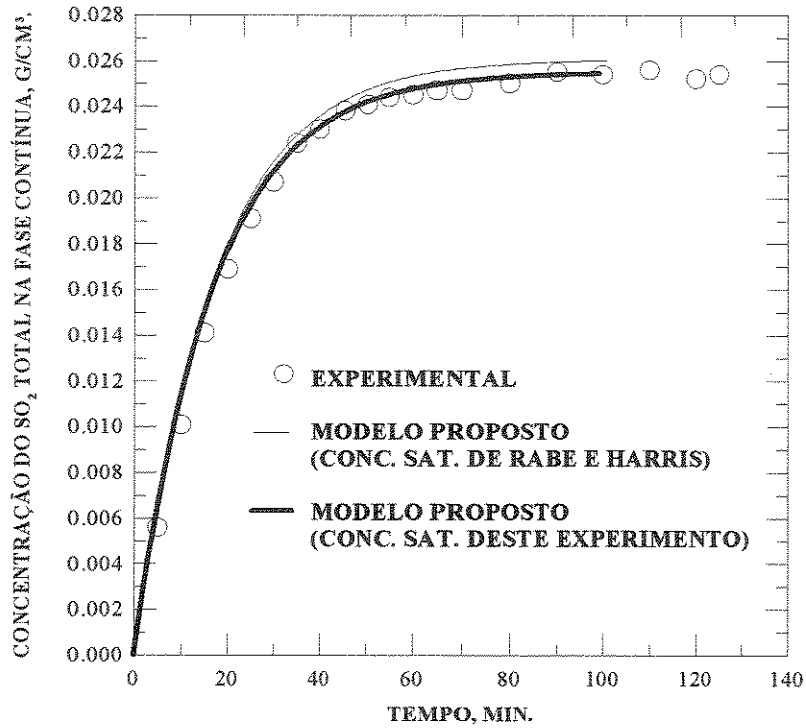


Figura VII-1- Variação da concentração do  $\text{SO}_2$  na fase contínua com o tempo-experimento 1.

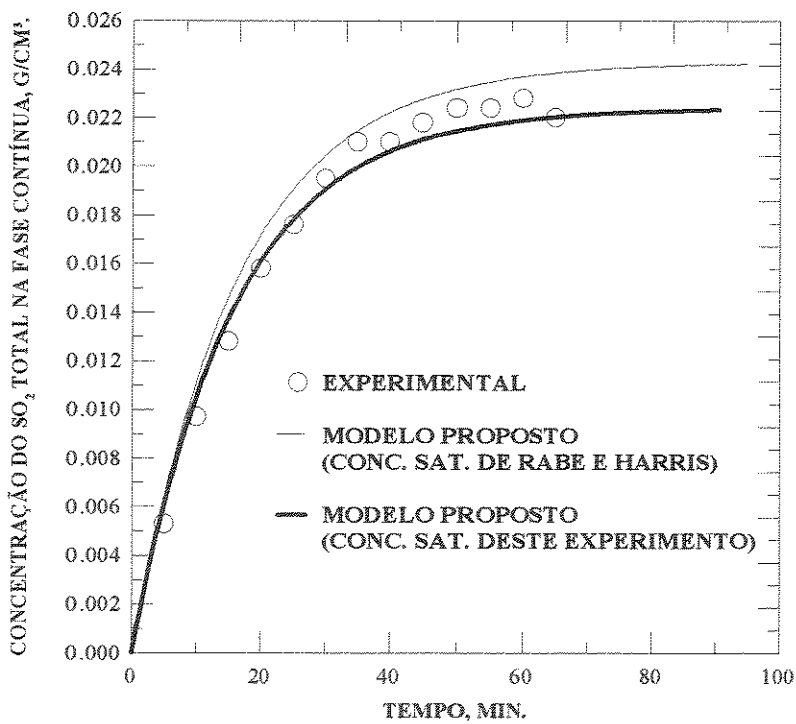


Figura VII-2- Variação da concentração do  $\text{SO}_2$  na fase contínua com o tempo-experimento 2.

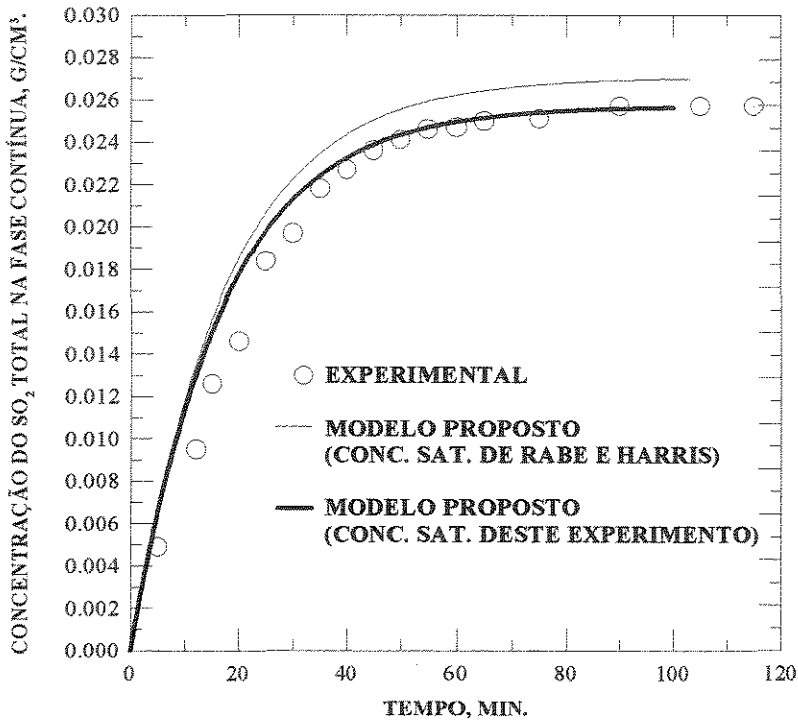


Figura VII-3- Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na fase contínua com o tempo-experimento 3.

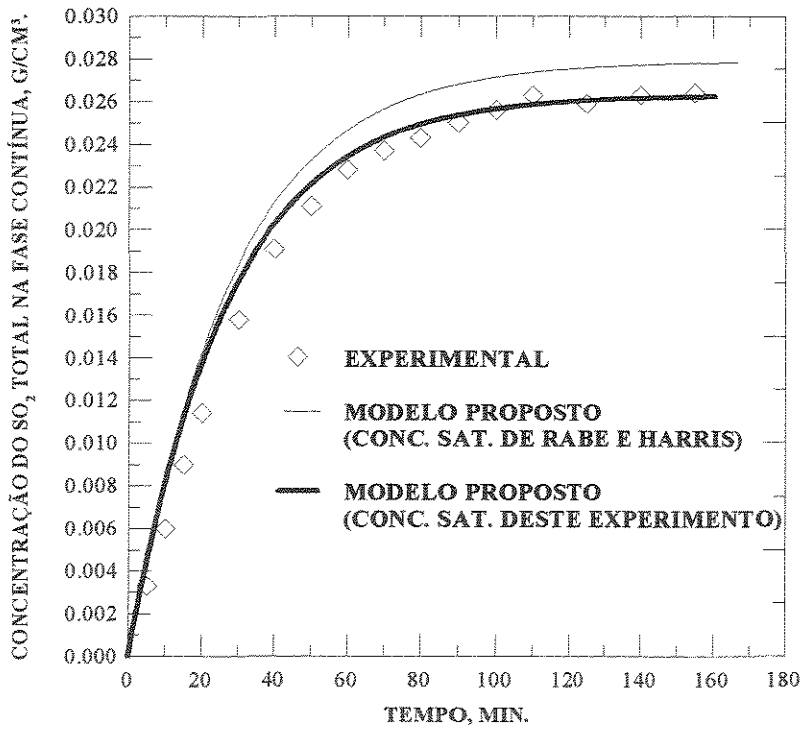


Figura VII-4- Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na fase contínua com o tempo-experimento 4.

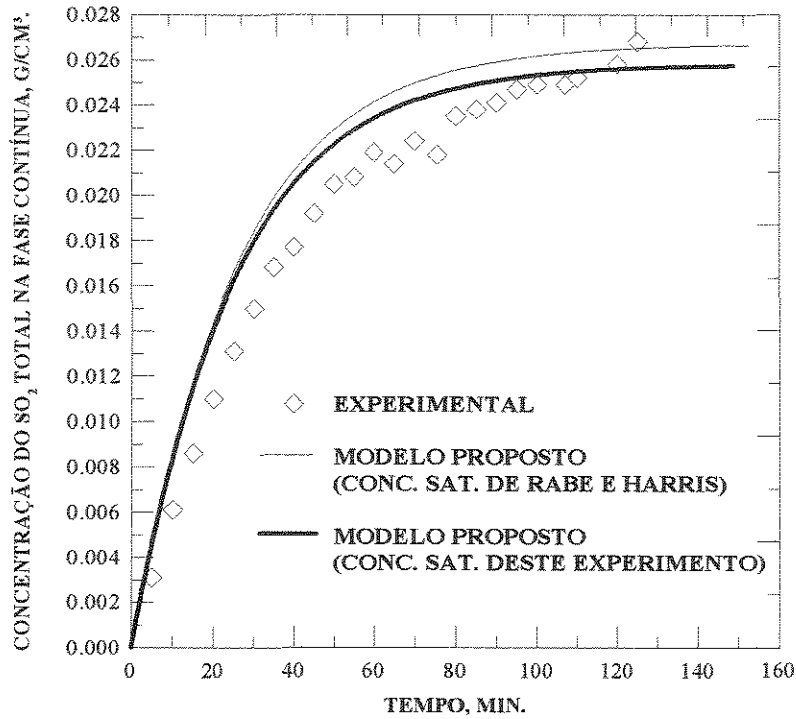


Figura VII-5- Variação da concentração do  $\text{SO}_2$  na fase contínua com o tempo-experimento 5.

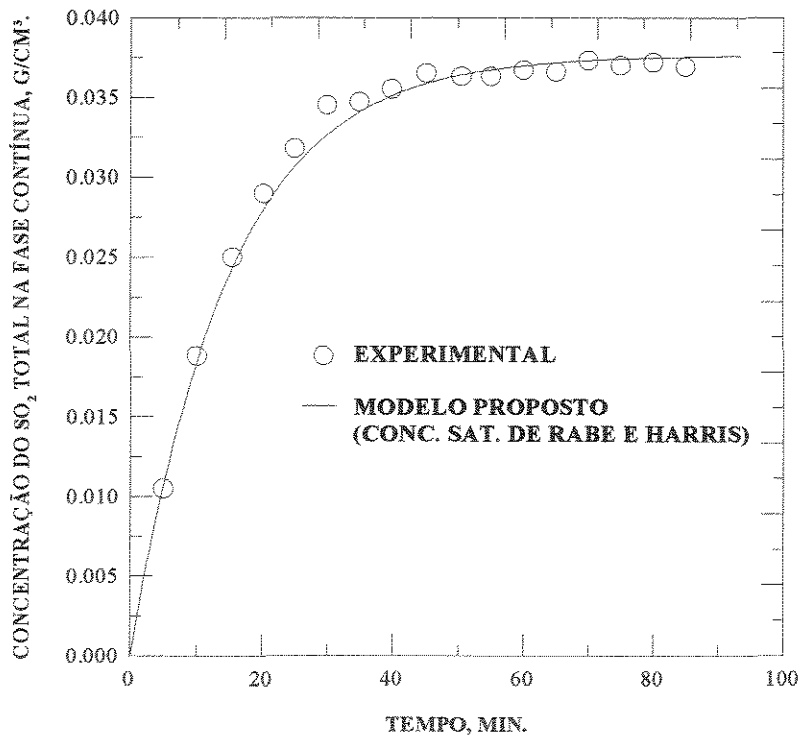


Figura VII-6- Variação da concentração do  $\text{SO}_2$  na fase contínua com o tempo-experimento 6.

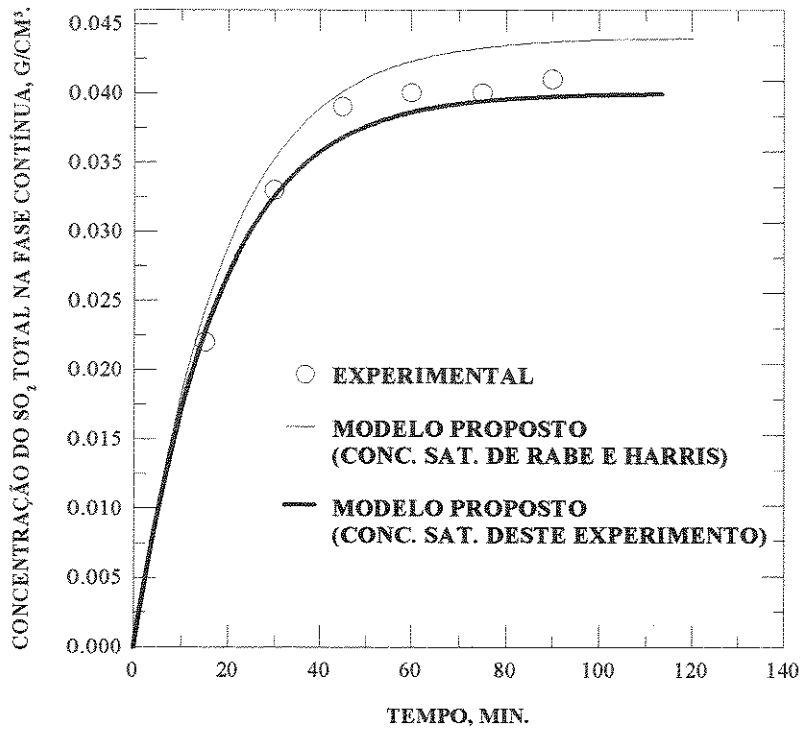


Figura VII-7- Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na fase contínua com o tempo-experimento 7.

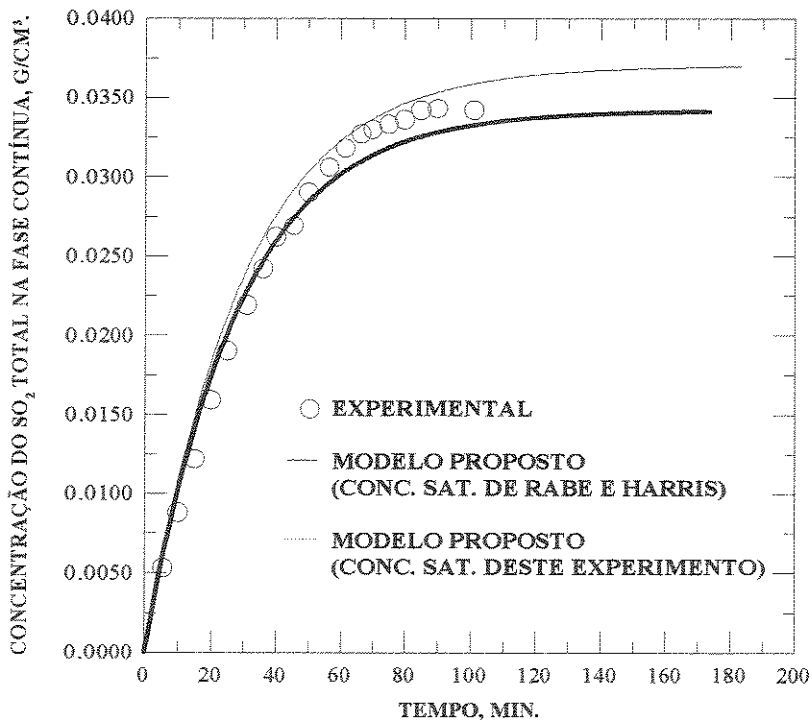
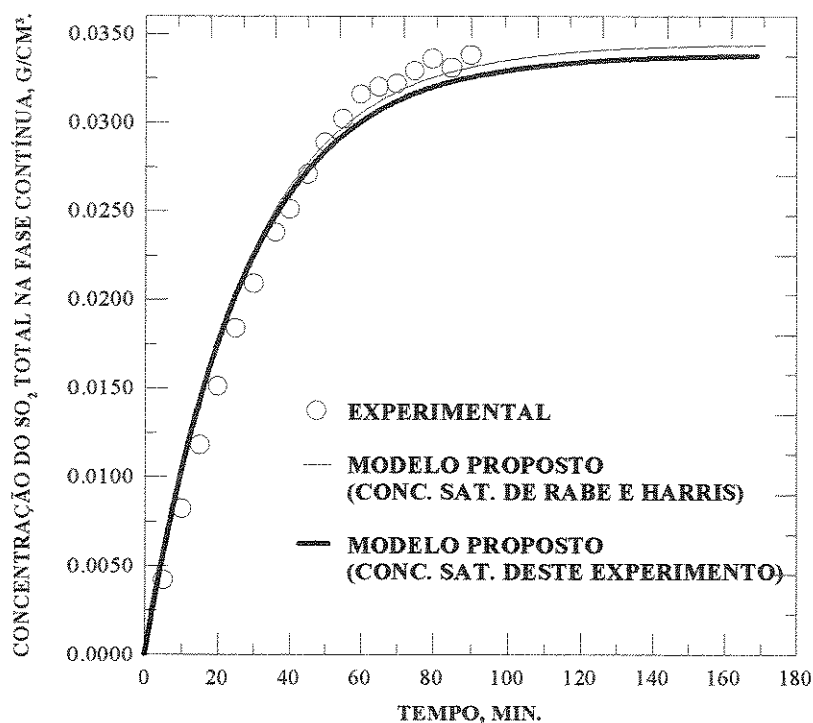
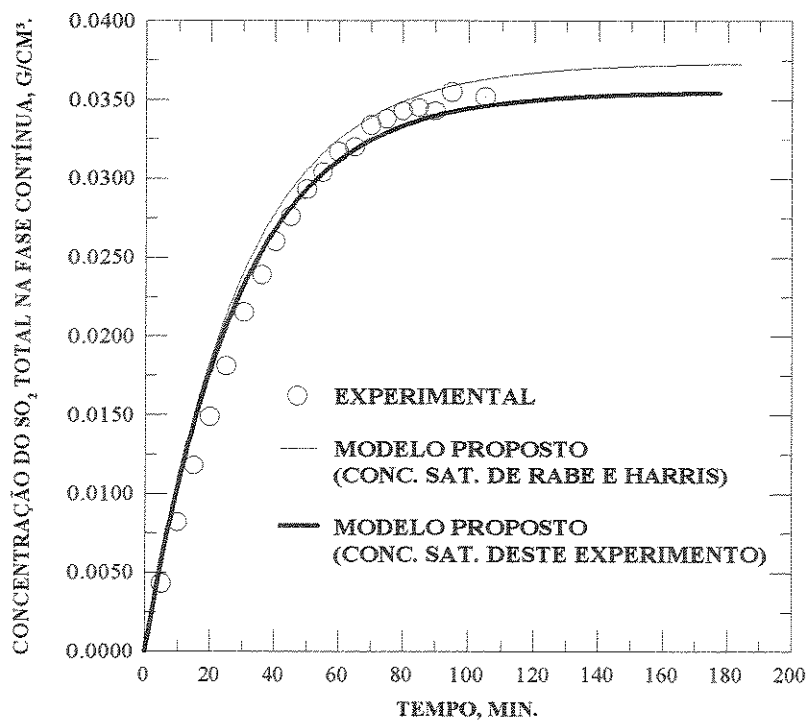


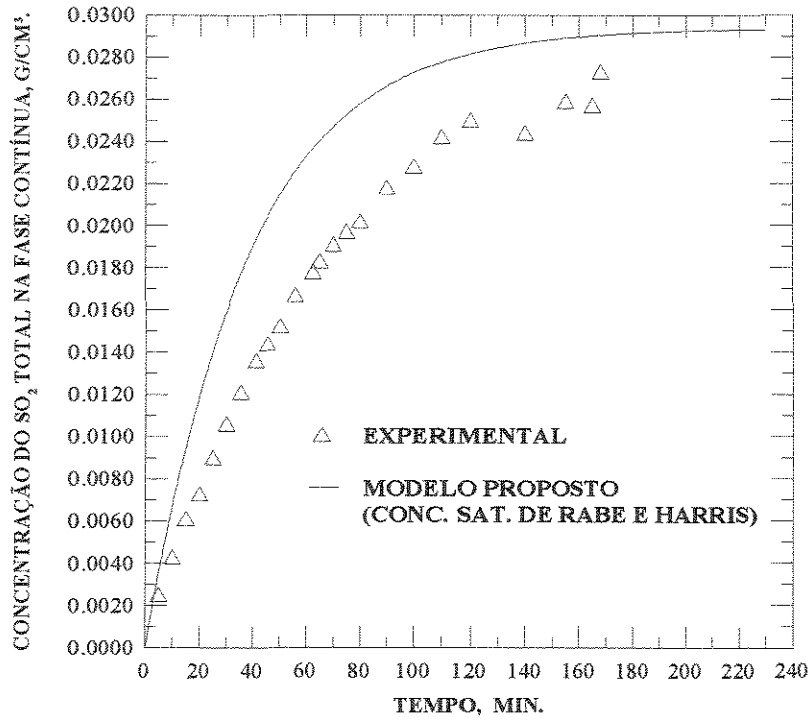
Figura VII-8- Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na fase contínua com o tempo-experimento 8.



VII-9- Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na fase contínua com o tempo-experimento 9.



VII-10- Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na fase contínua com o tempo-experimento 10.



VII-11- Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na fase contínua com o tempo-experimento 11.



EXPERIMENTO 1			
tempo (min)	concentração na fase	concentração na fase	%
	líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	desvio relativo
5,0	0,0056	0,0066	17,86
10,0	0,0101	0,0116	14,85
15,0	0,0141	0,0153	8,51
20,0	0,0169	0,0180	6,51
25,0	0,0191	0,0201	5,24
30,0	0,0207	0,0216	4,35
35,0	0,0224	0,0228	1,79
40,0	0,0230	0,0236	2,61
45,5	0,0238	0,0243	2,10
50,5	0,0241	0,0248	2,90
55,0	0,0244	0,0251	2,87
60,0	0,0245	0,0253	3,27
65,0	0,0247	0,0255	3,24
70,0	0,0247	0,0257	4,05
80,0	0,025	0,0259	3,60
90,0	0,0255	0,0260	1,96
100,0	0,0254	0,0260	2,36

Tabela VII-2- Concentrações do SO<sub>2</sub> total na fase líquida experimental e teórica - experimento 1.

EXPERIMENTO 2			
tempo (min)	concentração na fase	concentração na fase	%
	líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	desvio relativo
5	0,0053	0,0064	20,75
10	0,0097	0,0112	15,46
15	0,0128	0,0147	14,84
20	0,0158	0,0172	8,86
25	0,0176	0,0191	8,52
30	0,0195	0,0205	5,13
35	0,0210	0,0215	2,38
40	0,0210	0,0222	5,71
45	0,0218	0,0228	4,59
50	0,0224	0,0232	3,57

Tabela VII-3- Concentrações do SO<sub>2</sub> total na fase líquida experimental e teórica - experimento 2.

SISTEMA 3			
tempo (min)	concentração na fase	concentração na fase	%
	líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	desvio relativo
5	0,0049	0,0068	38,78
12	0,0095	0,0135	42,11
15	0,0126	0,0157	24,60
20	0,0146	0,0185	26,71
25	0,0184	0,0207	12,50
30	0,0197	0,0222	12,69
35	0,0218	0,0235	7,80
40	0,0227	0,0244	7,49
45	0,0236	0,0251	6,36
50	0,0241	0,0256	6,22
55	0,0246	0,026	5,69
60	0,0247	0,0262	6,07
65	0,0250	0,0264	5,60
75	0,0251	0,0267	6,37
90	0,0257	0,0269	4,67

Tabela VII-4- Concentrações do SO<sub>2</sub> total na fase líquida experimental e teórica - experimento 3.

EXPERIMENTO 4			
tempo (min)	concentração na fase	concentração na fase	%
	líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	desvio relativo
5	0,0033	0,0046	39,39
10	0,0060	0,0084	40,00
15	0,0090	0,0116	28,89
20	0,0114	0,0143	25,44
30	0,0158	0,0184	16,46
40	0,0191	0,0213	11,52
50	0,0211	0,0233	10,43
60	0,0228	0,0247	8,33
70	0,0237	0,0256	8,02
80	0,0243	0,0263	8,23
90	0,0250	0,0268	7,20
100	0,0256	0,0271	5,86
110	0,0263	0,0274	4,18
125	0,0259	0,0276	6,56
140	0,0263	0,0277	5,32
155	0,0264	0,0278	5,30

Tabela VII-5- Concentrações do SO<sub>2</sub> total na fase líquida experimental e teórica - experimento 4.

EXPERIMENTO 5			
tempo (min)	concentração na fase líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	concentração na fase líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% desvio relativo
5,0	0,0031	0,0047	51,61
10,0	0,0061	0,0086	40,98
15,0	0,0086	0,0118	37,21
20,0	0,0110	0,0144	30,91
25,0	0,0131	0,0166	26,72
30,0	0,0150	0,0184	22,67
35,0	0,0168	0,0199	18,45
40,0	0,0177	0,0211	19,21
45,0	0,0192	0,0221	15,1
50,0	0,0205	0,0229	11,71
55,0	0,0208	0,0236	13,46
60,0	0,0219	0,0241	10,05
65,0	0,0214	0,0246	14,95
70,0	0,0224	0,0250	11,61
75,5	0,0218	0,0253	16,06
80,0	0,0235	0,0255	8,51
85,0	0,0238	0,0257	7,98
90,0	0,0241	0,0259	7,47
95,0	0,0247	0,0261	5,67
100,0	0,0249	0,0262	5,22
107,0	0,0249	0,0263	5,62
110,0	0,0252	0,0264	4,76
120,0	0,0258	0,0264	2,33
125,0	0,0268	0,0265	-1,12

Tabela VII-6- Concentrações do SO<sub>2</sub> total na fase líquida experimental e teórica - experimento 5.

EXPERIMENTO 6			
tempo (min)	concentração na fase	concentração na fase	%
	líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	desvio relativo
5,00	0,0105	0,0108	2,86
10,00	0,0188	0,0185	-1,60
15,50	0,0250	0,0228	-8,80
20,25	0,0290	0,0280	-3,45
25,00	0,0318	0,0307	-3,46
30,00	0,0345	0,0327	-5,22
35,00	0,0347	0,0341	-1,73
40,00	0,0355	0,0351	-1,13
45,25	0,0365	0,0359	-1,64
50,50	0,0363	0,0364	0,28
55,00	0,0363	0,0367	1,10
60,00	0,0367	0,037	0,82
65,00	0,0366	0,0372	1,64
70,00	0,0373	0,0373	0,00
75,00	0,0370	0,0374	1,08
80,00	0,0372	0,0375	0,81
85,00	0,0369	0,0375	1,63

Tabela VII-7- Concentrações do SO<sub>2</sub> total na fase líquida experimental e teórica - experimento 6.

EXPERIMENTO 7			
tempo (min)	concentração na fase	concentração na fase	%
	líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	desvio relativo
15	0,022	0,0243	10,45
30	0,033	0,0352	6,67
45	0,039	0,0401	2,82
60	0,040	0,0423	5,75
75	0,040	0,0433	8,25
90	0,041	0,0437	6,59

Tabela VII-8- Concentrações do SO<sub>2</sub> total na fase líquida experimental e teórica - experimento 7.

EXPERIMENTO 8			
tempo (min)	concentração na fase líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	concentração na fase líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% desvio relativo
5,50	0,0053	0,0063	18,87
10,00	0,0088	0,0107	21,59
15,00	0,0122	0,0149	22,13
20,00	0,0159	0,0184	15,72
25,00	0,0190	0,0213	12,11
30,85	0,0219	0,0242	10,50
36,00	0,0242	0,0263	8,68
40,00	0,0262	0,0276	5,34
45,50	0,0269	0,0292	8,55
50,00	0,0290	0,0304	4,83
56,50	0,0306	0,0317	3,59
61,50	0,0318	0,0325	2,20
66,50	0,0327	0,0332	1,53
70,00	0,0330	0,0337	2,12
75,00	0,0333	0,0342	2,70
80,00	0,0336	0,0347	3,27
85,00	0,0342	0,0342	0,00
90,00	0,0343	0,0353	2,92
101,00	0,0342	0,0359	4,97

Tabela VII-9- Concentrações do SO<sub>2</sub> total na fase líquida experimental e teórica - experimento 8.

EXPERIMENTO 9			
tempo (min)	concentração na fase líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	concentração na fase líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% desvio relativo
5	0,0042	0,0057	35,71
10	0,0082	0,0105	28,05
15	0,0118	0,0144	22,03
20	0,0151	0,0177	17,22
25	0,0184	0,0205	11,41
30	0,0209	0,0228	9,09
36	0,0238	0,0251	5,46
40	0,0251	0,0263	4,78
45	0,0271	0,0277	2,21
50	0,0289	0,0288	-0,35
55	0,0302	0,0298	-1,32
60	0,0316	0,0305	-3,48
65	0,0320	0,0312	-2,50
70	0,0322	0,0317	-1,55
75	0,0329	0,0322	-2,13
80	0,0336	0,0326	-2,98
85	0,0331	0,0329	-0,60
90	0,0338	0,0331	-2,07

Tabela VII-10- Concentrações do SO<sub>2</sub> total na fase líquida experimental e teórica-experimento 9.



EXPERIMENTO 10			
tempo (min)	concentração na fase líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	concentração na fase líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% desvio relativo
5,00	0,0043	0,0058	34,88
10,00	0,0082	0,0108	31,71
15,00	0,0118	0,0149	26,27
20,00	0,0149	0,0185	24,16
25,00	0,0181	0,0214	18,23
30,50	0,0215	0,0241	12,09
36,00	0,0239	0,0264	10,46
40,25	0,0260	0,0279	7,31
45,00	0,0276	0,0293	6,16
50,00	0,0293	0,0306	4,44
55,00	0,0304	0,0316	3,95
60,00	0,0317	0,0325	2,52
65,00	0,0320	0,0333	4,06
70,00	0,0334	0,0339	1,50
75,00	0,0338	0,0345	2,07
80,00	0,0343	0,0349	1,75
85,00	0,0345	0,0353	2,32
90,00	0,0343	0,0356	3,79
95,00	0,0355	0,0359	1,13
105,00	0,0352	0,0363	3,12

Tabela VII-11 - Concentrações do SO<sub>2</sub> total na fase líquida experimental e teórica - exp. 10.

EXPERIMENTO 11			
tempo (min)	concentração na fase líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	concentração na fase líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% desvio relativo
5,00	0,0024	0,0036	50,00
10,00	0,0042	0,0067	59,52
15,00	0,0060	0,0095	58,33
20,00	0,0072	0,0012	-83,33
25,00	0,0089	0,0141	58,43
30,00	0,0105	0,0160	52,38
35,25	0,0120	0,0176	46,67
41,00	0,0135	0,0193	42,96
45,25	0,0143	0,0204	42,66
50,00	0,0151	0,0214	41,72
56,00	0,0166	0,0226	36,14
62,50	0,0177	0,0237	33,90
65,00	0,0182	0,0240	31,87
70,00	0,0190	0,0247	30,00
75,00	0,0196	0,0253	29,08
80,00	0,0201	0,0258	28,36
90,00	0,0217	0,0266	22,58
100,00	0,0227	0,0273	20,26
110,00	0,0241	0,0278	15,35
120,00	0,0249	0,0281	12,85
140,00	0,0243	0,0287	18,11
155,00	0,0258	0,0289	12,02
165,00	0,0256	0,0290	13,28
168,00	0,0272	0,0291	6,99

Tabela VII-12 - Concentrações do SO<sub>2</sub> total na fase líquida experimental e teórica - exp. 11.

VII-2-2 - CONCENTRAÇÃO DO SO<sub>2</sub> LIVRE NA FASE LÍQUIDA

Torna-se necessária a demonstração do comportamento da concentração do SO<sub>2</sub> livre variando com o tempo na fase líquida. Isto porque adotamos no modelo as correlações termodinâmicas propostas por **RABE e HARRIS (1963)**, as quais determinam a concentração de saturação do SO<sub>2</sub> que não reagiu na fase líquida. Dessa forma, o término da absorção gasosa está vinculado ao instante em que esta concentração é atingida. Logo, a curva exponencial que representa a variação da concentração do SO<sub>2</sub> livre com o tempo deve convergir para o valor da saturação. Deste ponto de vista, podemos avaliar se o modelo se apresenta adequado para a representação do fenômeno em estudo.

As figuras VII-12 a VII-22 estão associadas aos casos estudados, mostrando as respectivas concentrações de saturação. Como podemos observar, todas as curvas se estabilizaram no valor desta concentração, comprovando a coerência dos cálculos do modelo em relação à composição de equilíbrio.

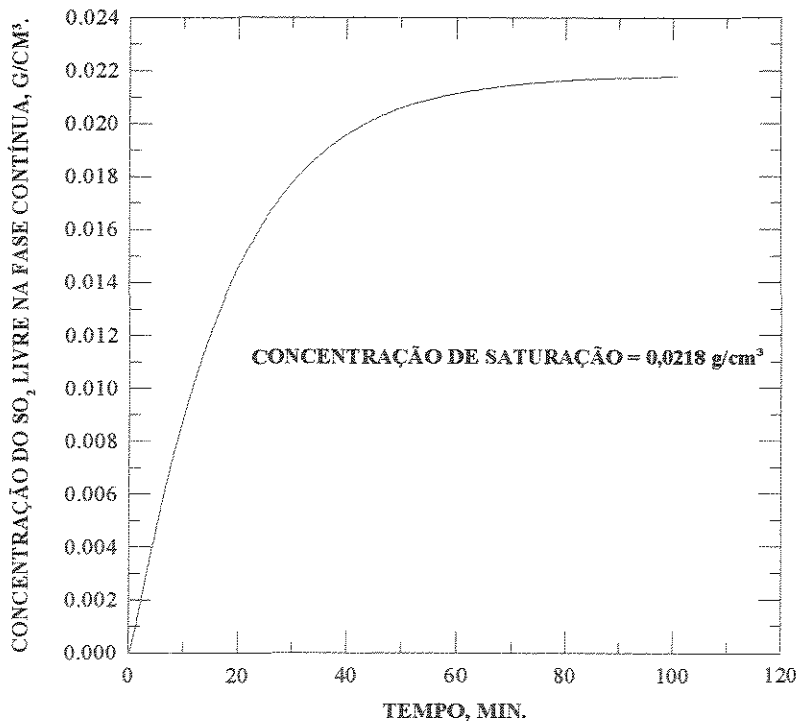


Figura VII-12 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> livre na fase líquida com o tempo - exp. 1.

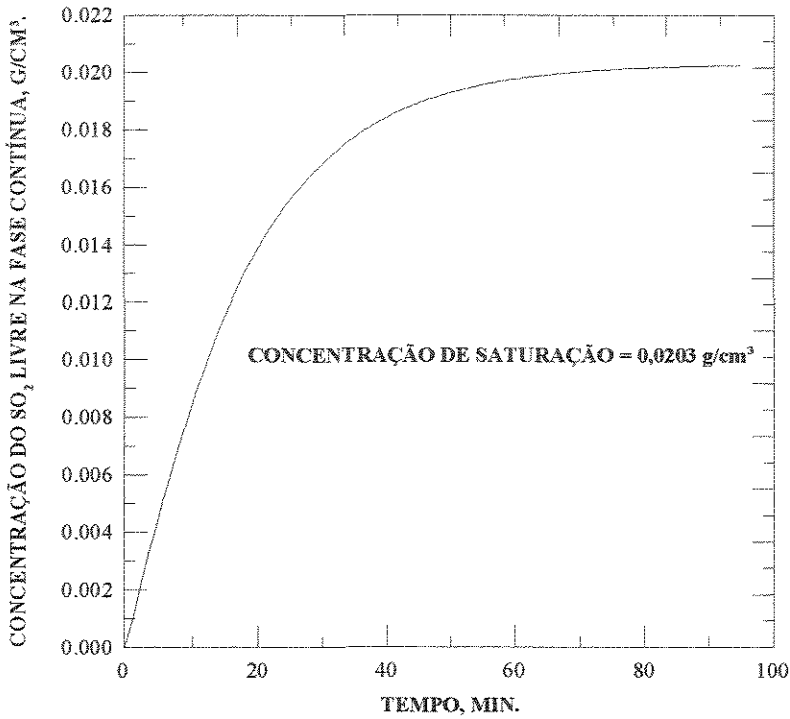


Figura VII-13 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> livre na fase líquida com o tempo - exp. 2.

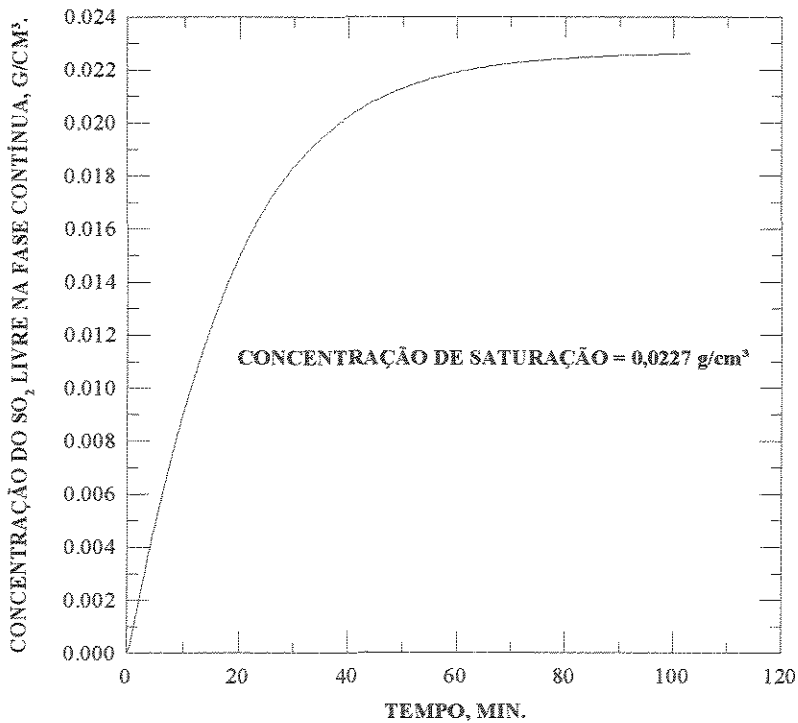


Figura VII-14 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> livre na fase líquida com o tempo - exp. 3.

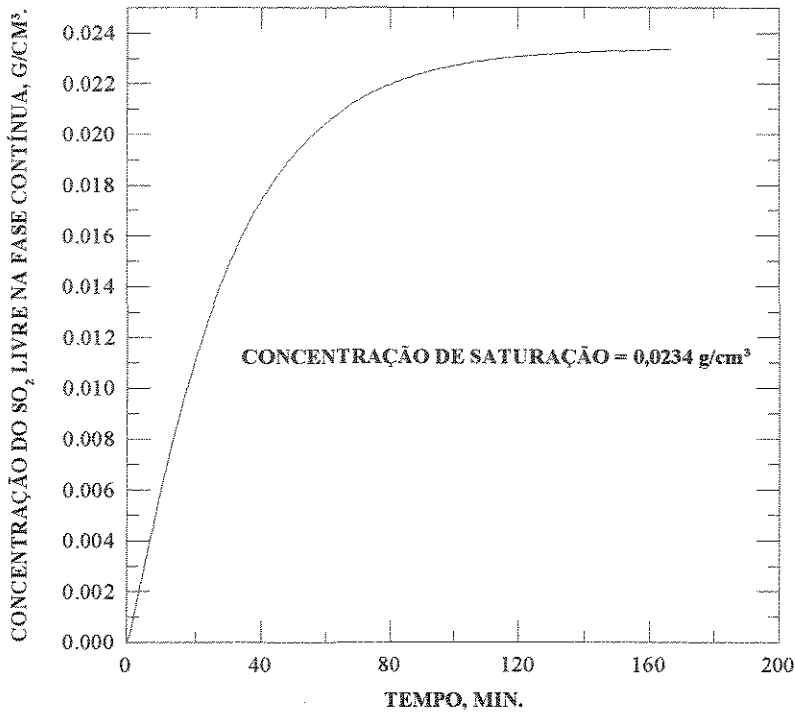


Figura VII-15 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> livre na fase líquida com o tempo - exp. 4.

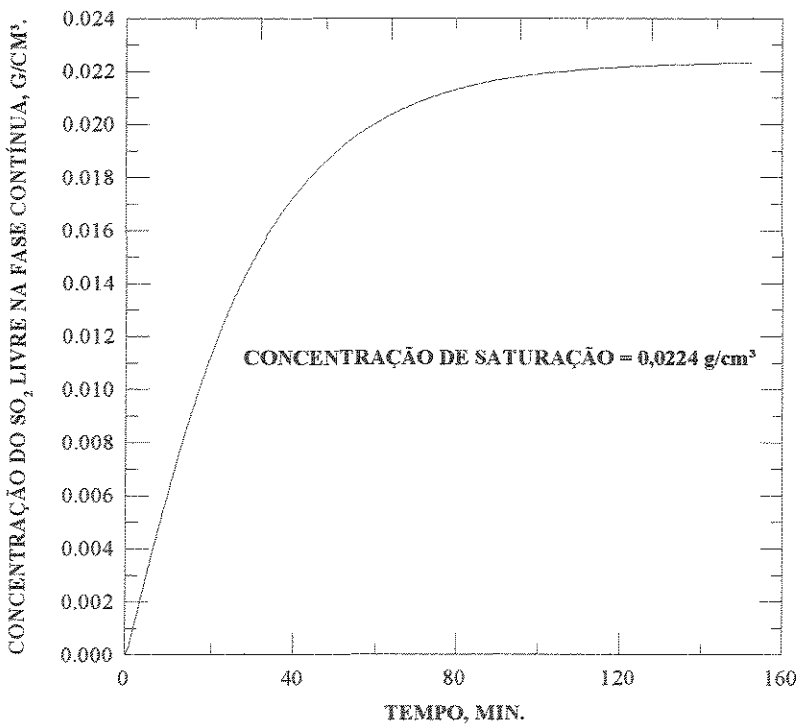


Figura VII-16 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> livre na fase líquida com o tempo - exp. 5.

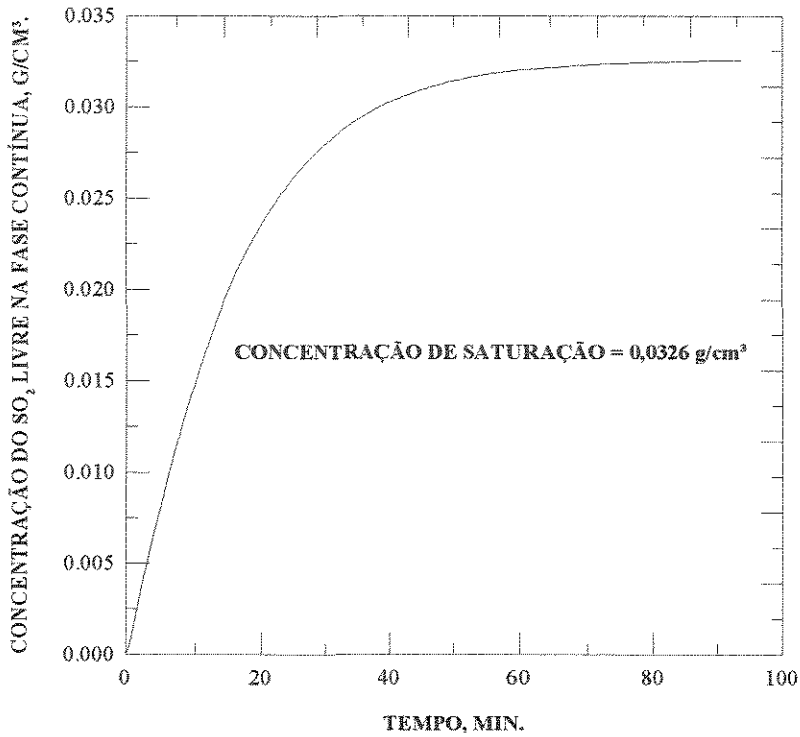


Figura VII-17 - Variação da concentração do  $\text{SO}_2$  livre na fase líquida com o tempo - exp. 6.

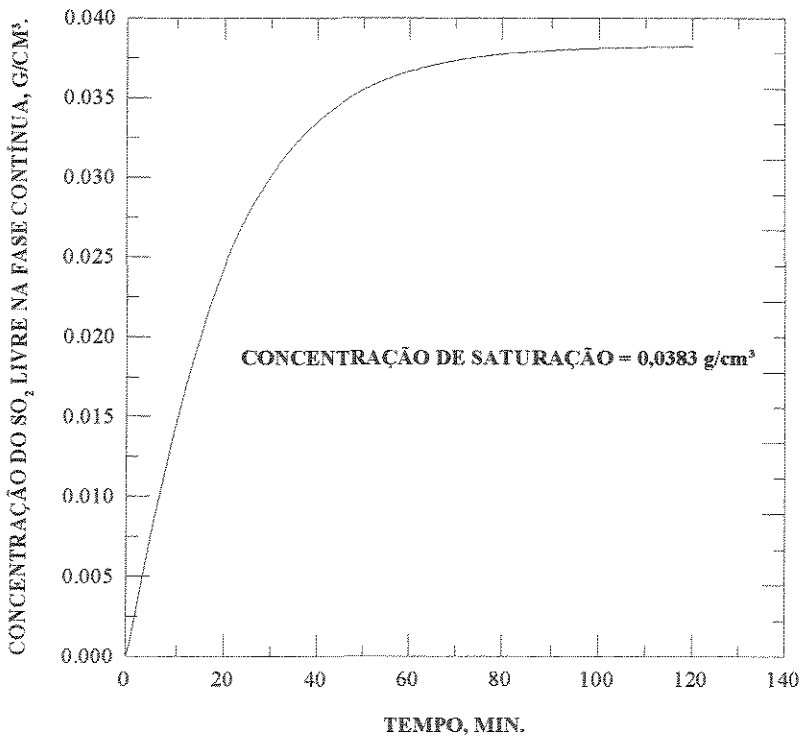


Figura VII-18 - Variação da concentração do  $\text{SO}_2$  livre na fase líquida com o tempo - exp. 7.

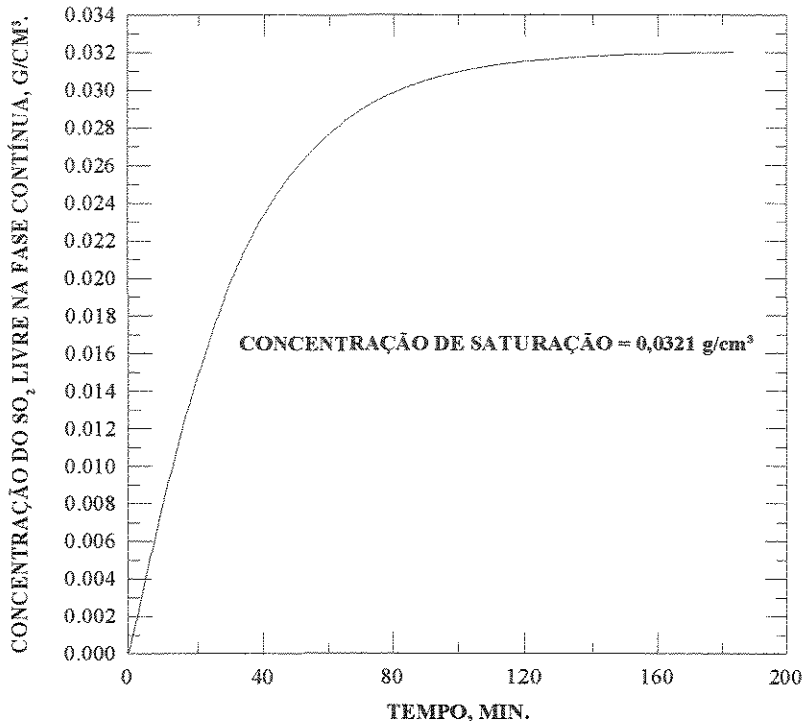


Figura VII-19 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> livre na fase líquida com o tempo - exp. 8.

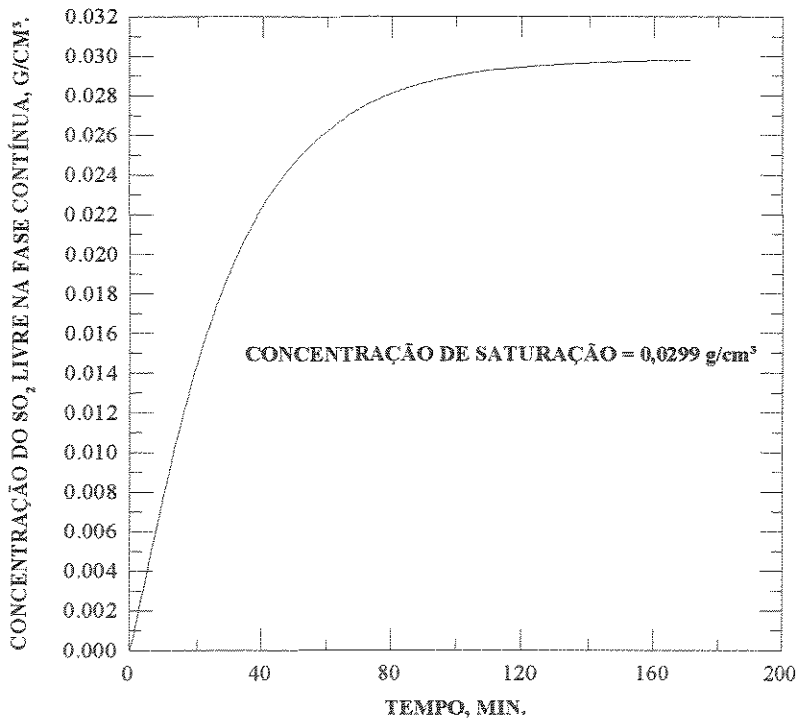


Figura VII-20 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> livre na fase líquida com o tempo - exp. 9.

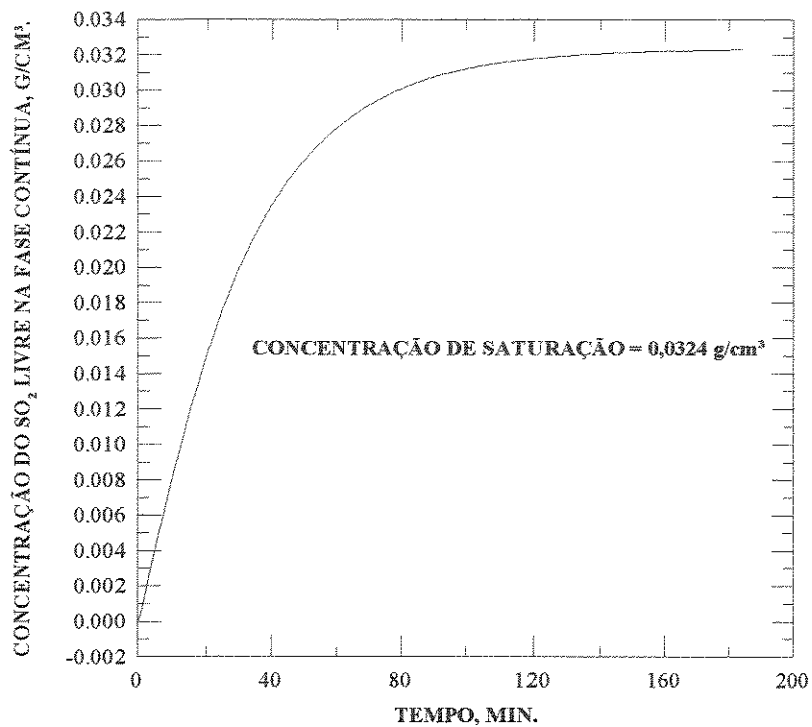


Figura VII-21 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> livre na fase líquida com o tempo - exp. 10.

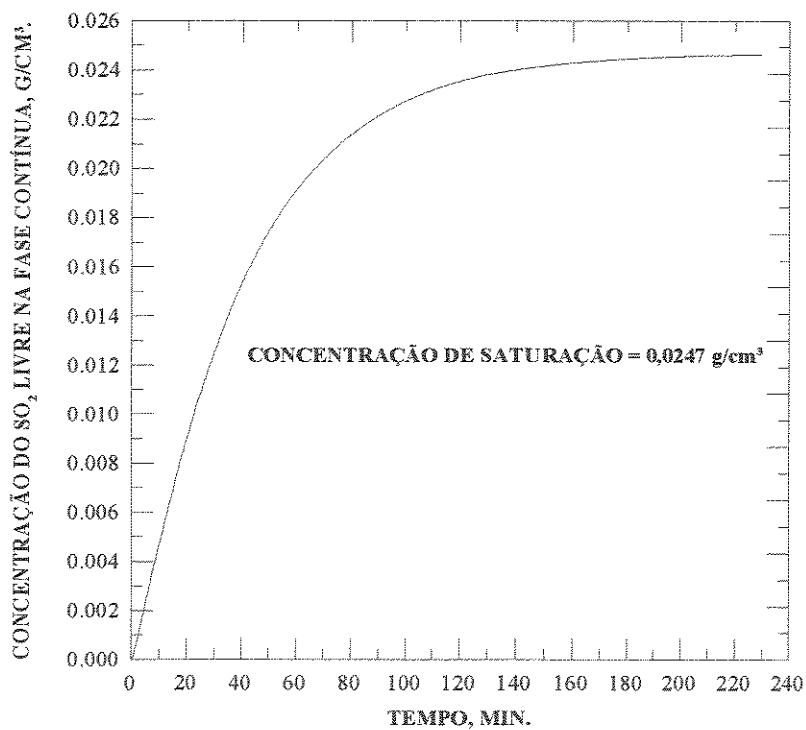


Figura VII-22 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> livre na fase líquida com o tempo - exp. 11.



VII-2-3 - CONCENTRAÇÃO DO SO<sub>2</sub> LIVRE DA FASE LÍQUIDA NA INTERFACE

A variação da concentração do SO<sub>2</sub> livre da fase líquida na interface ao longo do tempo de residência será representada graficamente para todos os casos estudados. Para a representação das figuras, escolheu-se o passo na integração do acúmulo de massa em que a concentração do SO<sub>2</sub> na fase líquida é nula.

Avaliando-se o comportamento da curva das figuras VII-23 a VII-33, vemos que ela decresce exponencialmente significando que o SO<sub>2</sub> está sendo consumido na interface no decorrer do processo de absorção gasosa. A expressão originada do ajuste da solução numérica da concentração na interface, encontra-se anexada a cada gráfico respectivo.

Para os casos estudados, verificou-se o fato que o tempo de transferência de massa é sempre maior que o tempo de residência durante todo o processo de absorção. Portanto, a bolha não atinge o equilíbrio no interior da fase líquida. Em consequência, escolheu-se o tempo de residência da bolha para o intervalo de integração do acúmulo de massa. No entanto, devemos justificar este fato existente e sua abrangência de aplicação no modelo.

Naturalmente, a força motriz que rege o processo de transferência de massa na fase líquida, é a diferença de concentração do SO<sub>2</sub> livre entre a interface e o meio líquido. No decorrer do processo, a concentração na interface tende a diminuir, podendo ou não se igualar à concentração do meio líquido, dependendo do tempo de contato entre as fases. Quando ocorre das concentrações se igualarem, o equilíbrio químico é atingido e a transferência de massa cessa. Nos casos estudados neste trabalho, concluímos que a bolha não atinge o equilíbrio enquanto se eleva no interior do líquido.

Para se confirmar esta conclusão, basta acompanhar o comportamento dos gráficos das figuras VII-23 a VII-33. O passo do somatório do acúmulo de massa em que se tem um menor tempo de transferência corresponde ao primeiro, onde a concentração na fase líquida é nula. Isto porque o gradiente de concentração é máximo em relação aos passos subsequentes. Este passo é representado pelas figuras citadas. Como podemos observar, a concentração na interface não se anula, portanto o tempo de residência passa a ser menor que o de transferência de massa e o equilíbrio não é alcançado. Dessa forma fica garantido que ao longo do processo, onde teremos maiores tempos de transferência, o tempo de residência será sempre menor. Logo, existe bastante coerência em se optar pelo intervalo de tempo escolhido para os cálculos do balanço de massa na fase líquida.

Por estar associado a um fenômeno de natureza interfacial, o conhecimento do comportamento da concentração na interface gás-líquido é de fundamental importância para a compreensão do processo em estudo. A partir de sua determinação, todas as relações de fluxo de massa são facilmente calculadas. Também permite definir o tempo que a bolha necessita para transferir a massa do soluto até que o equilíbrio seja atingido. Com esse conhecimento, podemos elaborar um modelo físico com um tempo de residência apropriado para se efetuar os estudos experimentais.

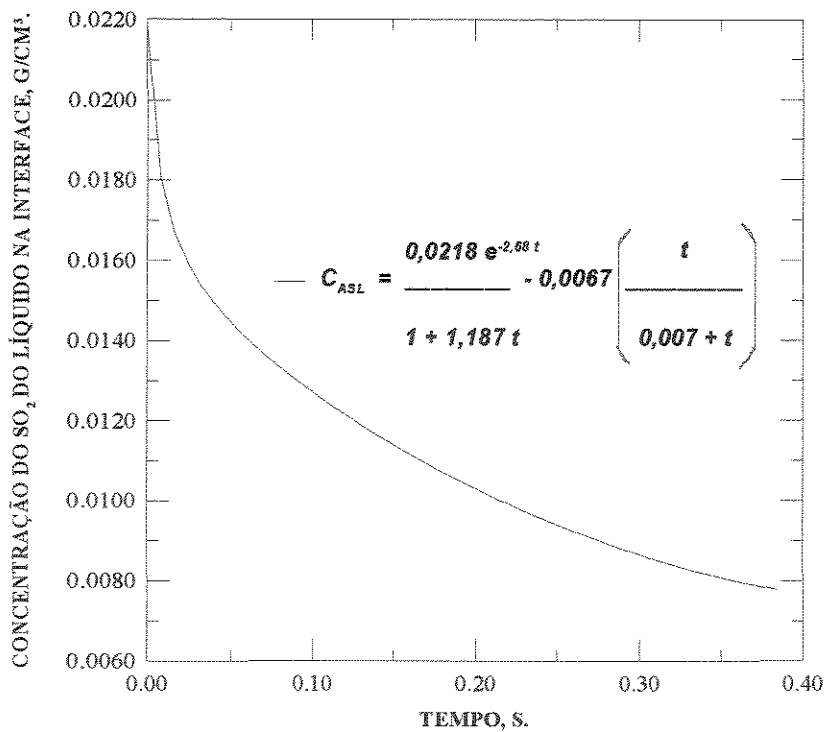


Figura VII-23 - Variação da concentração do  $\text{SO}_2$  na interface com o tempo - experimento 1.

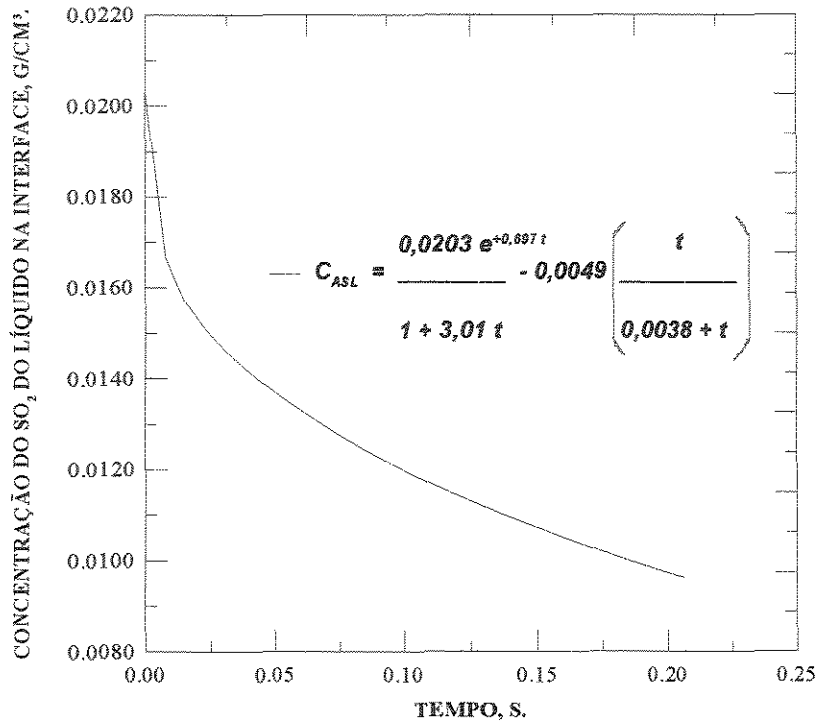


Figura VII-24 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na interface com o tempo - experimento 2.

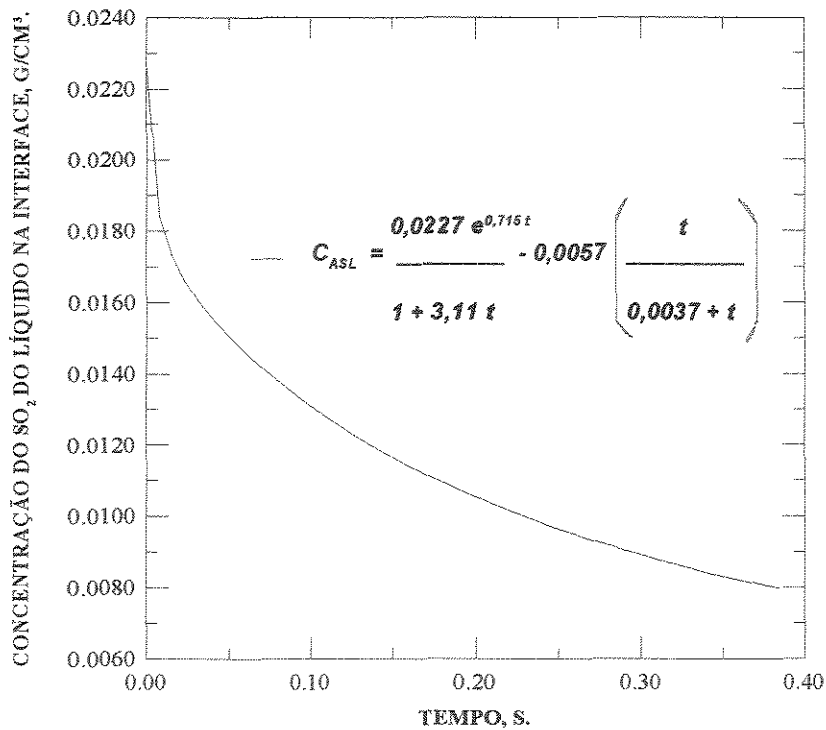


Figura VII-25 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na interface com o tempo - experimento 3.

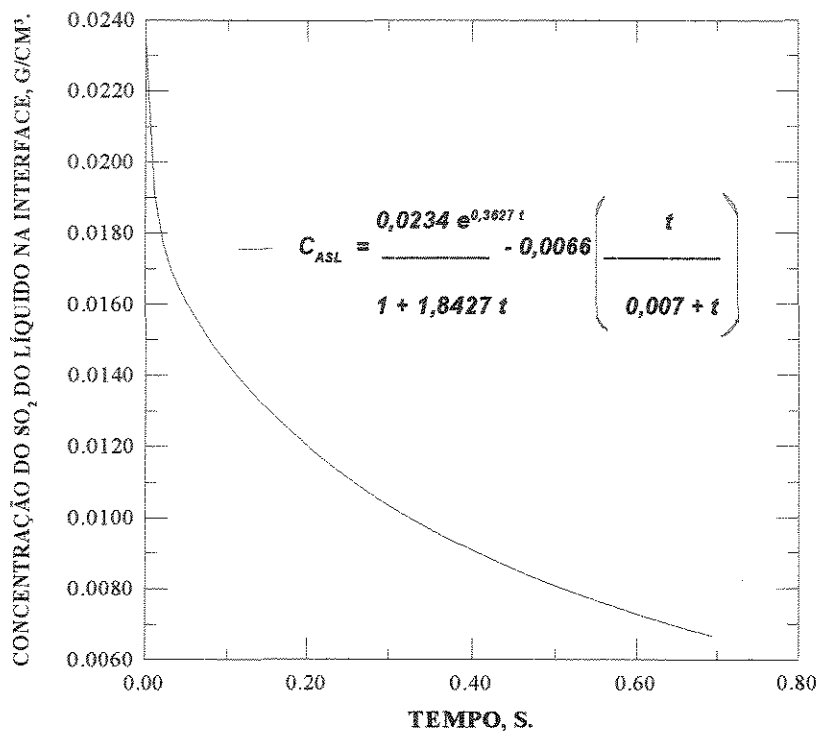


Figura VII-26 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na interface com o tempo - experimento 4.

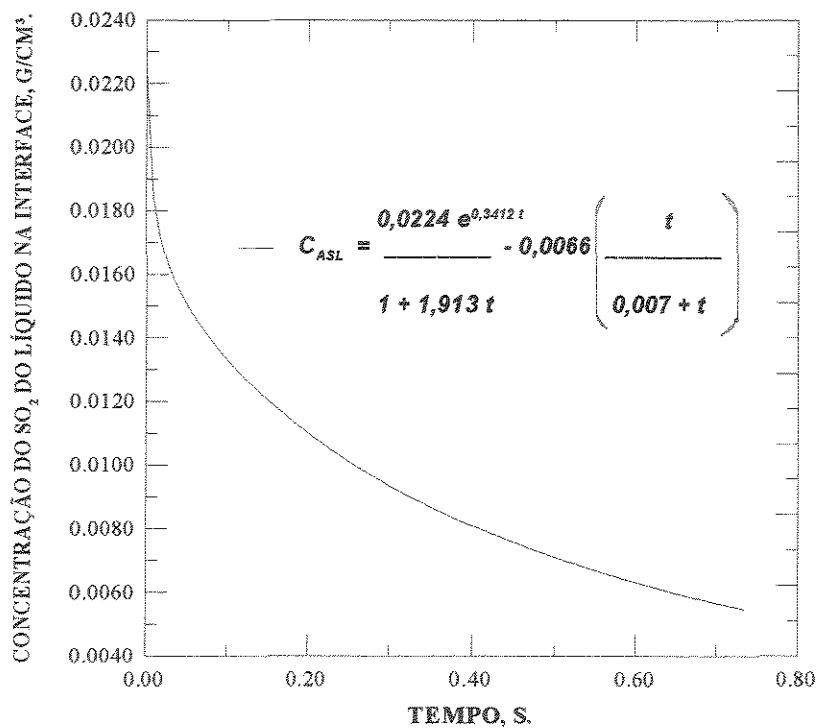


Figura VII-27 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na interface com o tempo - experimento 5.

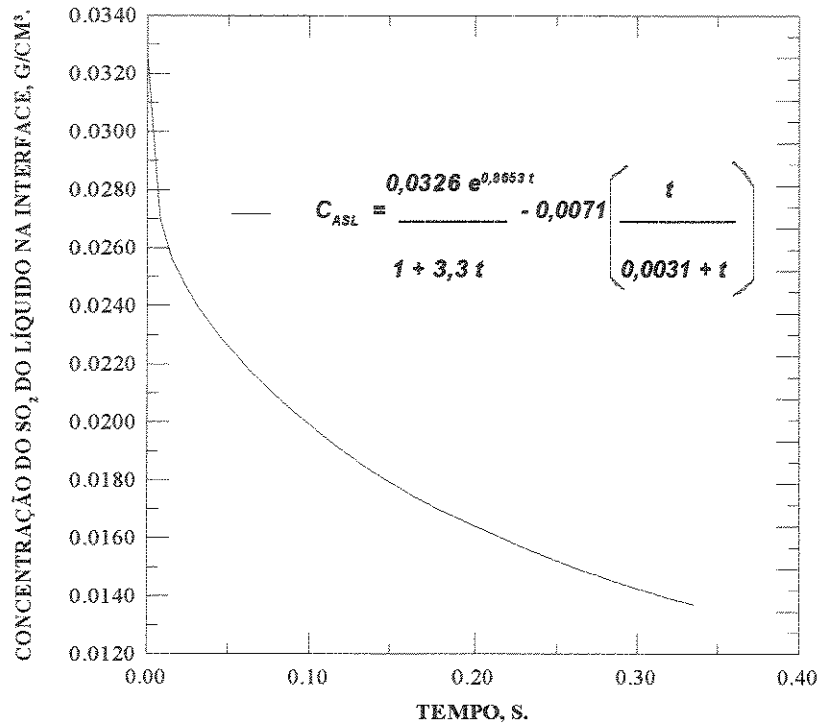


Figura VII-28- Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na interface com o tempo - experimento 6.

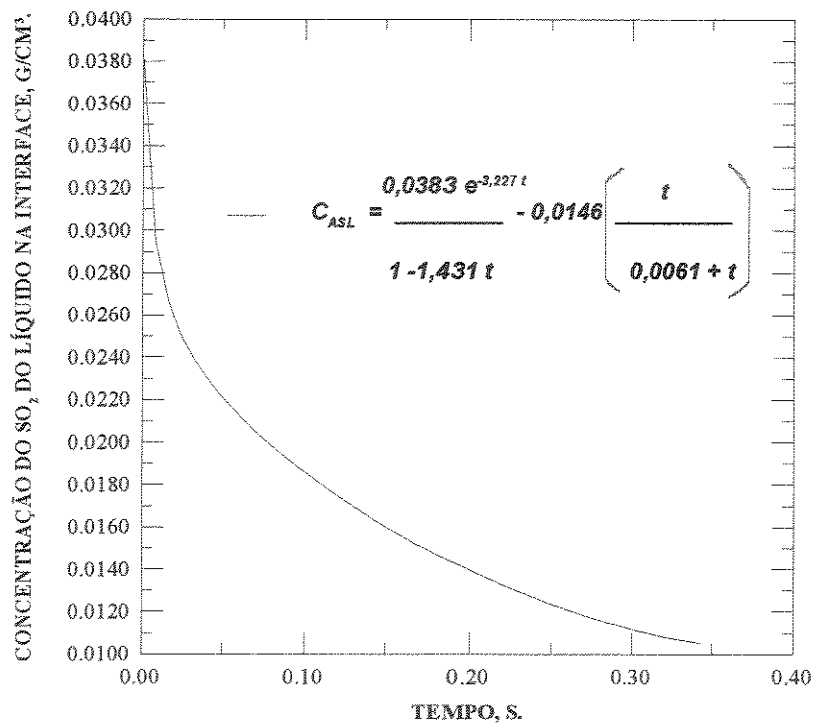


Figura VII-29- Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na interface com o tempo - experimento 7.

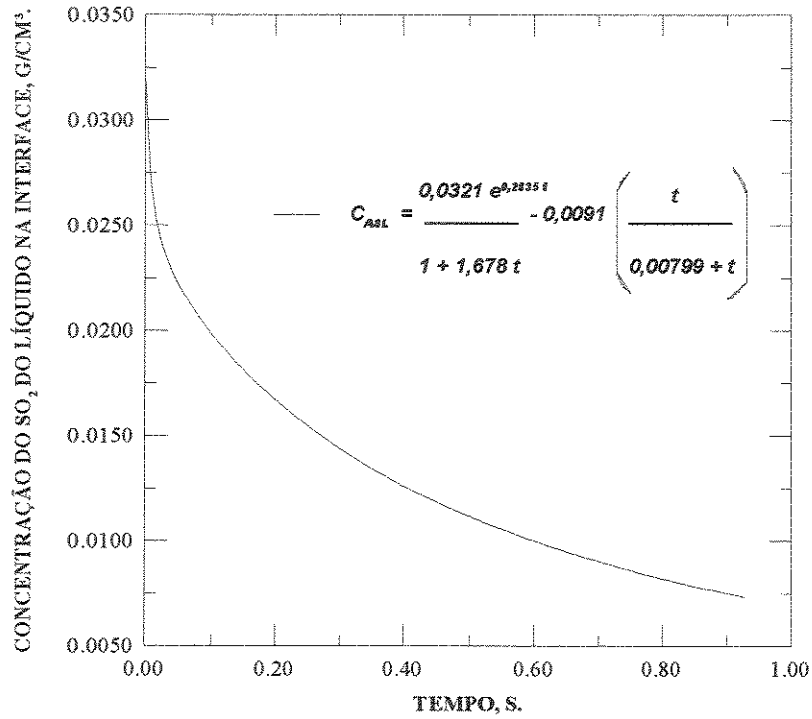


Figura VII-30 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na interface com o tempo - experimento 8.

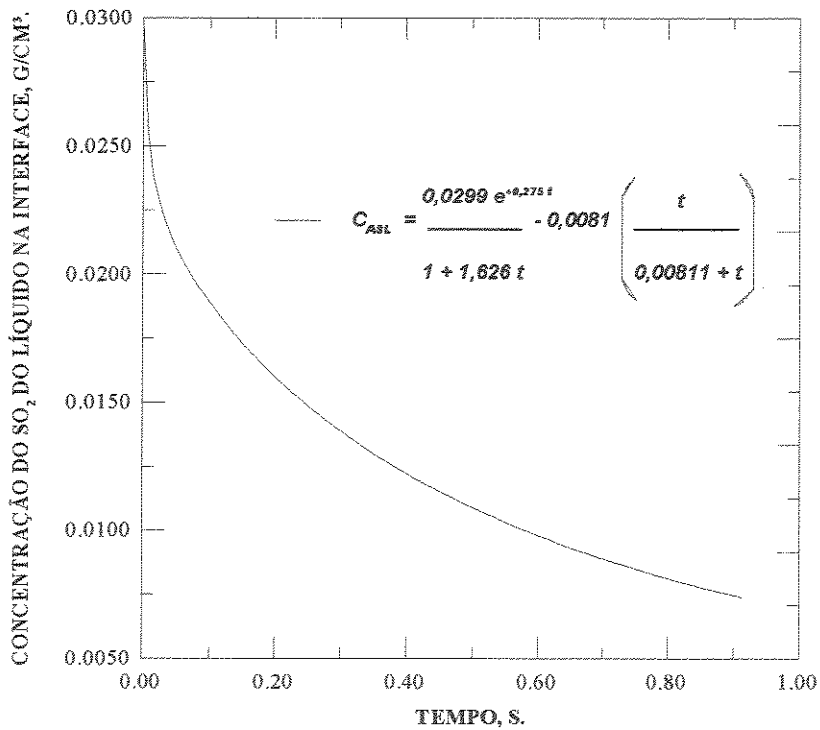


Figura VII-31 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na interface com o tempo - experimento 9.

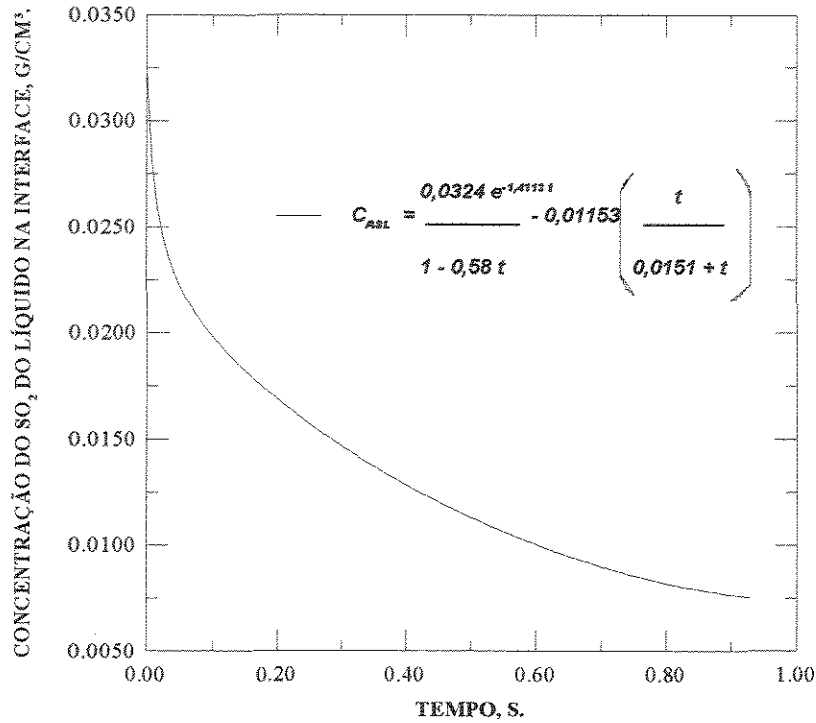


Figura VII-32 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na interface com o tempo - experimento 10.

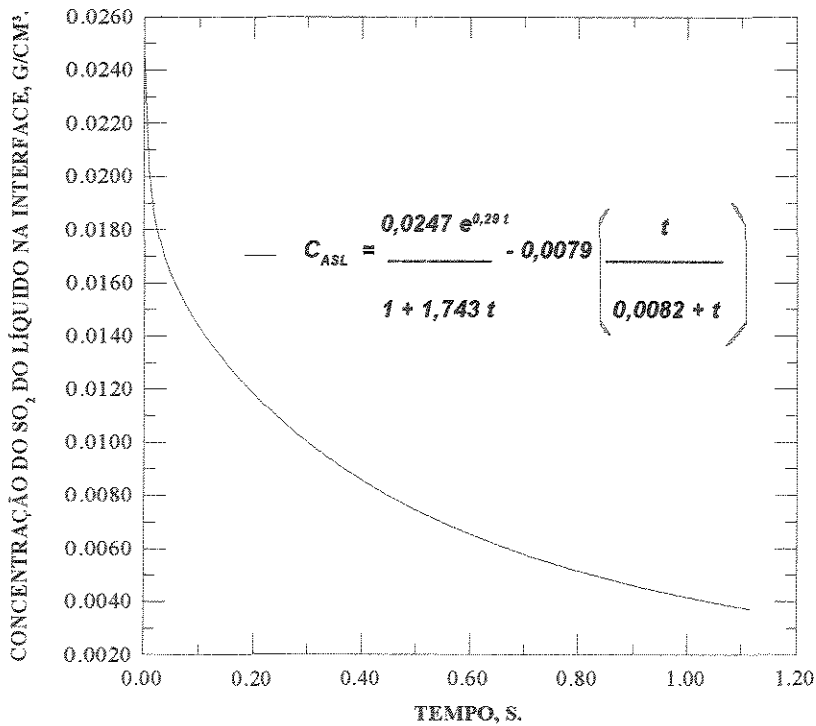


Figura VII-33 - Variação da concentração do SO<sub>2</sub> na interface com o tempo - experimento 11.

VII-2-4 – PERCENTAGEM DE SO<sub>2</sub> NÃO ABSORVIDO PELO SISTEMA

A quantidade total de SO<sub>2</sub> introduzida na célula de borbulhamento é apenas absorvida parcialmente pelo solvente líquido. O aumento da concentração do soluto na fase líquida com o tempo, limita a transferência de massa pois a força motriz do processo diminui simultaneamente. Portanto, a eficiência da absorção gasosa também está vinculada ao volume de solvente utilizado na operação. Quanto maior o volume, maior a capacidade de absorção.

Para todos os casos trabalhados, o tempo de residência é menor que o tempo de transferência de massa. Portanto, esse aspecto acentua o problema da capacidade de absorção do sistema. Não há possibilidade da bolha transferir toda a massa necessária do SO<sub>2</sub> até que o equilíbrio se estabeleça.

Um parâmetro que pode avaliar a capacidade do fenômeno em estudo, consiste no cálculo da percentagem de SO<sub>2</sub> não absorvida pelo sistema em relação à quantidade total que foi destinada ao processo de absorção. O cálculo pode ser realizado conforme as expressões:

$$\text{Quantidade de SO}_2 \text{ absorvida} = C_{ALf} V_L \quad (205)$$

$$\text{Quantidade de SO}_2 \text{ introduzida} = G_g \rho_{mix} y_m t \quad (206)$$

$$\% \text{ de SO}_2 \text{ não absorvida} = 100 - \left( \frac{100 C_{ALf} V_L}{G_g \rho_{mix} y_m t} \right) \quad (207)$$

em que:

$G_g$  é a vazão volumétrica do gás nas condições operacionais;

$y_m$  é a fração mássica do SO<sub>2</sub> na mistura gasosa.

Este percentual calculado é variável ao longo do processo de absorção, tendendo a um aumento com o tempo.

Utilizando-se a modelagem proposta, foi calculado o tempo de residência que se iguala ao tempo máximo de transferência que ocorre em cada sistema. A metodologia empregada consiste em escolher o tempo de transferência de massa para o intervalo de integração do acúmulo, conforme a equação (58). A bolha em cada passo de integração atinge o equilíbrio, ou seja, as concentrações da interface e da fase líquida chegam a se igualarem. No decorrer da simulação, o tempo de transferência se torna crescente até atingir o valor máximo, que se dá no momento em que a concentração na fase líquida se encontra muito próxima da saturação. Estipulou-se uma



diferença na sexta casa decimal. Uma vez determinado o tempo de transferência máximo, pode-se determinar o volume mínimo que se deve trabalhar na célula para que a bolha atinja o equilíbrio no interior do líquido durante todo o borbulhamento. A importância do conhecimento deste valor limite, deve-se ao fato da necessidade de definir com antecipação o intervalo a ser utilizado em cada passo da integração do acúmulo de massa, a fim de que o modelo represente adequadamente o sistema físico. Dependendo da altura do volume de líquido na célula que se irá trabalhar e da velocidade de ascensão da bolha, o tempo de residência é facilmente determinado. Daí, compara-se com o valor máximo do tempo de transferência de massa. Caso ele seja inferior, é escolhido para se efetuar os cálculos. Caso contrário, o tempo de transferência de massa é introduzido no balanço.

Foram realizadas as simulações, considerando-se o volume mínimo da fase líquida para que a bolha sempre atinja o equilíbrio. Os resultados das concentrações do  $\text{SO}_2$  nesta fase variando com o tempo foram empregados para o cálculo da % do  $\text{SO}_2$  não absorvido. O mesmo procedimento foi realizado para as condições dos sistemas trabalhados. A partir daí, comparou-se as duas curvas obtidas através da representação dos gráficos nas figuras VII-34 a VII-44.

Analisando-se os resultados dos gráficos, chegamos a conclusão que a capacidade de absorção é maior para os sistemas que trabalham com um tempo de residência mínimo para que a bolha possa transferir a massa do soluto até o equilíbrio. Os gráficos expõem os volumes referentes a cada simulação, considerando-se as mesmas dimensões da célula do presente estudo. A área compreendida entre as duas curvas representa a % de  $\text{SO}_2$  não absorvida devido ao tempo de residência ser menor que o tempo máximo de transferência.

No entanto, mesmo trabalhando-se com o volume mínimo citado, podemos observar ainda que uma determinada quantidade de  $\text{SO}_2$  é eliminada do processo de absorção, a qual poderíamos denominar de perda de  $\text{SO}_2$ . Essa perda a partir desse ponto, é justificada pelo aumento de concentração na fase líquida com o tempo, que não permite a bolha transferir toda sua massa, pois ela atinge o equilíbrio antes disso. Um sistema ideal para que se obtivesse um máximo de absorção, seria o de se trabalhar à diluição infinita. Para isto, o volume do líquido seria tão grande que o  $\text{SO}_2$  solubilizado não influenciaria na força motriz do processo.

A percentagem de  $\text{SO}_2$  não absorvida também foi calculada para os resultados experimentais, e estão representados pelas figuras VII-45 a VII-55. Todos os valores foram positivos, mostrando-se a coerência com o balanço de massa introduzido. No entanto, para os resultados teóricos, figuras VII-34 a VII-44, os valores iniciais são negativos, não tendo significado físico. Isto é devido ao afastamento entre os resultados teóricos e experimentais.

Quando o desvio correspondente é grande, os resultados teóricos se tornam insatisfatórios para o fechamento do balanço de massa. Para se ter uma idéia dos desvios, podemos observar as tabelas VII-2 a VII-12.

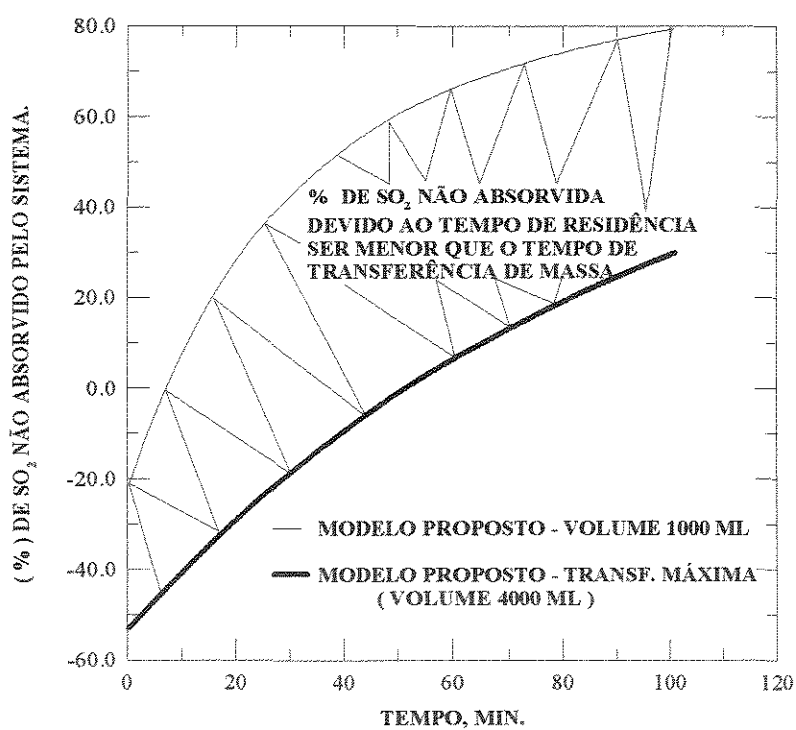


Figura VII-34 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida - experimento 1.

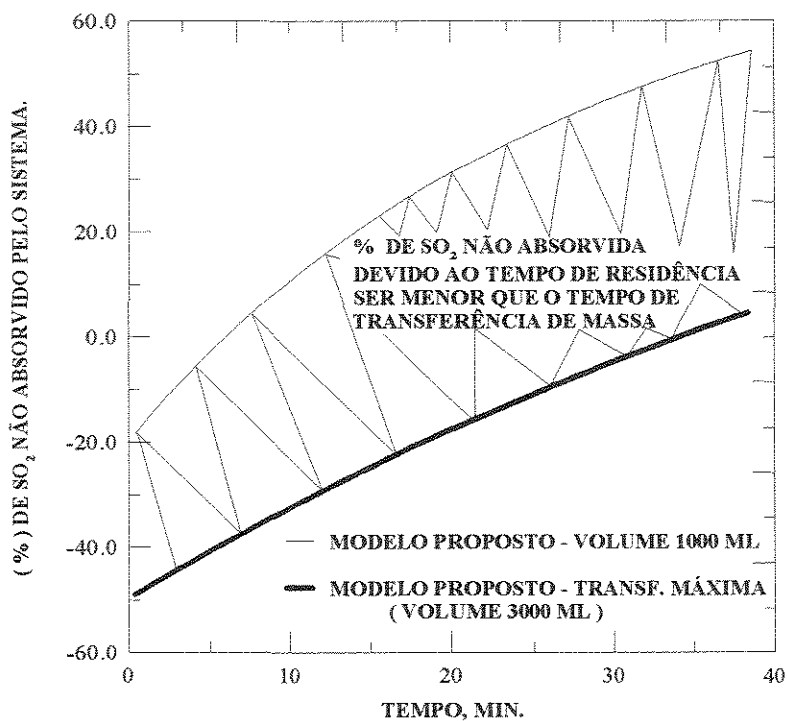


Figura VII-35 - Percentagem do SO<sub>2</sub> não absorvida pela fase líquida - experimento 2.

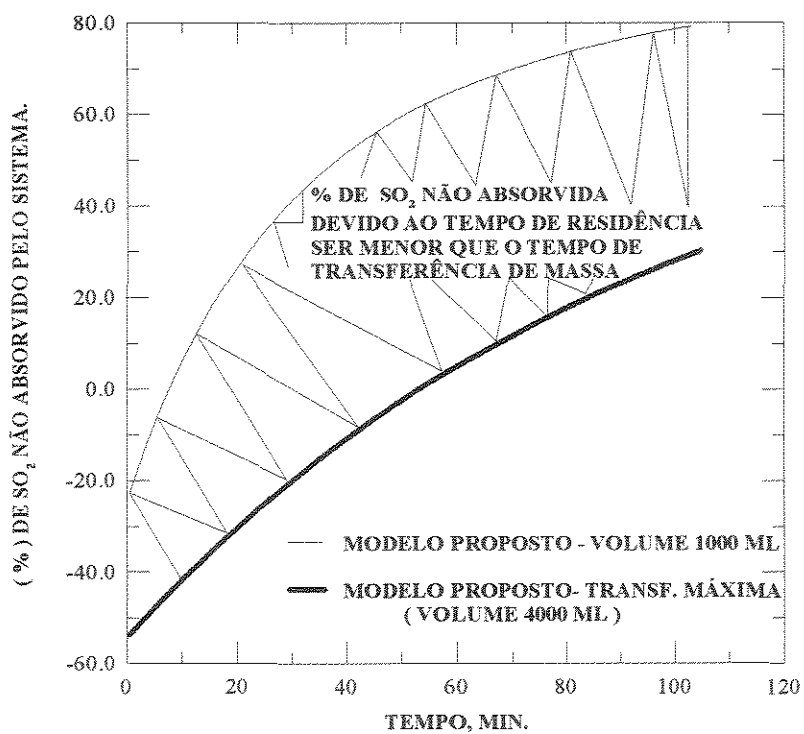


Figura VII-36 - Percentagem do SO<sub>2</sub> não absorvida pela fase líquida - experimento 3.

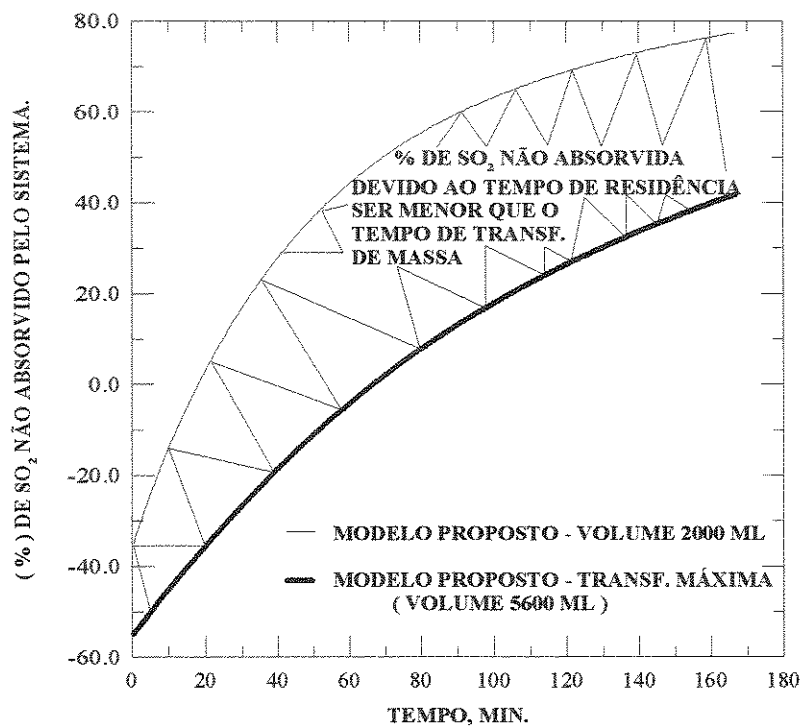


Figura VII-37 - Percentagem do SO<sub>2</sub> não absorvida pela fase líquida - experimento 4.

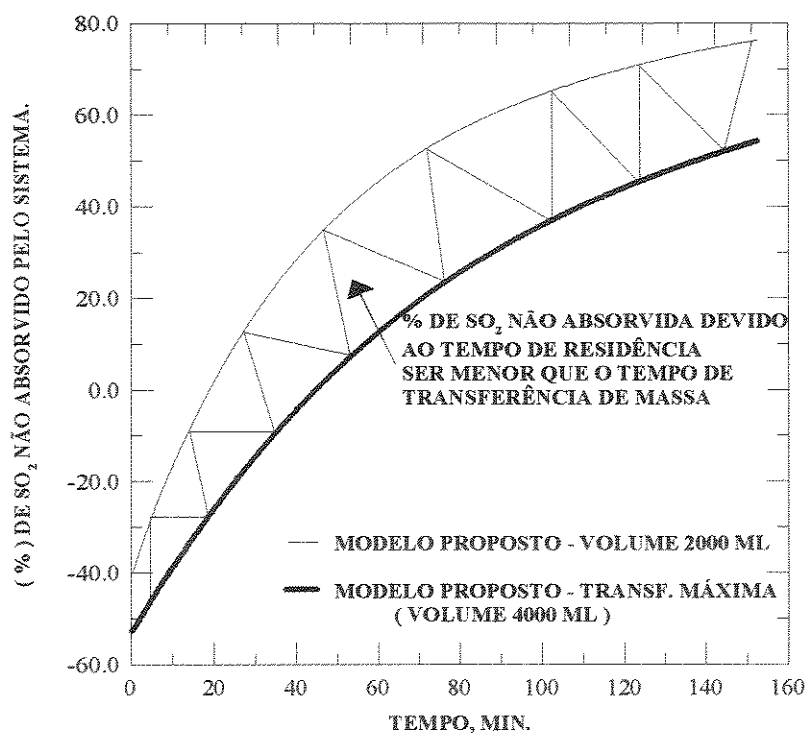


Figura VII-38 - Percentagem do SO<sub>2</sub> não absorvida pela fase líquida - experimento 5.

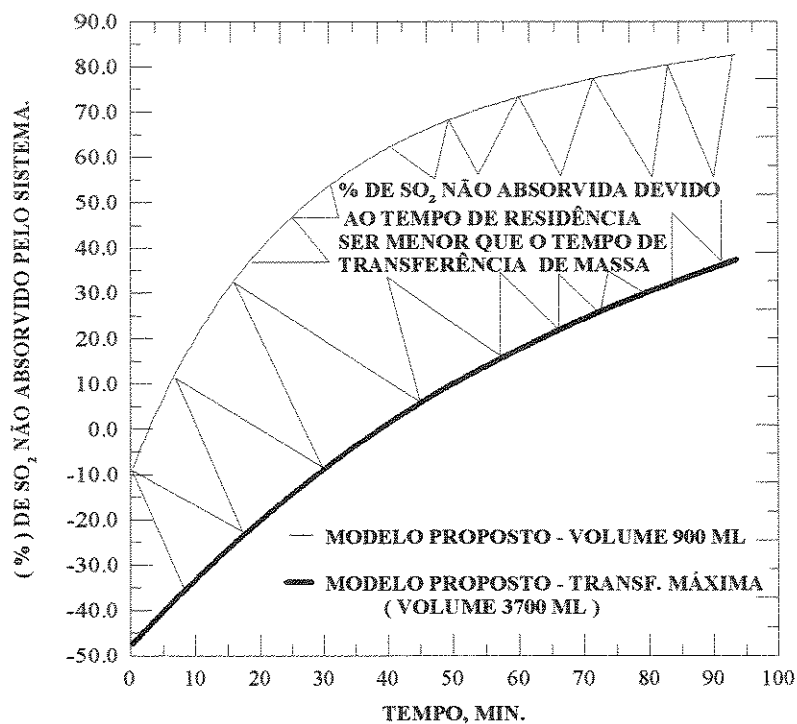


Figura VII-39 - Percentagem do SO<sub>2</sub> não absorvida pela fase líquida - experimento 6.

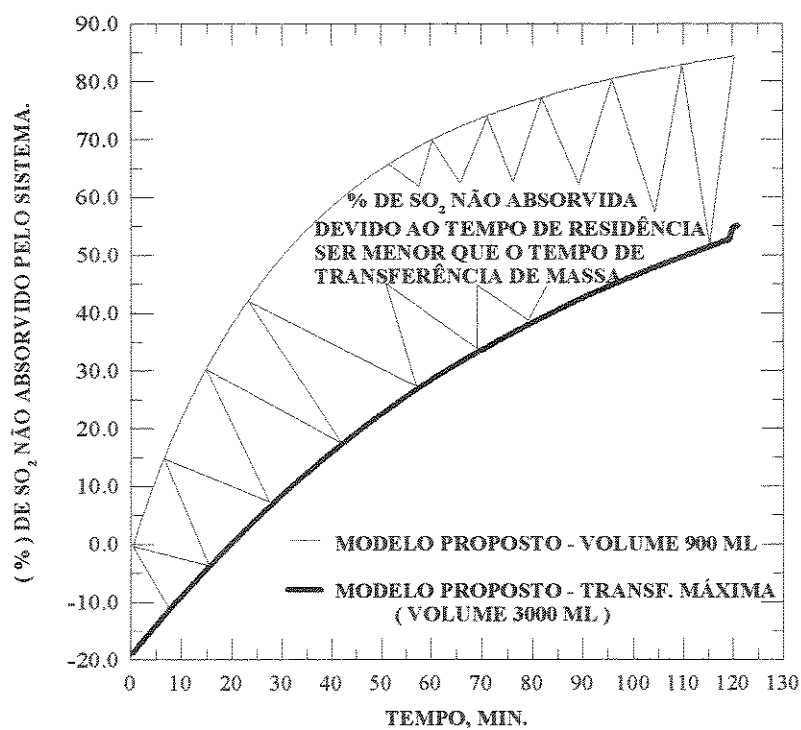


Figura VII-40 - Percentagem do SO<sub>2</sub> não absorvida pela fase líquida - experimento 7.

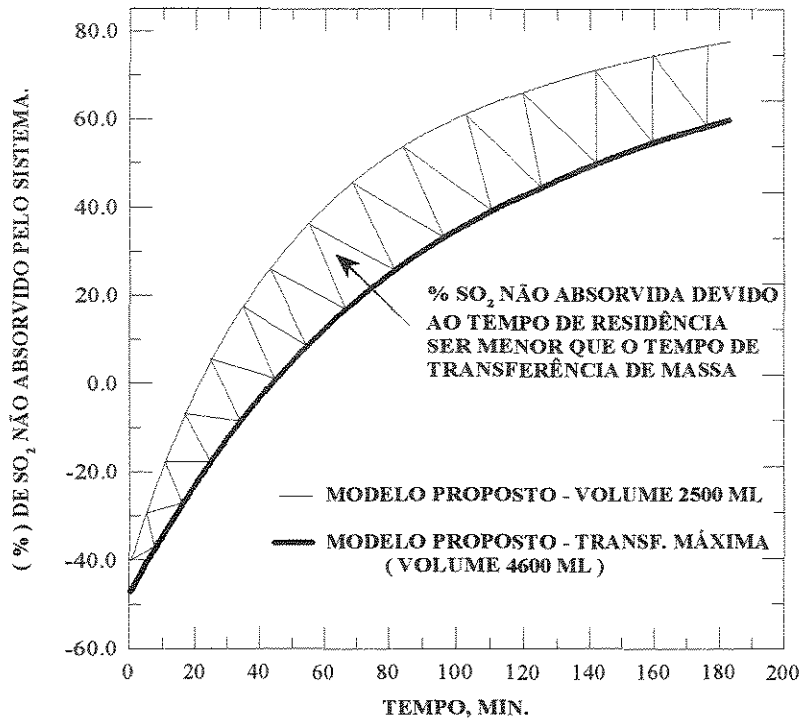


Figura VII-41 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida - experimento 8.

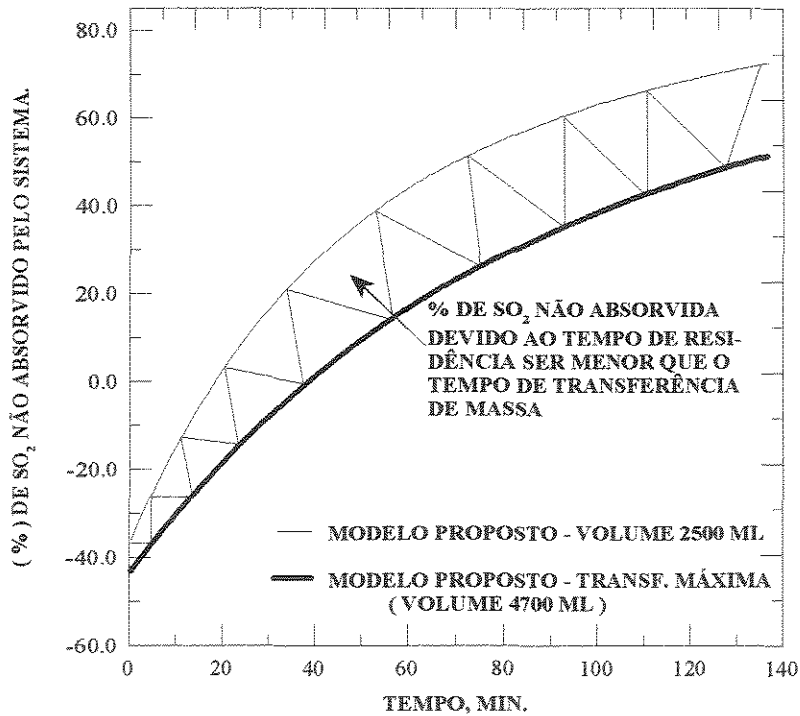


Figura VII-42 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida - experimento 9.

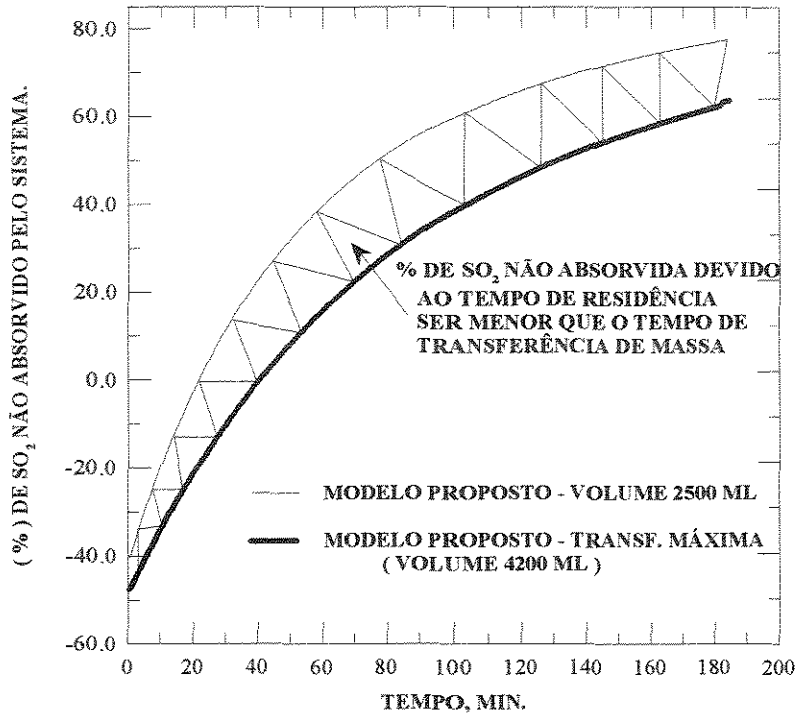


Figura VII-43 - Percentagem do SO<sub>2</sub> não absorvida pela fase líquida - experimento 10.

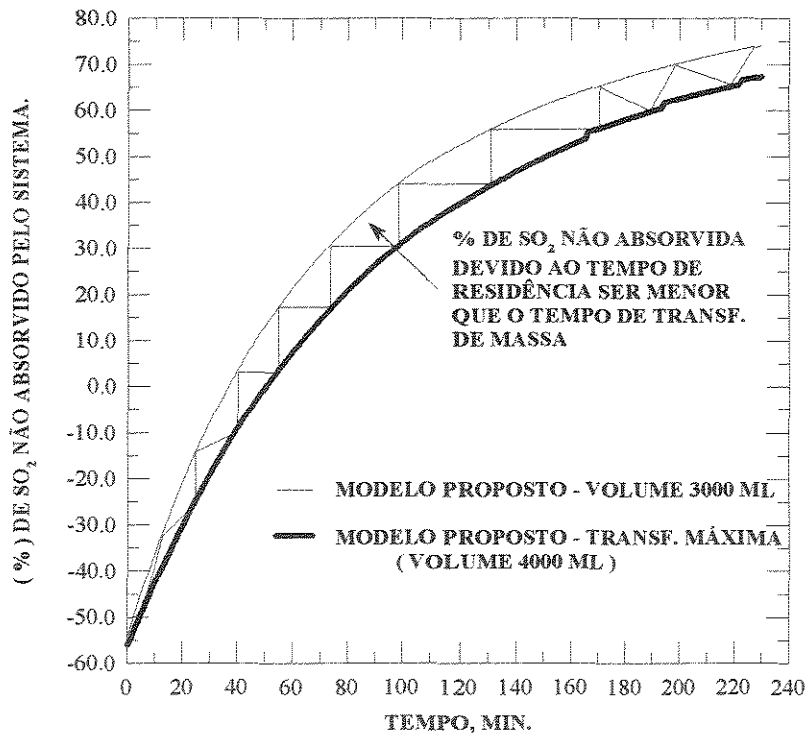
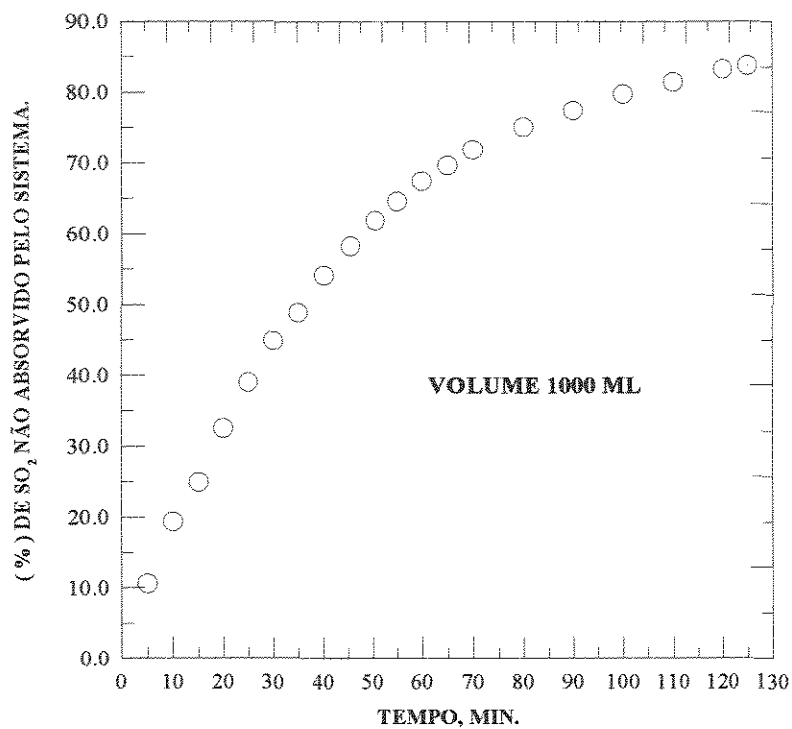
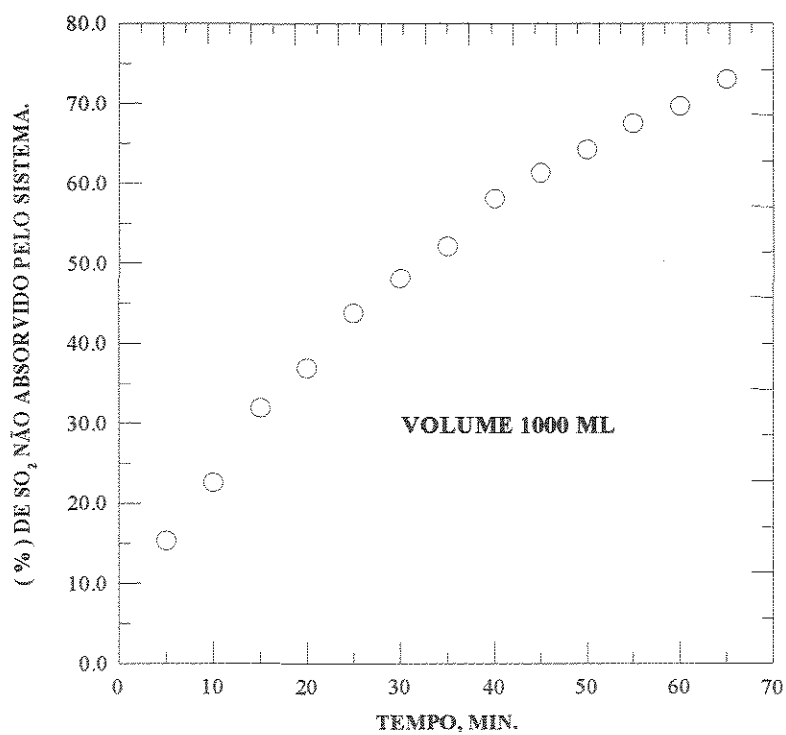


Figura VII-44 - Percentagem do SO<sub>2</sub> não absorvida pela fase líquida - experimento 11.

Figura VII-45 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida experimental - exp. 1.Figura VII-46 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida experimental - exp 2.



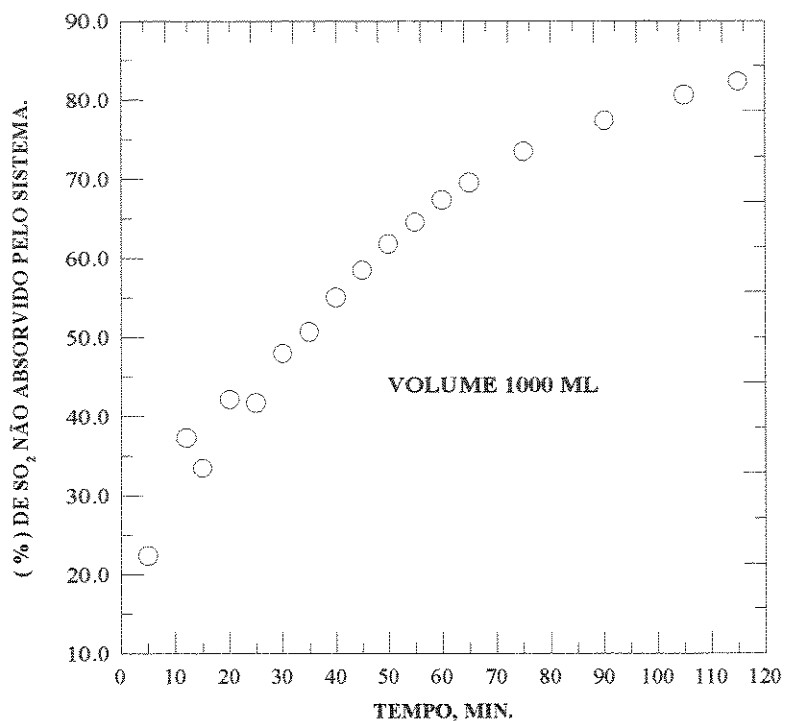


Figura VII-47 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida experimental - exp. 3.

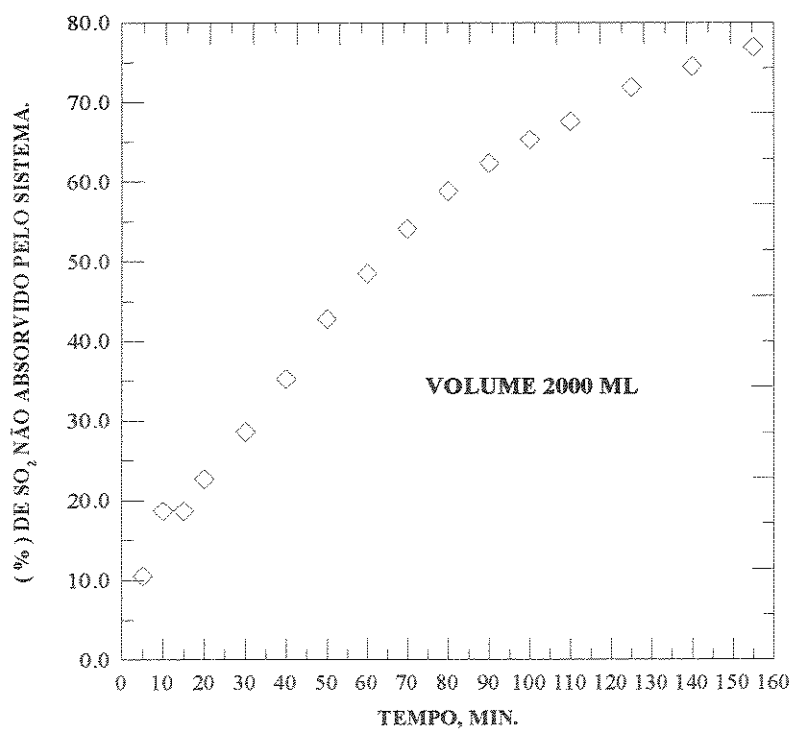


Figura VII-48 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida experimental - exp. 4.

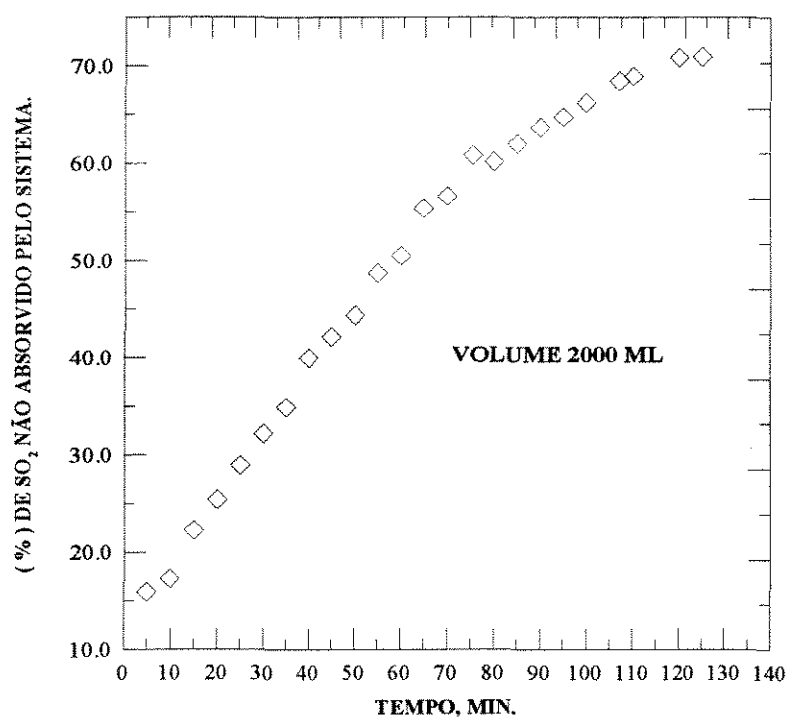


Figura VII-49 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida experimental - exp. 5.

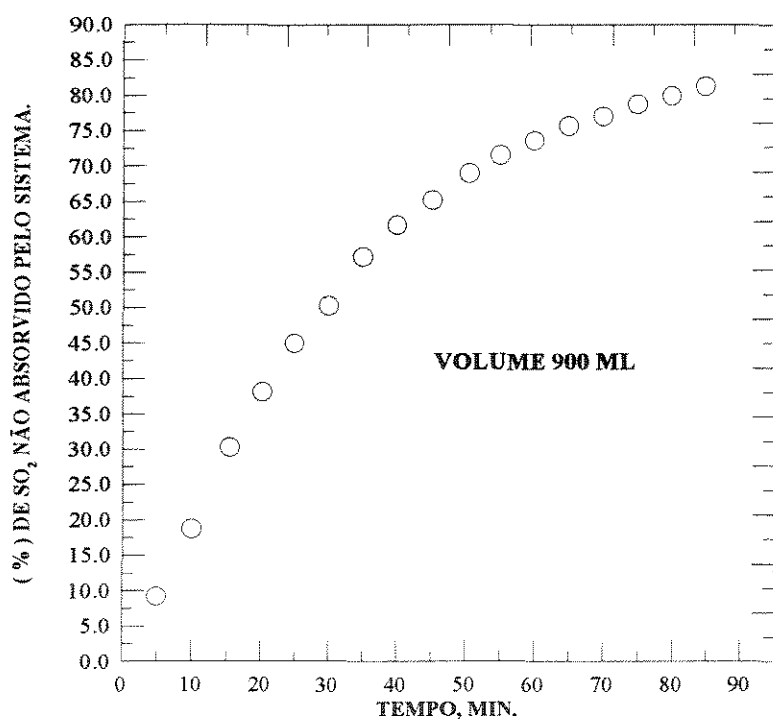


Figura VII-50 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida experimental - exp. 6.

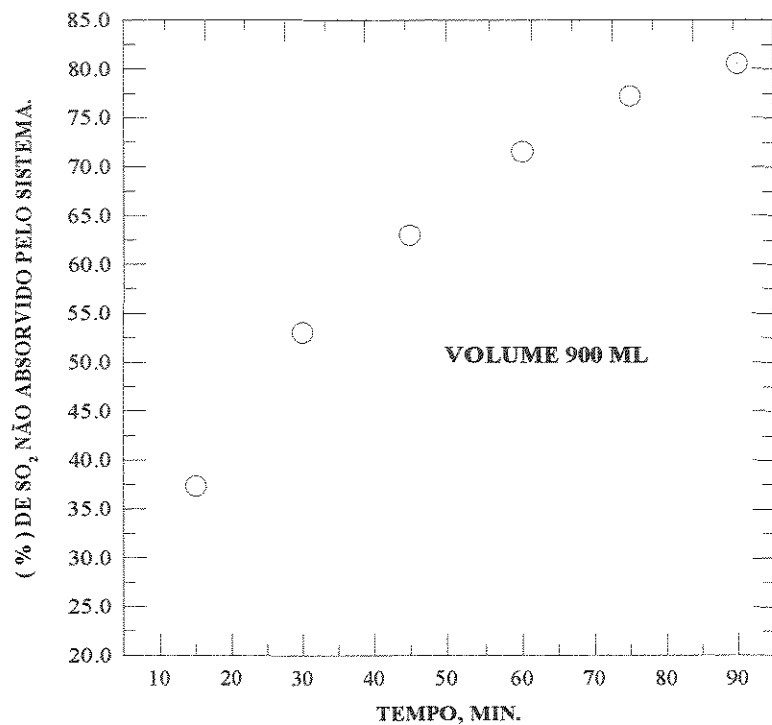


Figura VII-51 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida experimental - exp. 7.

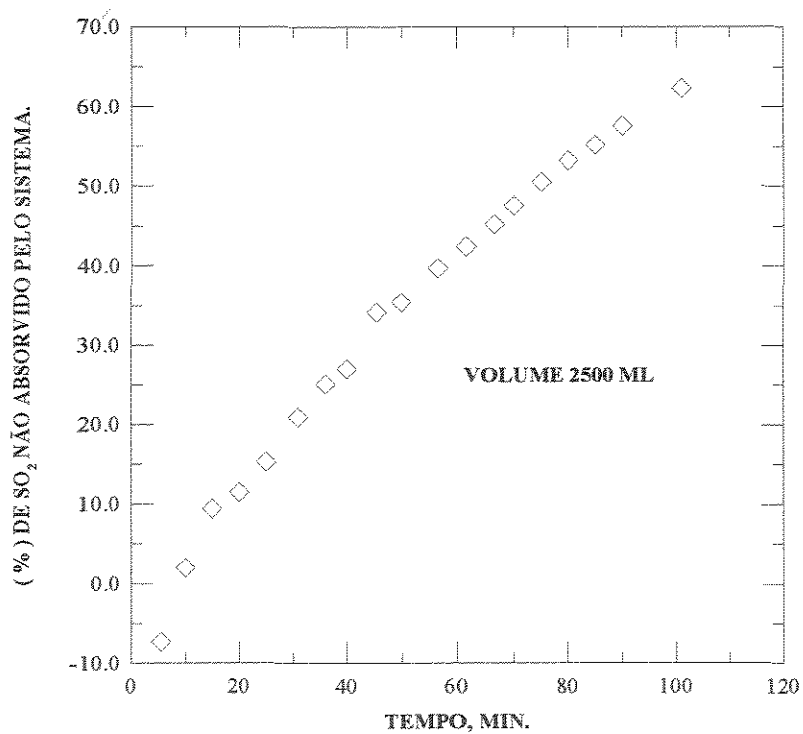


Figura VII-52 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida experimental - exp. 8.

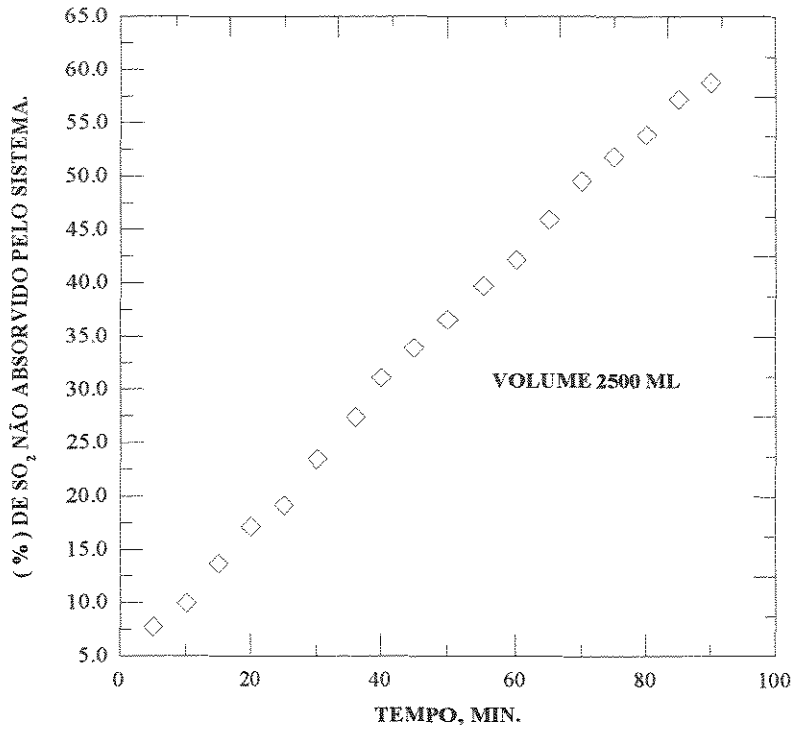


Figura VII-53 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida experimental - exp. 9.

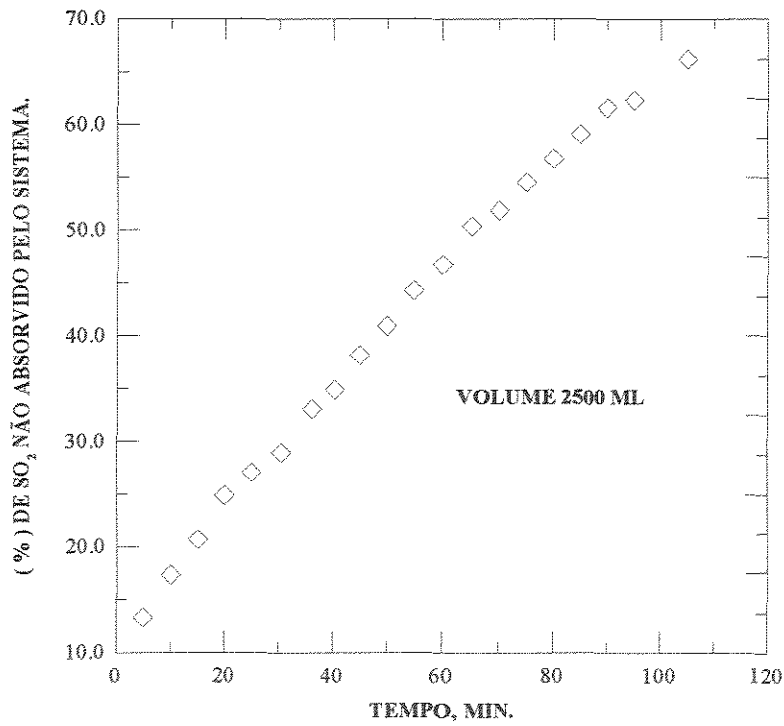


Figura VII-54 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida experimental - exp. 10.

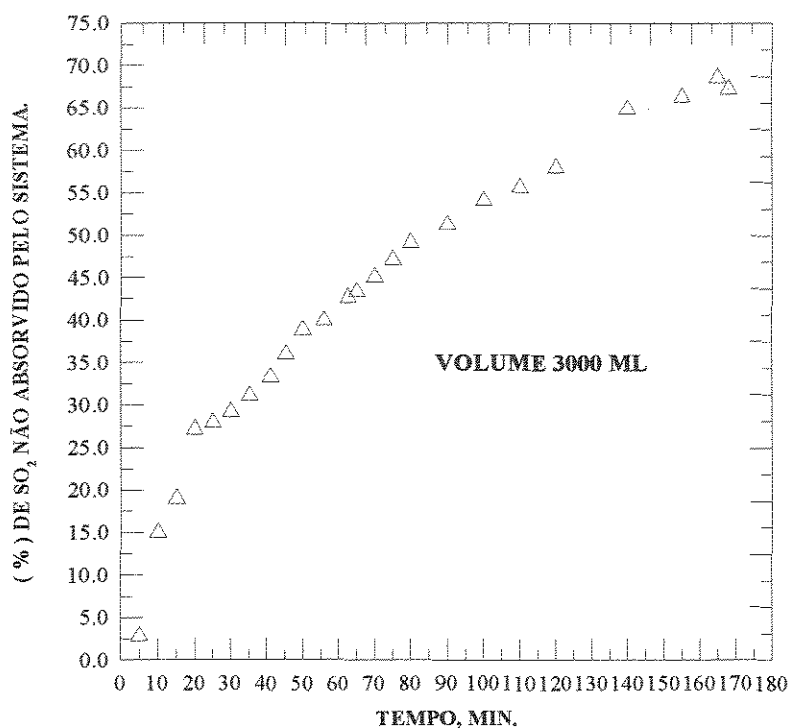


Figura VII-55 - Percentagem do  $\text{SO}_2$  não absorvida pela fase líquida experimental - exp. 11.

#### VII-2-5 - COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA LOCAIS DA FASE LÍQUIDA E GASOSA

Uma das definições dos coeficientes de transferência de massa locais das fases líquida e gasosa é que eles representam as velocidades de transferência de massa e portanto, dependem do diferencial de concentração entre um determinado ponto e a interface. O coeficiente de transferência de massa local da fase gasosa foi calculado no penúltimo ponto da série ordenada da COLOCAÇÃO ORTOGONAL, VILLADSEN e MICHELSEN (1978). A variação dos coeficientes de ambas as fases com o tempo será representada ao longo do processo de borbulhamento para todos os sistemas trabalhados. No entanto, para cada intervalo de tempo de residência integrado no balanço de massa, o comportamento dos coeficientes corresponde a uma curva exponencial, conforme é mostrado nas figuras VII-56 a VII-66 (coeficientes da fase líquida) e figuras VII-67 a VII-77 (coeficientes da fase gasosa). Dessa forma, a representação gráfica dos coeficientes seria inadequada até o tempo final de borbulhamento, pois haveria uma superposição

das curvas, comprometendo um reconhecimento nítido dos resultados. Assim, ficou estipulado que para cada intervalo de tempo de residência, apenas um coeficiente deve ser escolhido para a construção do gráfico, aquele associado ao primeiro intervalo de integração do método de RUNGE-KUTTA de 4ª. ordem, **CARNAHAN et al. (1969)**. Estes pontos se encontram grifados nas figuras VII-56 a VII-77.

As figuras VII-78 a VII-88 representam a variação dos coeficientes de transferência de massa locais da fase líquida ao longo de todo o processo de borbulhamento, considerando-se os pontos selecionados conforme o critério adotado. As figuras VII-89 a VII-99 mostram o comportamento dos coeficientes de transferência de massa da fase gasosa levando-se em conta o mesmo critério.

Analisando-se os resultados das figuras VII-56 a VII-77, temos que para cada intervalo de tempo de residência, a curva é decrescente. Em cada intervalo, a concentração na fase líquida é constante. O decréscimo da curva está conjugado ao efeito da diminuição da concentração do  $\text{SO}_2$  no interior da bolha no decorrer da transferência de massa, considerando-se o caso do coeficiente da fase gasosa, enquanto para o coeficiente de transferência de massa da fase líquida pode ser justificado pela diminuição da concentração do  $\text{SO}_2$  na interface com o tempo.

Analisando-se as figuras VII-78 a VII-88 representativas dos coeficientes especificados para a fase líquida, temos que a medida que o tempo passa, os valores dos coeficientes diminuem. Isto se deve ao fato da força motriz do processo diminuir com o aumento da concentração da fase líquida no decorrer do borbulhamento. Os coeficientes diminuem até um valor mínimo quando cessa a transferência de massa. As figuras VII-89 a VII-99 mostram que os coeficientes de transferência de massa da fase gasosa aumentam no decorrer do processo até um valor máximo quando é atingido o equilíbrio. Isto é caracterizado pelo aumento da concentração do  $\text{SO}_2$  no interior da bolha proporcionalmente ao decréscimo da força motriz. Como podemos verificar a solução matemática desses parâmetros permite identificar a característica de um processo de transferência de massa.

Comparando-se os valores dos coeficientes de transferência de massa da fase líquida e gasosa, observamos que eles possuem a mesma ordem de grandeza. Dessa forma, possibilita uma análise teórica-experimental dos parâmetros de ambas as fases, simultaneamente, sem a necessidade de desprezar a resistência de uma das fases como a grande maioria dos autores o fazem. Baseando-se na característica da solubilidade do  $\text{SO}_2$  na água, o coeficiente de transferência de massa global deve ser tratado considerando-se a influência dos coeficientes individuais de cada fase.

A determinação do coeficiente de transferência de massa interno à bolha é de grande valia pois existem poucas contribuições na literatura a respeito desse estudo. Contudo, as informações sobre ambos os coeficientes, interno e externo à bolha, são relevantes para o sistema físico e cruciais na aplicação do controle de um processo onde se estabeleça este fenômeno.

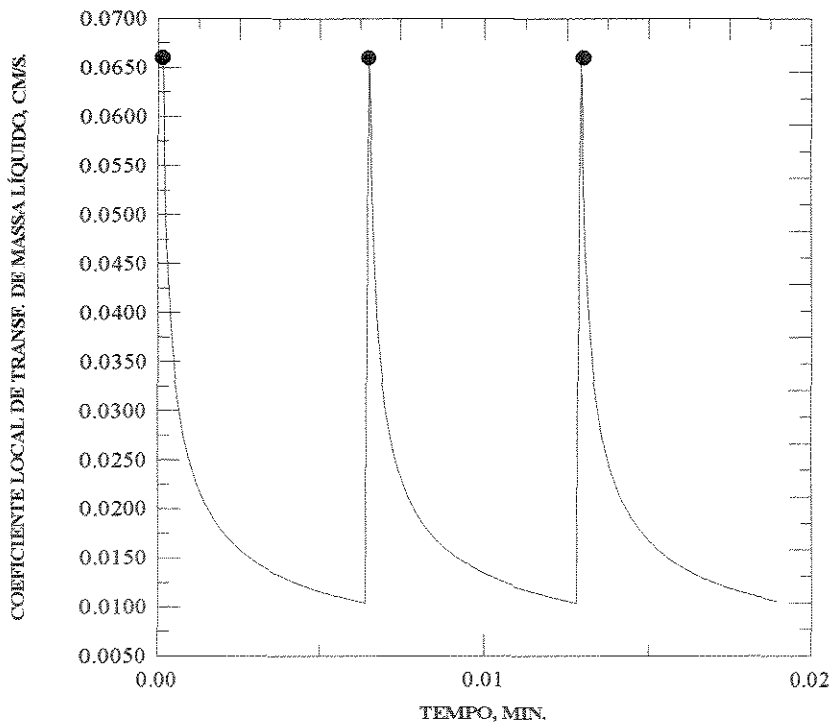


Figura VII-56 - Coeficiente local de transferência de massa da fase líquida - experimento 1.

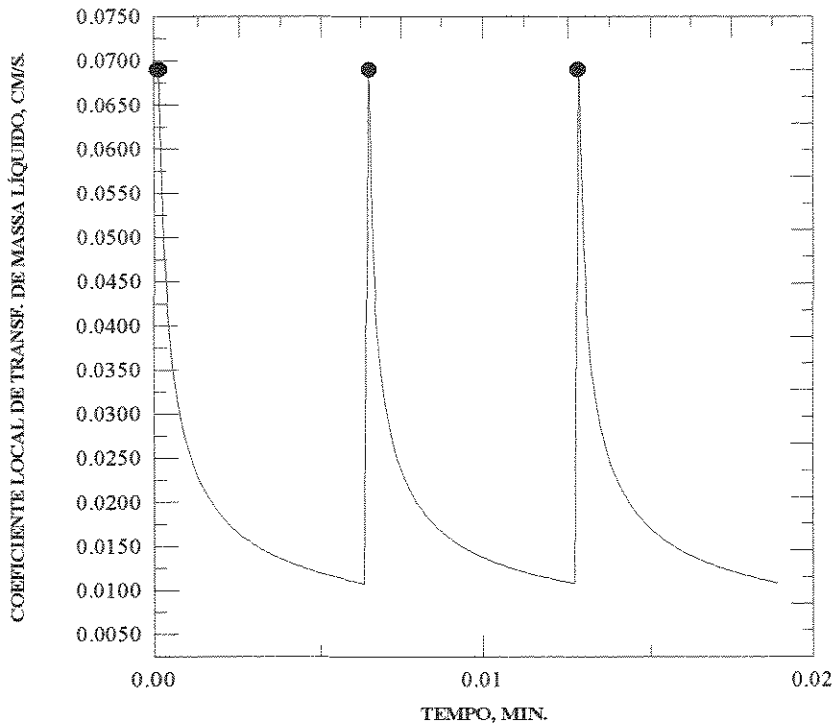


Figura VII-57 - Coeficiente local de transferência de massa da fase líquida - experimento 2.

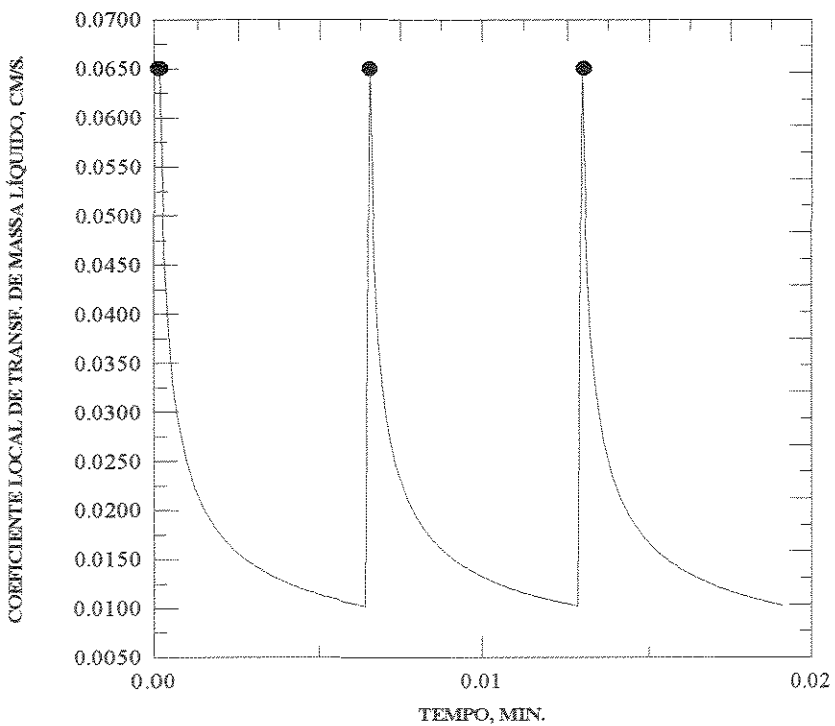


Figura VII-58 - Coeficiente local de transferência de massa da fase líquida - experimento 3.



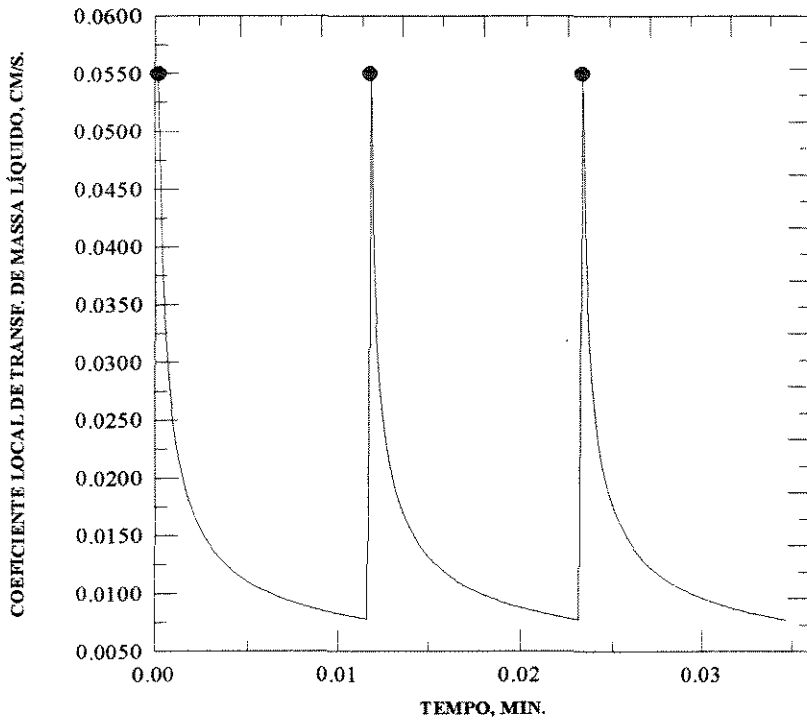


Figura VII-59 - Coeficiente local de transferência de massa da fase líquida - experimento 4.

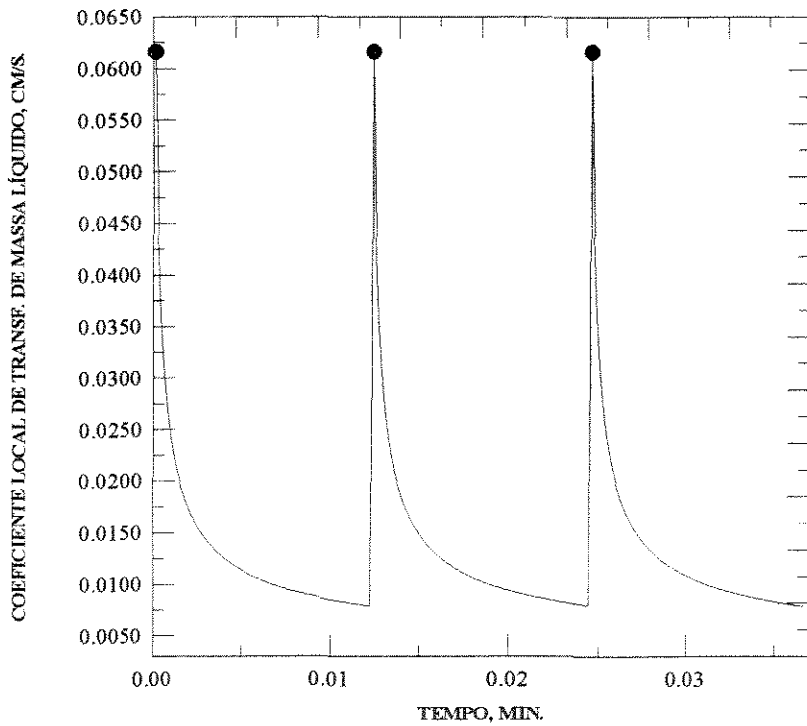


Figura VII-60 - Coeficiente local de transferência de massa da fase líquida - experimento 5.

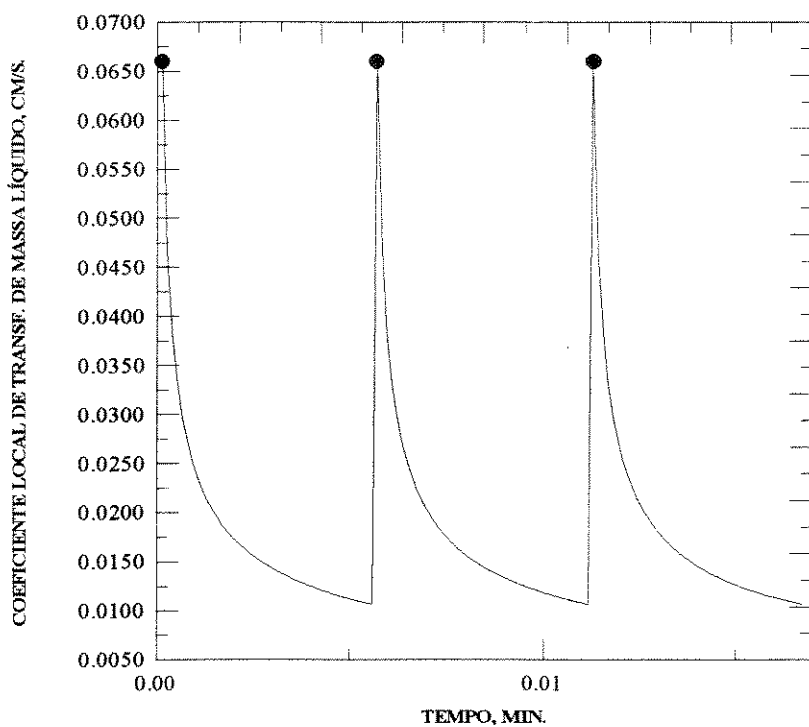


Figura VII-61 - Coeficiente local de transferência de massa da fase líquida - experimento 6.

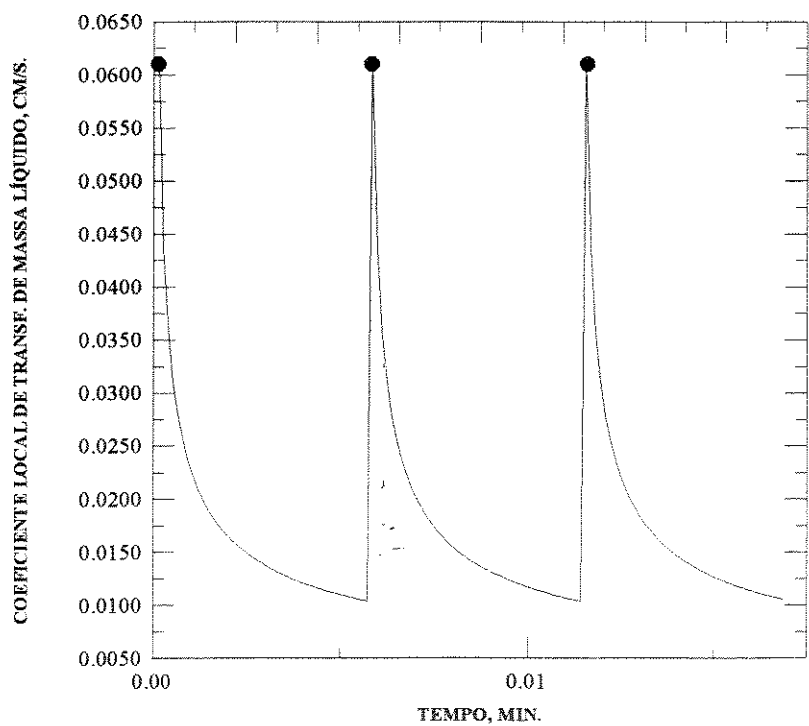


Figura VII-62 - Coeficiente local de transferência de massa da fase líquida - experimento 7.

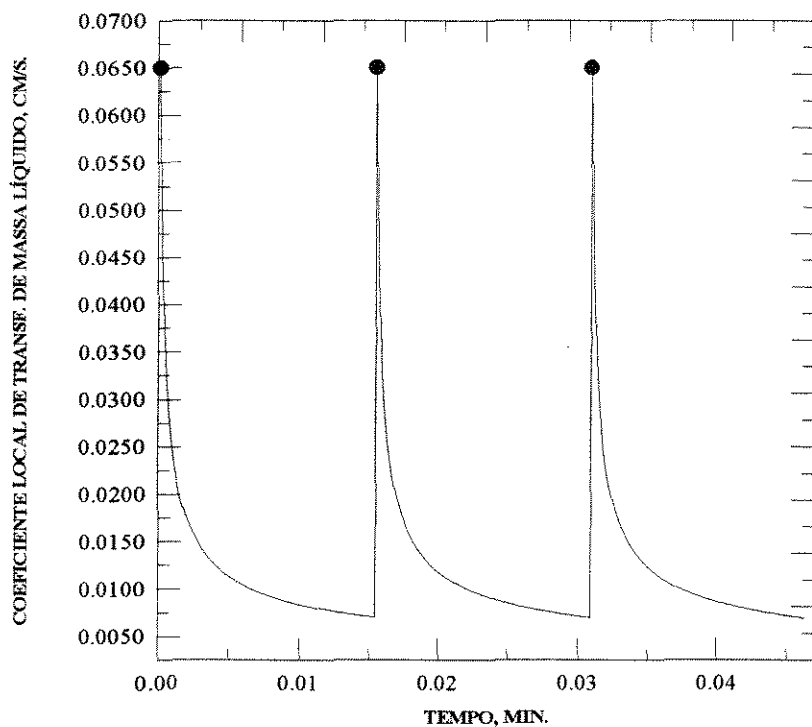


Figura VII-63 - Coeficiente local de transferência de massa da fase líquida - experimento 8.

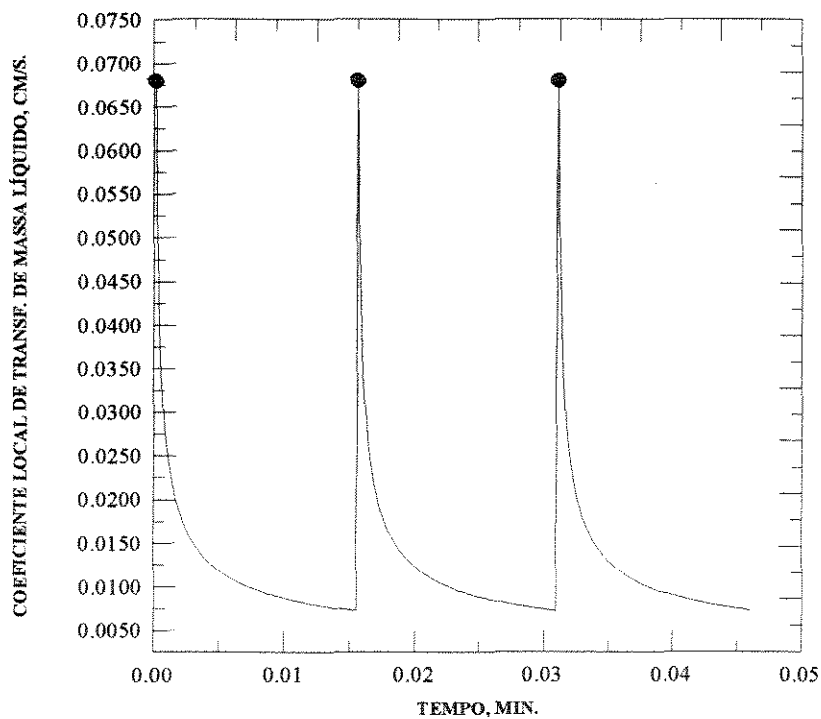


Figura VII-64 - Coeficiente local de transferência de massa da fase líquida - experimento 9.

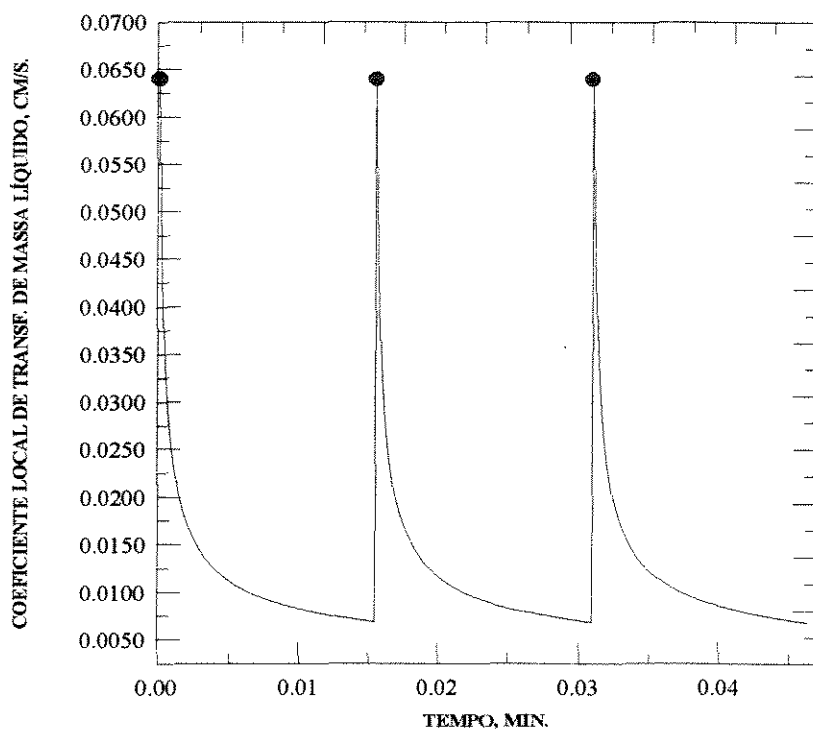


Figura VII-65 - Coeficiente local de transferência de massa da fase líquida - experimento 10.

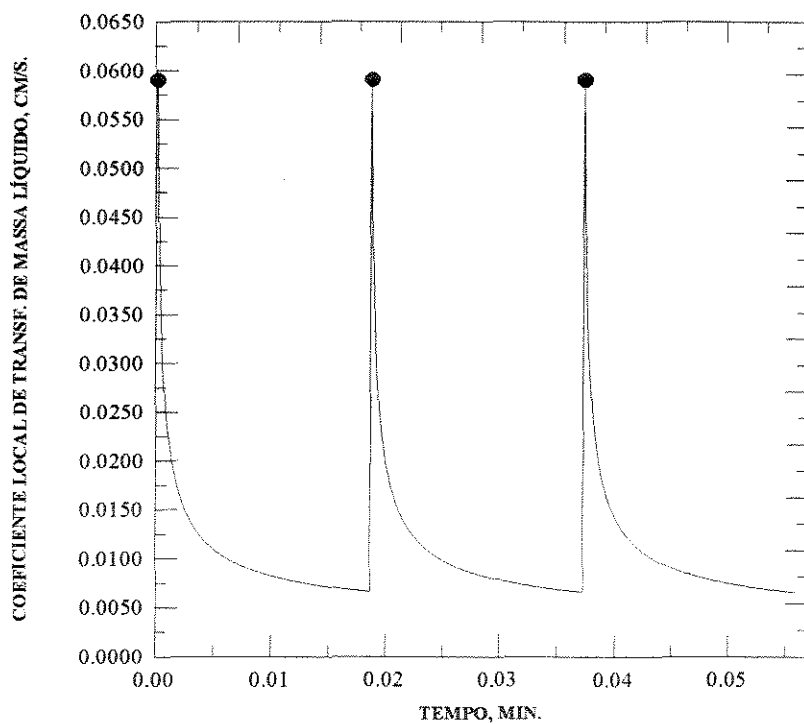


Figura VII-66 - Coeficiente local de transferência de massa da fase líquida - experimento 11.

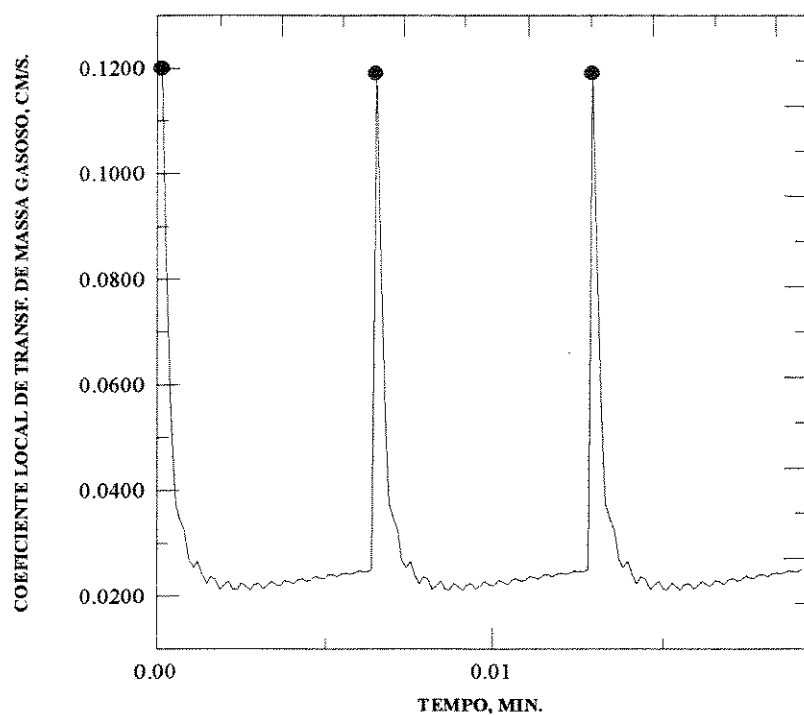


Figura VII-67 - Coeficiente local de transferência de massa da fase gasosa - experimento 1.

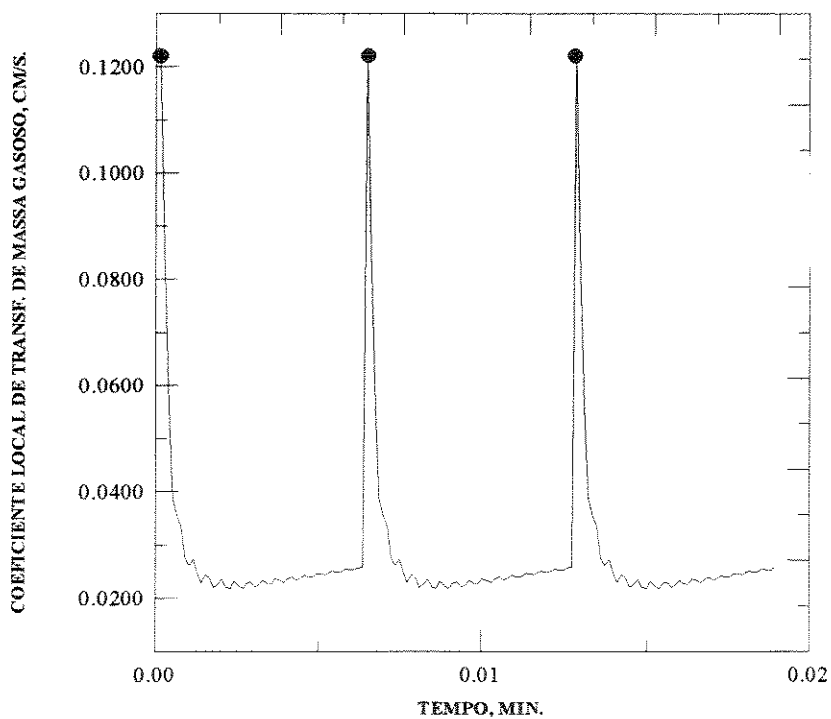


Figura VII-68 - Coeficiente local de transferência de massa da fase gasosa - experimento 2.

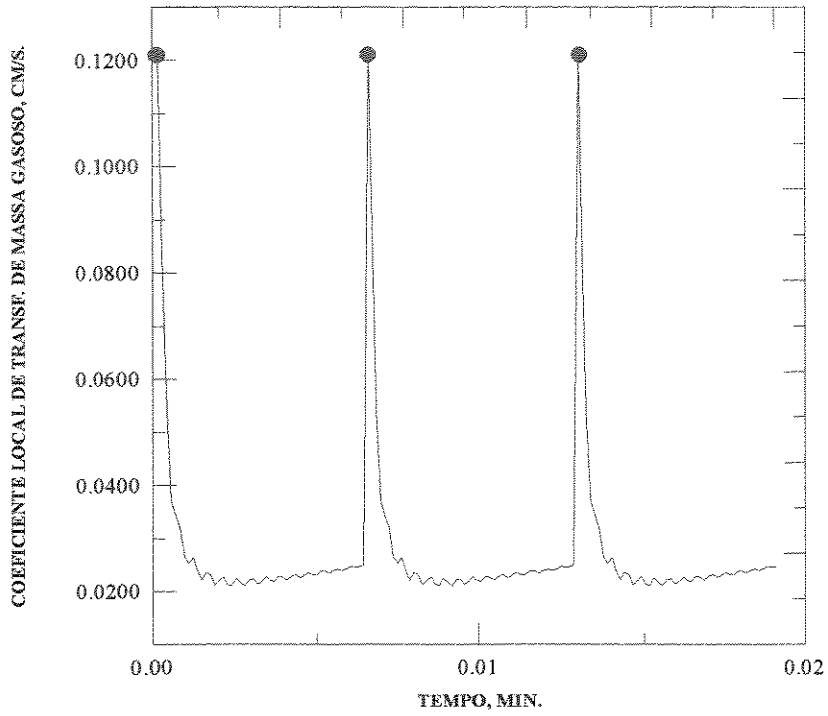


Figura VII-69 - Coeficiente local de transferência de massa da fase gasosa - experimento 3.

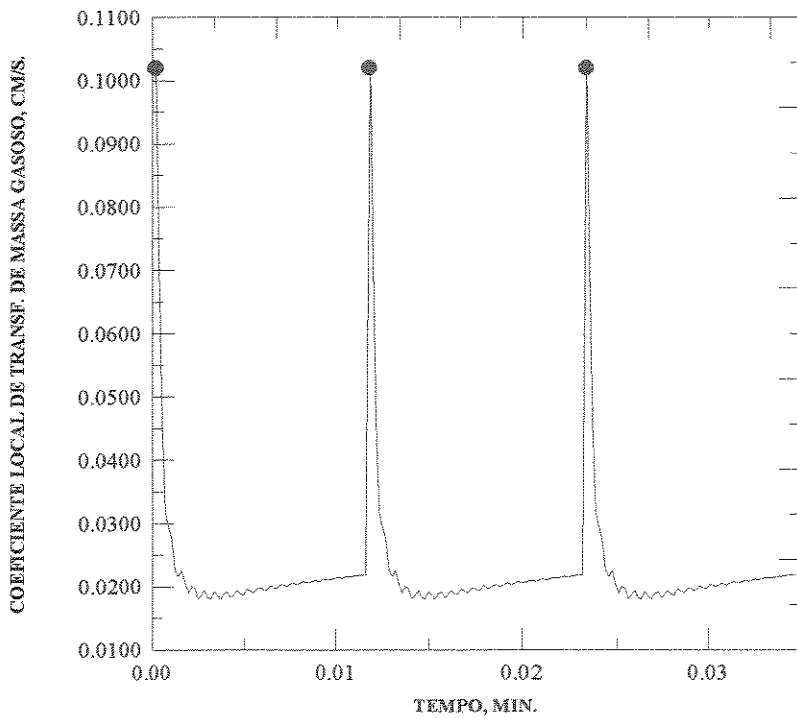


Figura VII-70 - Coeficiente local de transferência de massa da fase gasosa - experimento 4.

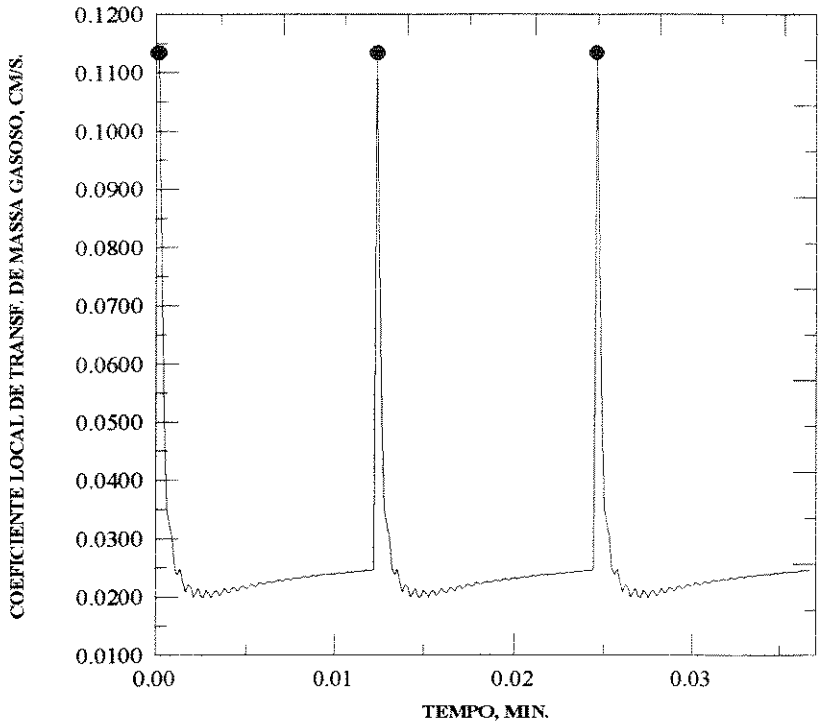


Figura VII-71 - Coeficiente local de transferência de massa da fase gasosa - experimento 5.

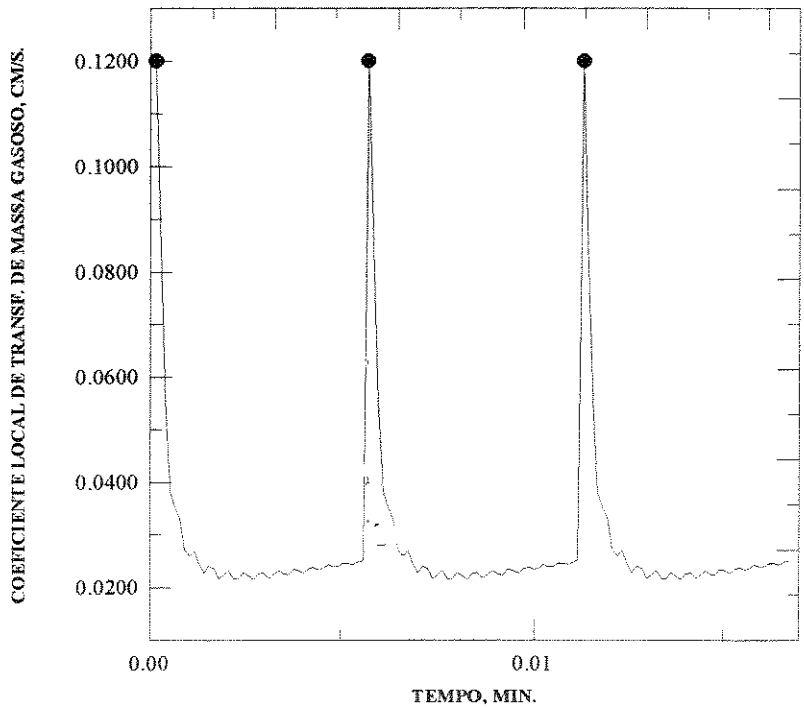


Figura VII-72 - Coeficiente local de transferência de massa da fase gasosa - experimento 6.

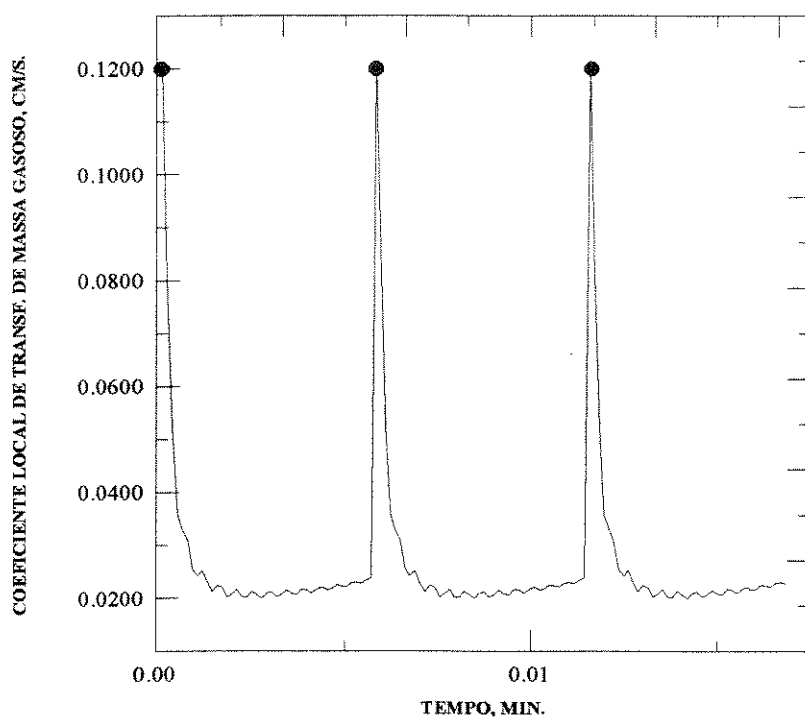


Figura VII-73 - Coeficiente local de transferência de massa da fase gasosa - experimento 7.

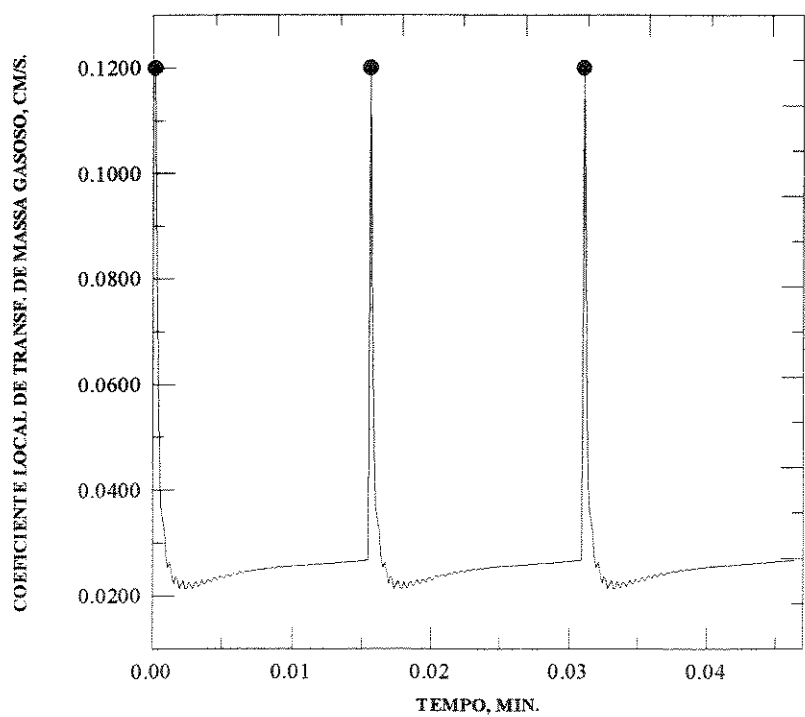


Figura VII-74 - Coeficiente local de transferência de massa da fase gasosa - experimento 8.



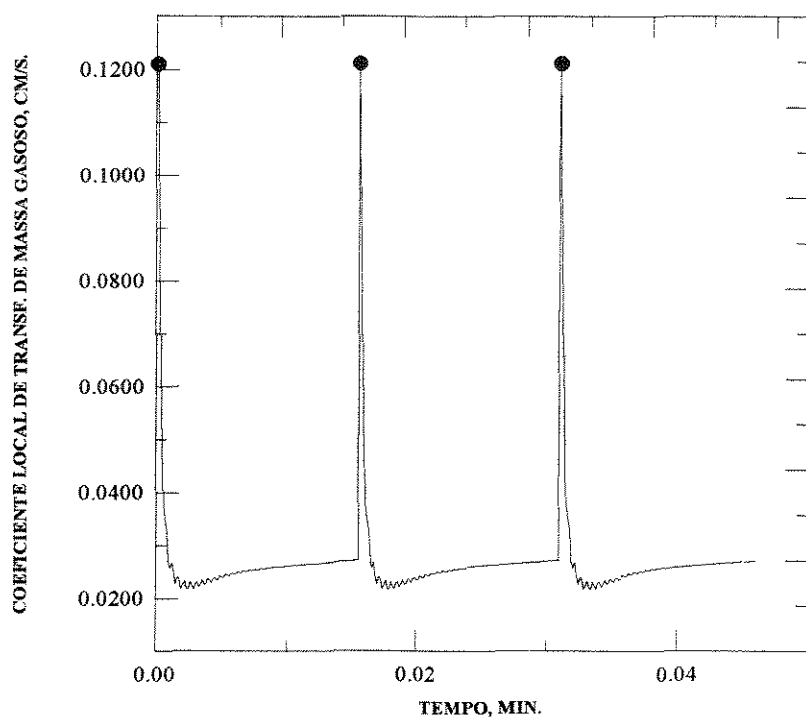


Figura VII-75 - Coeficiente local de transferência de massa da fase gasosa - experimento 9.

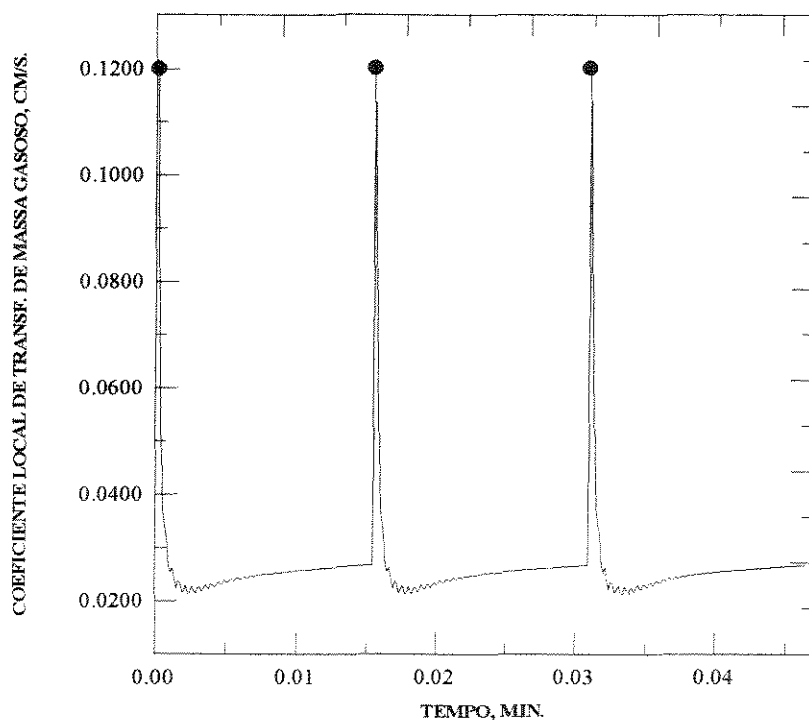


Figura VII-76 - Coeficiente local de transferência de massa da fase gasosa - experimento 10.

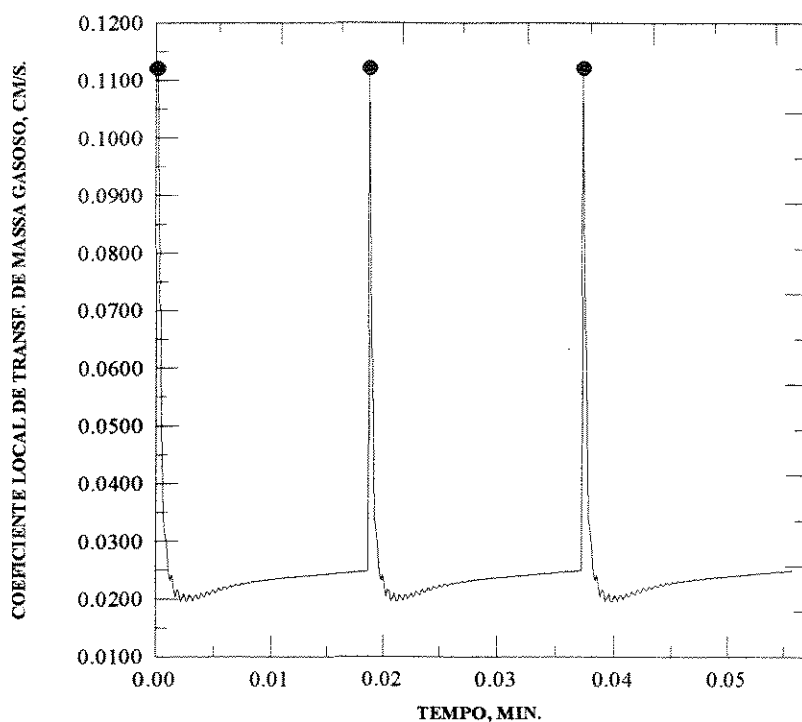


Figura VII-77 - Coeficiente local de transferência de massa da fase gasosa - experimento 11

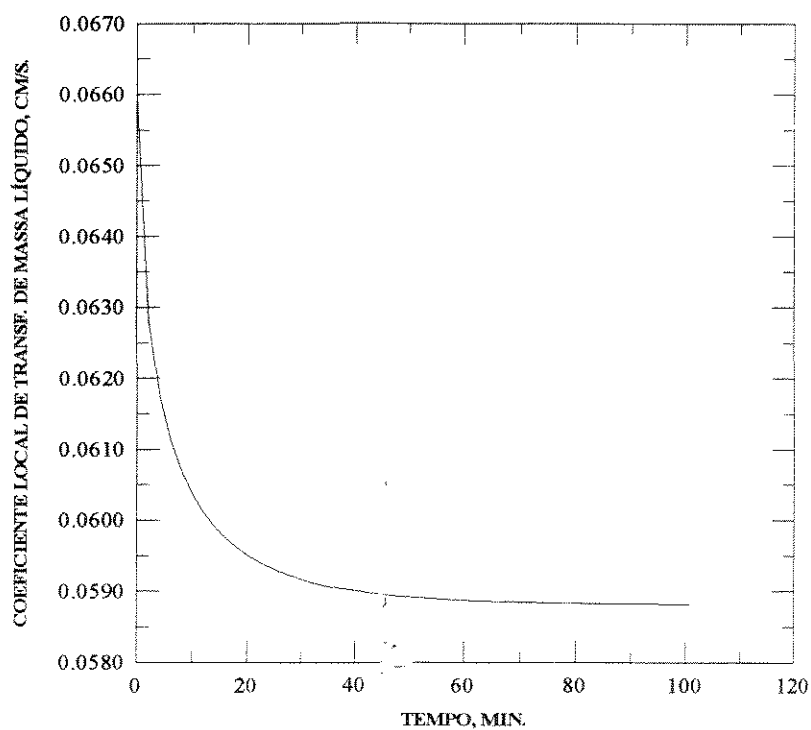


Figura VII-78 - Variação do coeficiente local de transferência de massa líquido com o tempo de borbulhamento - experimento 1.

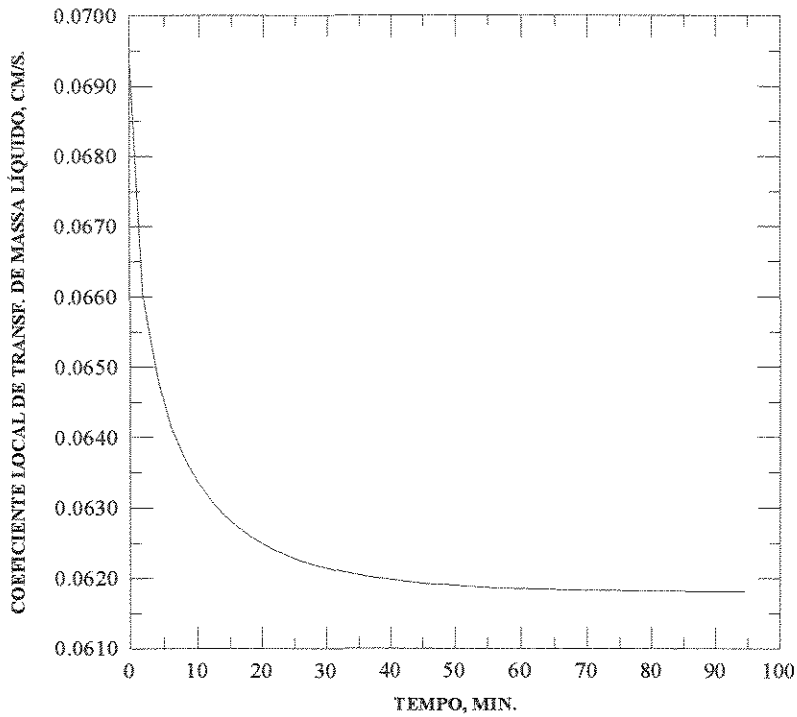


Figura VII-79 - Variação do coeficiente local de transferência de massa líquido com o tempo de borbulhamento - experimento 2.

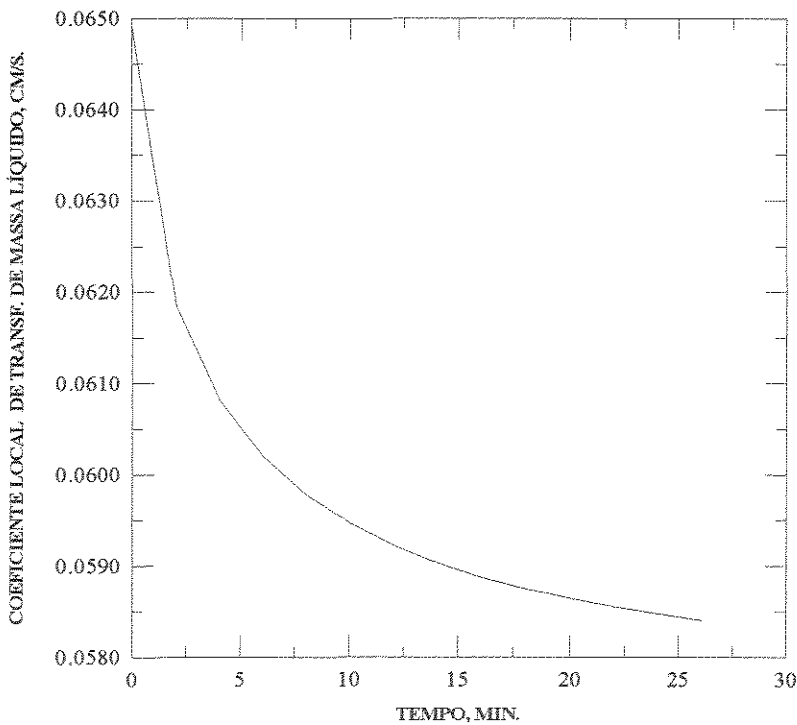


Figura VII-80 - Variação do coeficiente local de transferência de massa líquido com o tempo de borbulhamento - experimento 3.

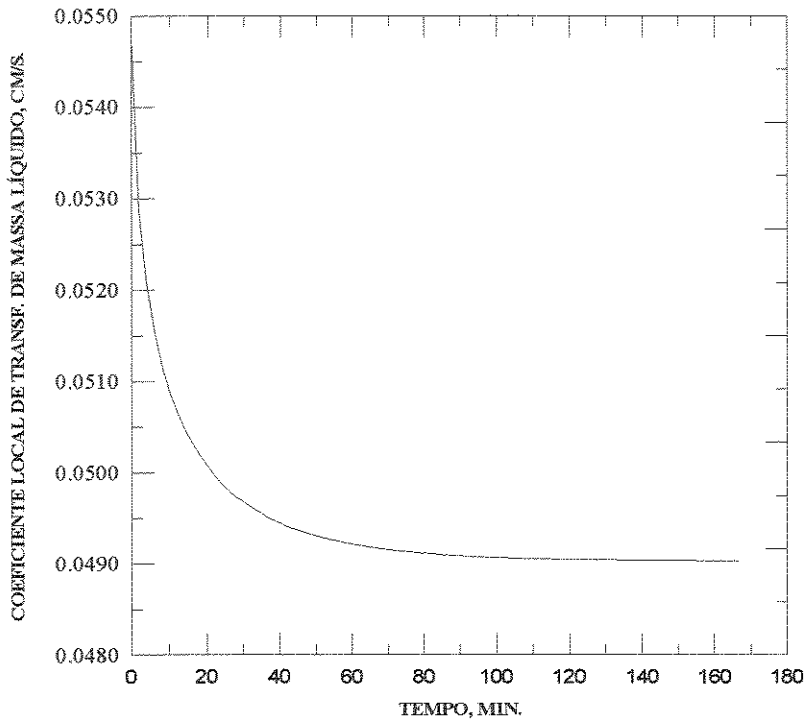


Figura VII-81 - Variação do coeficiente local de transferência de massa líquido com o tempo de borbulhamento - experimento 4.

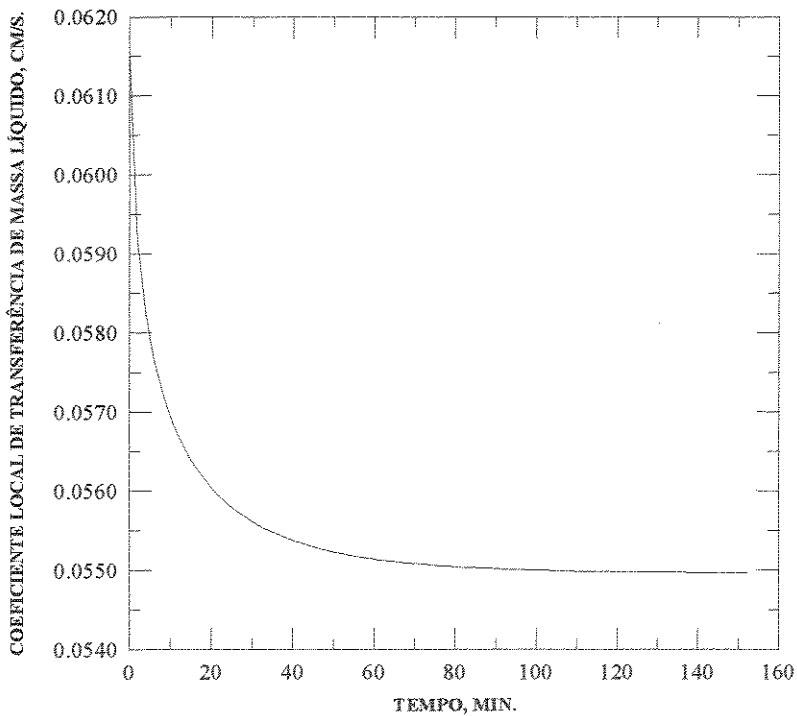


Figura VII-82 - Variação do coeficiente local de transferência de massa líquido com o tempo de borbulhamento - experimento 5.

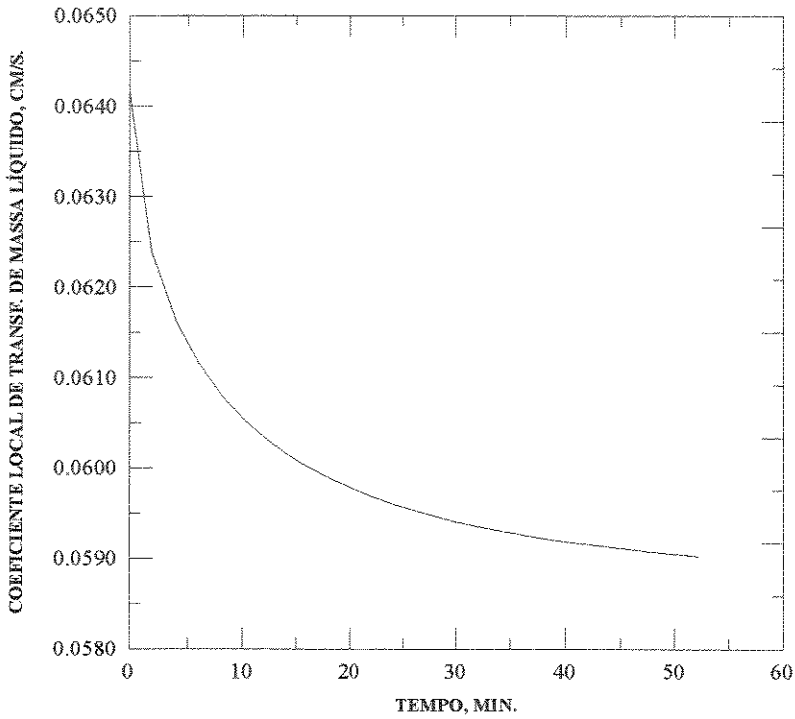


Figura VII-83 - Variação do coeficiente local de transferência de massa líquido com o tempo de borbulhamento - experimento 6.

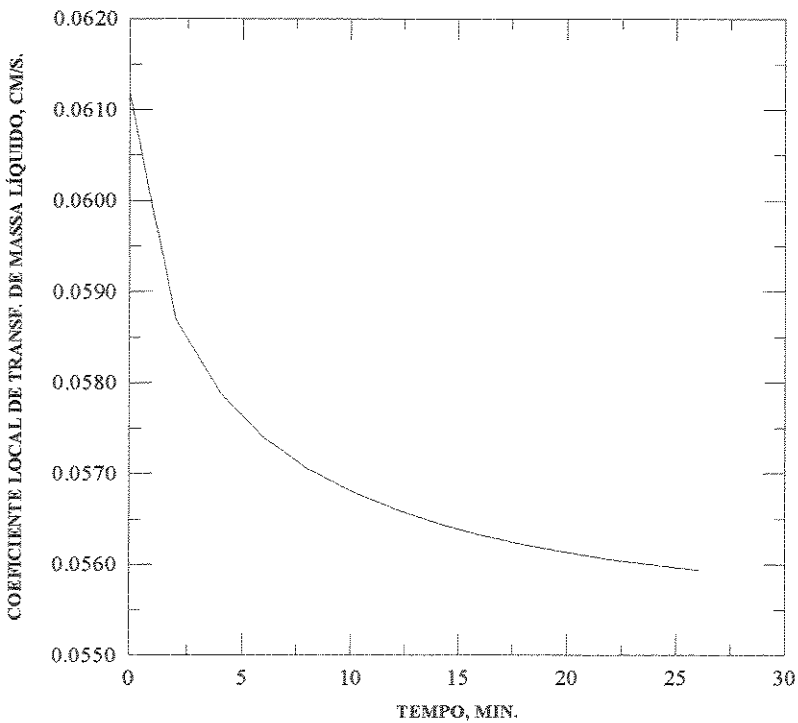


Figura VII-84 - Variação do coeficiente local de transferência de massa líquido com o tempo de borbulhamento - experimento 7.

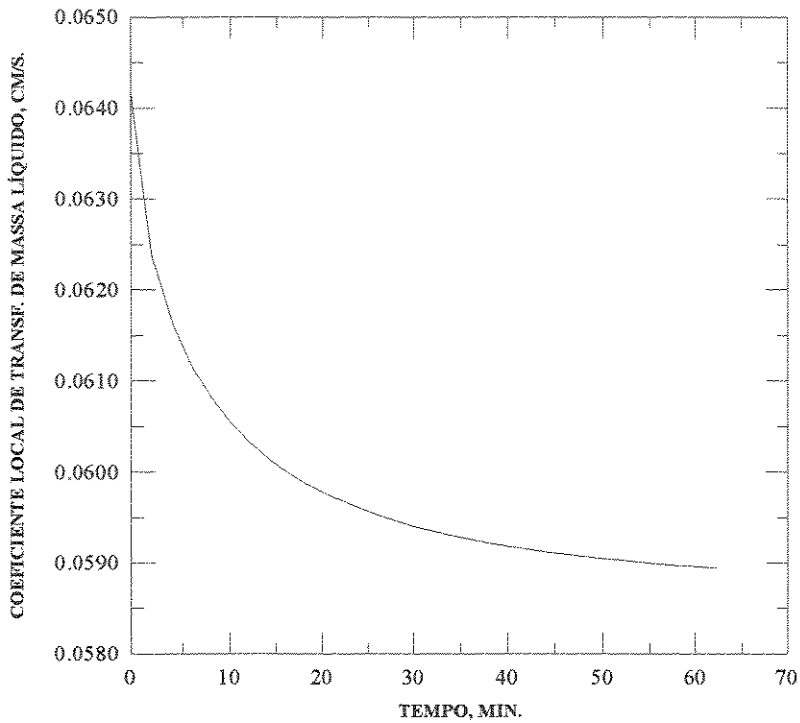


Figura VII-85 - Variação do coeficiente local de transferência de massa líquido com o tempo de borbulhamento - experimento 8.

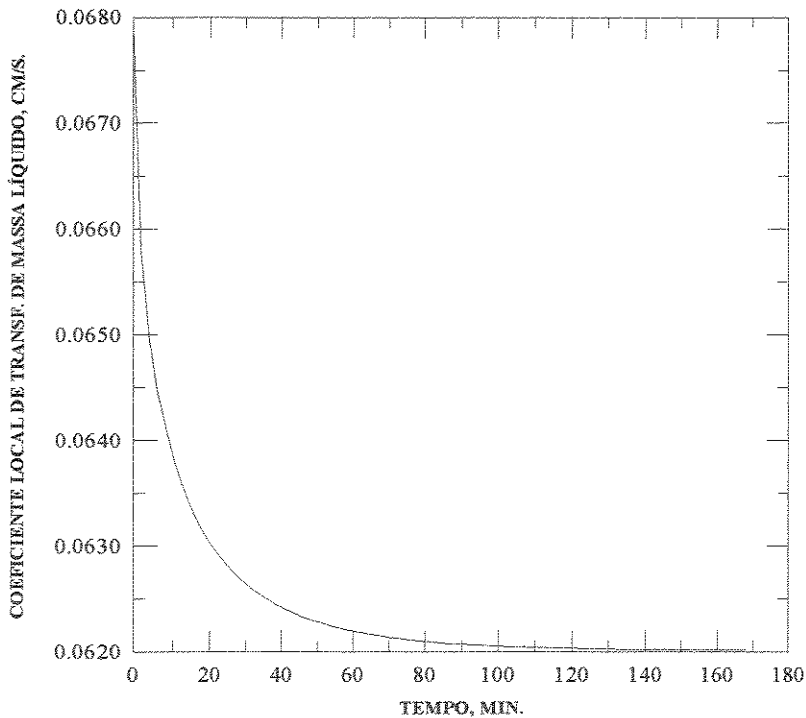


Figura VII-86 - Variação do coeficiente local de transferência de massa líquido com o tempo de borbulhamento - experimento 9.

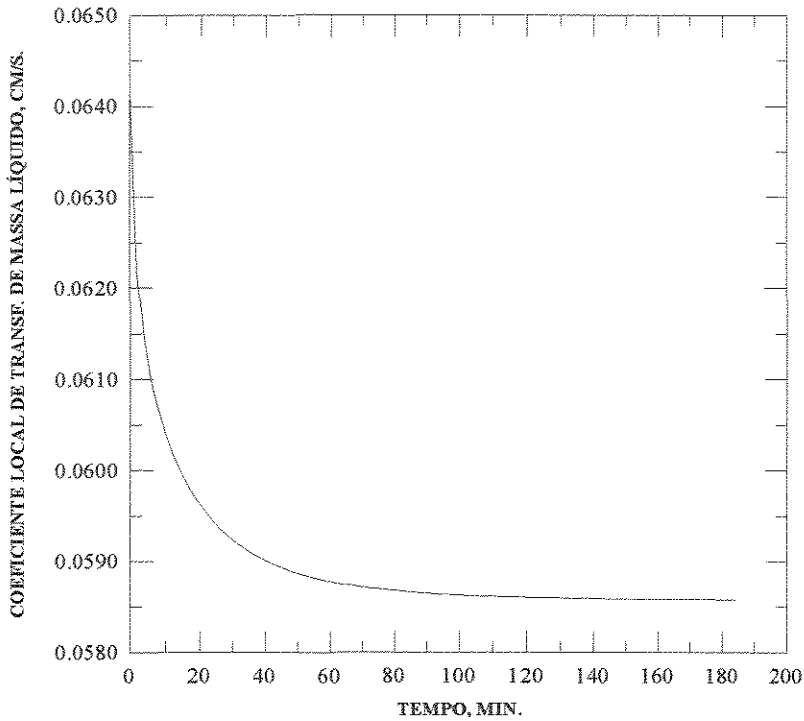


Figura VII-87 - Variação do coeficiente local de transferência de massa líquido com o tempo de borbulhamento - experimento 10.

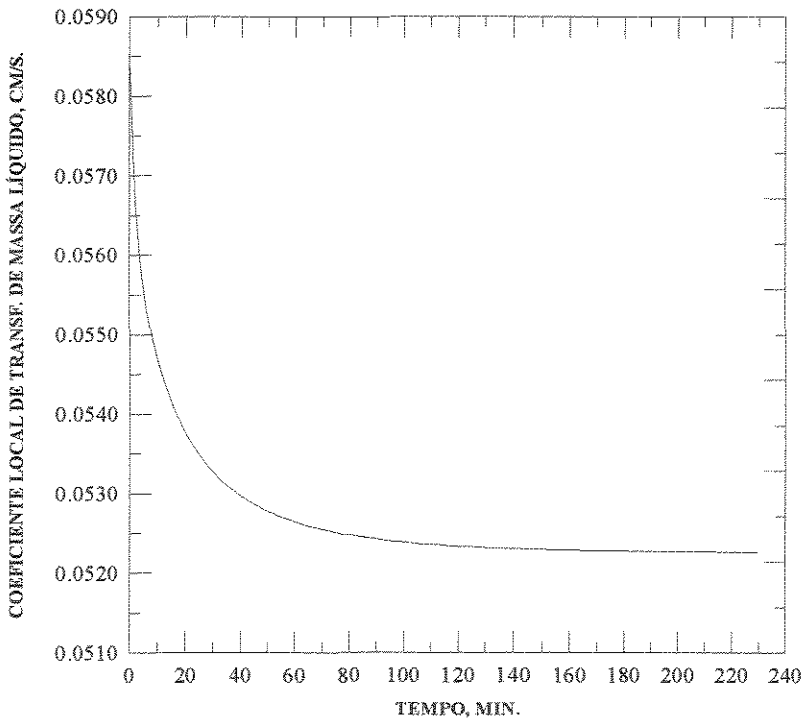


Figura VII-88 - Variação do coeficiente local de transferência de massa líquido com o tempo de borbulhamento - experimento 11.

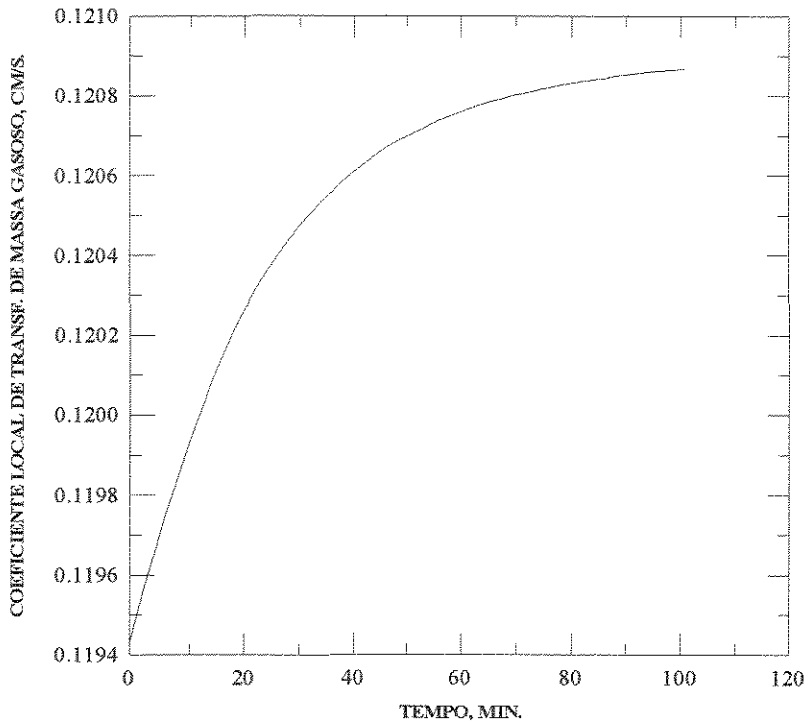


Figura VII-89 - Variação do coeficiente local de transferência de massa gasoso com o tempo de borbulhamento - experimento 1.

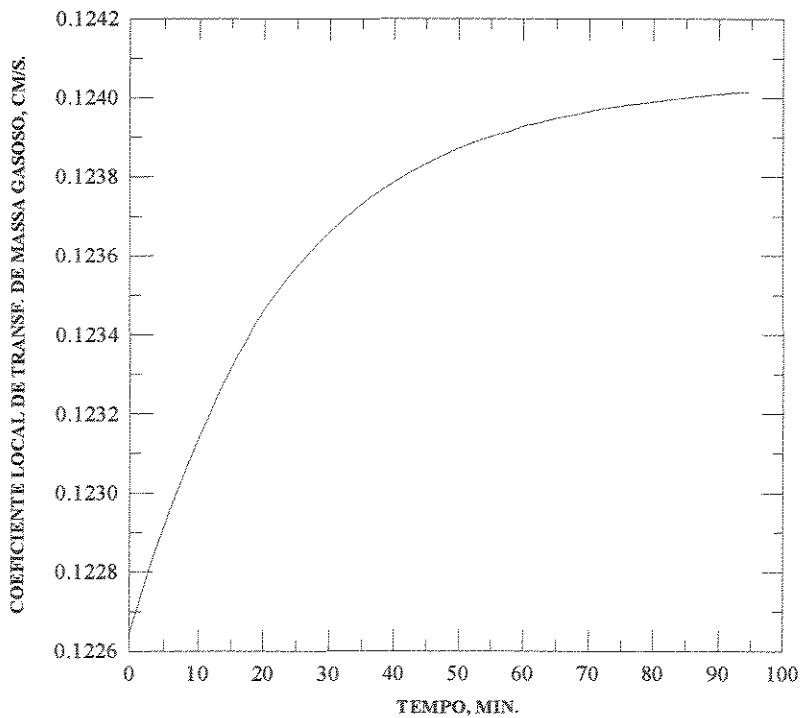


Figura VII-90 - Variação do coeficiente local de transferência de massa gasoso com o tempo de borbulhamento - experimento 2.



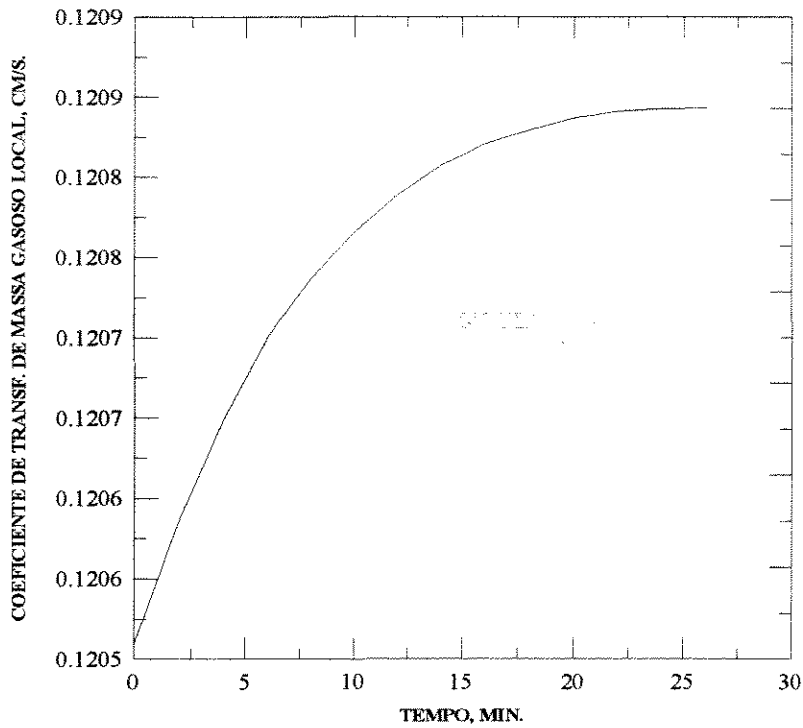


Figura VII-91 - Variação do coeficiente local de transferência de massa gasoso com o tempo de borbulhamento - experimento 3.

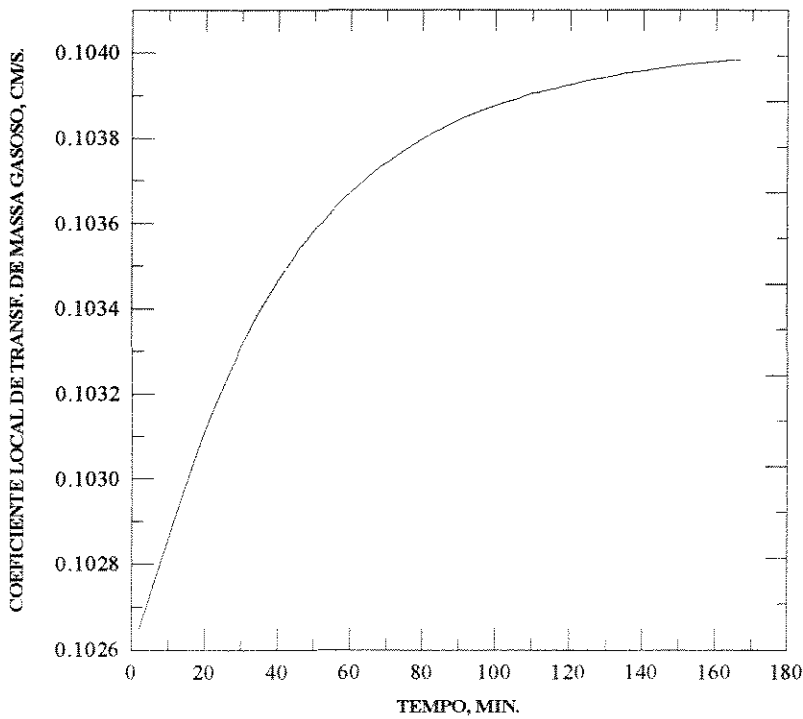


Figura VII-92 - Variação do coeficiente local de transferência de massa gasoso com o tempo de borbulhamento - experimento 4.

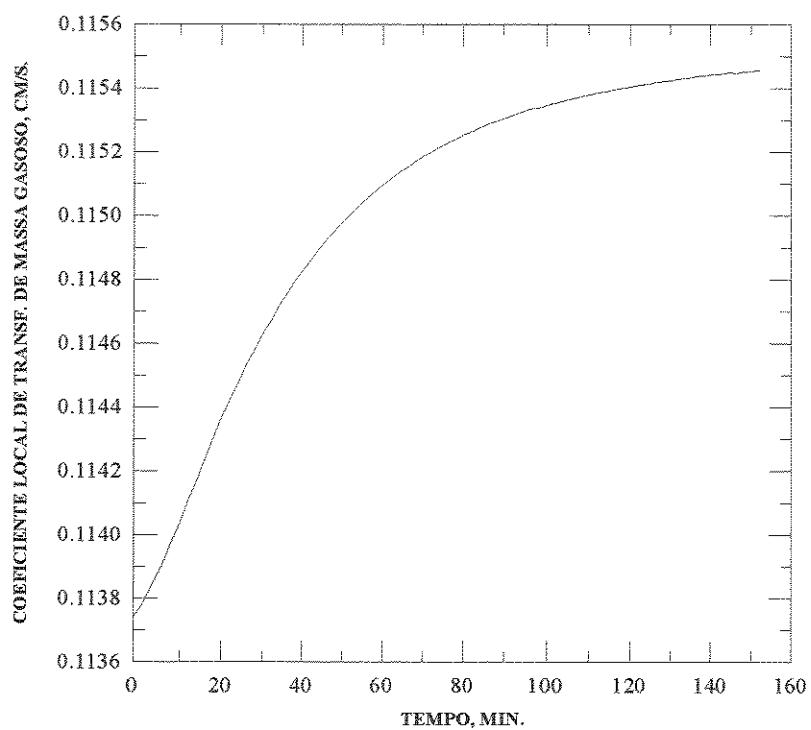


Figura VII-93 - Variação do coeficiente local de transferência de massa gasoso com o tempo de borbulhamento - experimento 5.

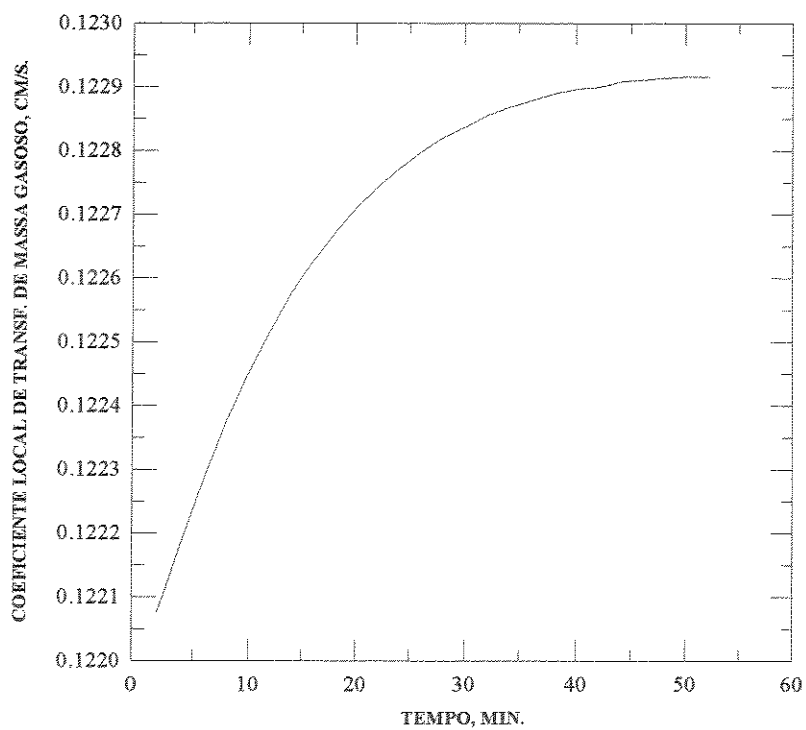


Figura VII-94 - Variação do coeficiente local de transferência de massa gasoso com o tempo de borbulhamento - experimento 6.

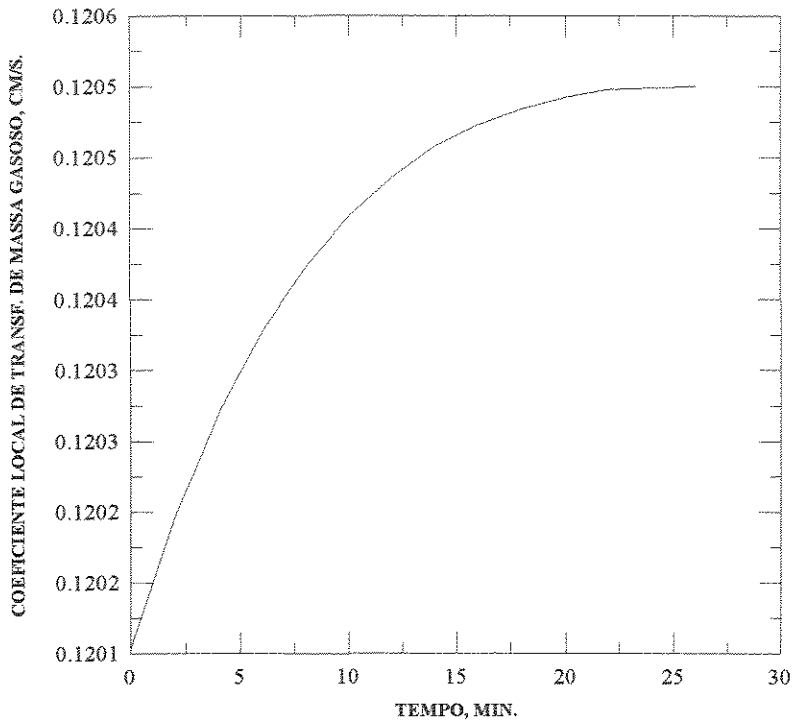


Figura VII-95 - Variação do coeficiente local de transferência de massa gasoso com o tempo de borbulhamento - experimento 7.

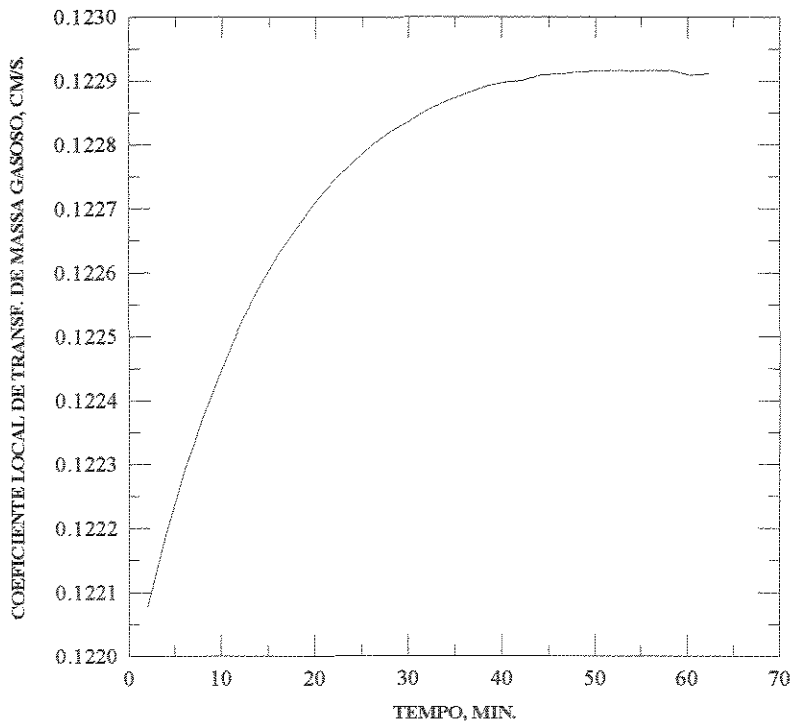


Figura VII-96 - Variação do coeficiente local de transferência de massa gasoso com o tempo de borbulhamento - experimento 8.

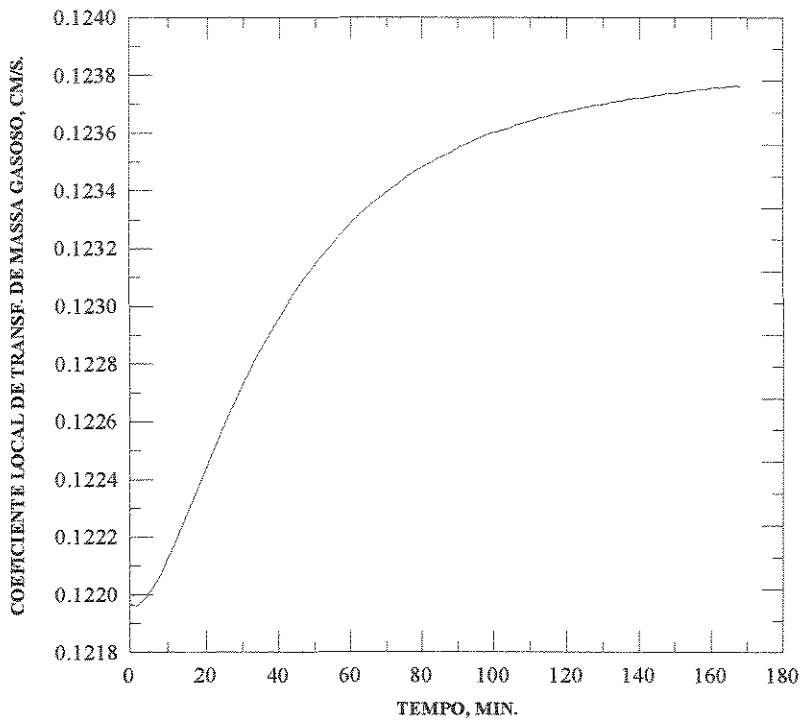


Figura VII-97 - Variação do coeficiente local de transferência de massa gasoso com o tempo de borbulhamento - experimento 9.

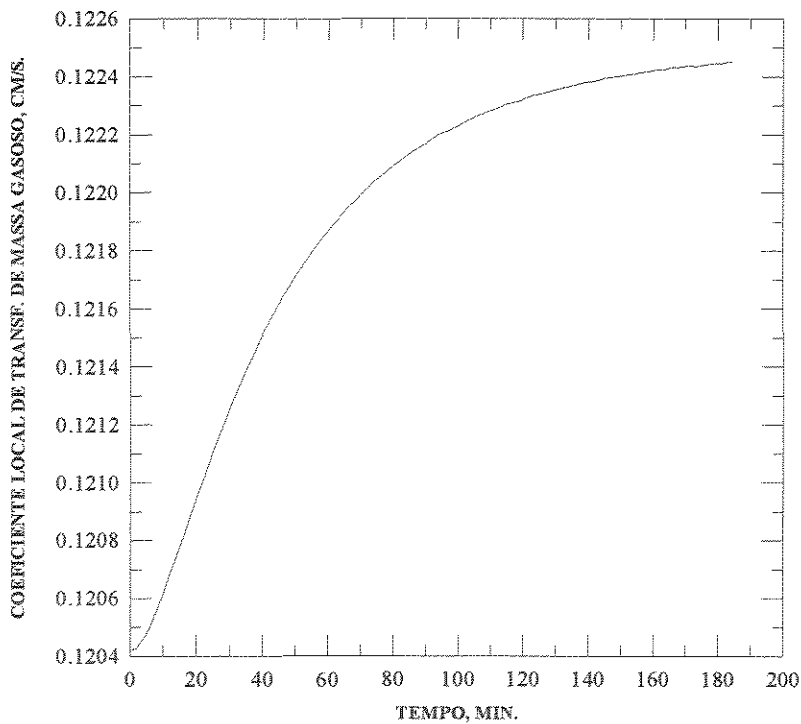


Figura VII-98 - Variação do coeficiente local de transferência de massa gasoso com o tempo de borbulhamento - experimento 10.

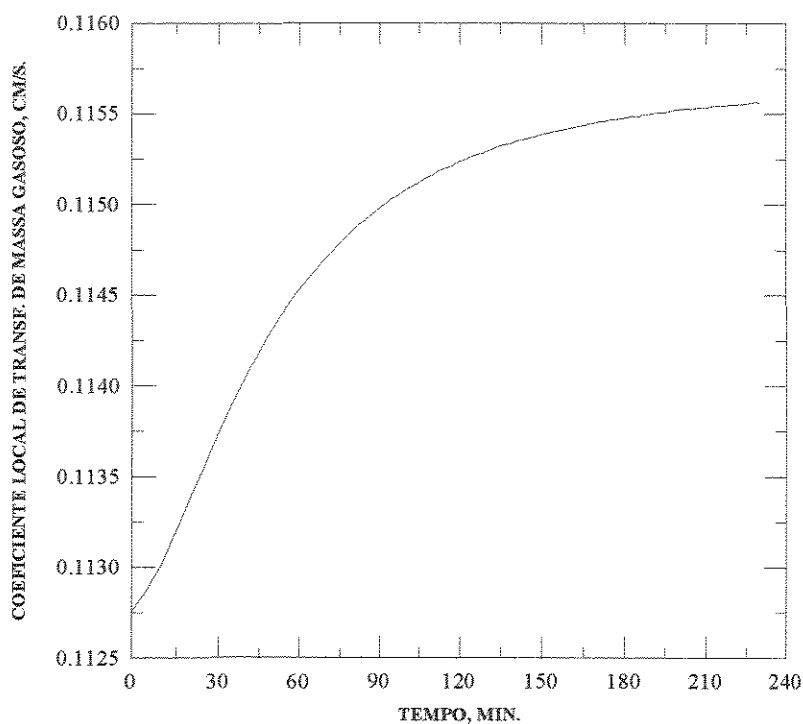


Figura VII-99 - Variação do coeficiente local de transferência de massa gasoso com o tempo de borbulhamento - experimento 11.

### VII-3 - RESULTADOS PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA NÃO-ISOTÉRMICA

Na sequência, tem-se os resultados para a transferência de massa não-isotérmica em que se estudou 14 sistemas físicos, os quais serão detalhados nos tópicos apresentados nos itens VII-3-1 a VII-3-4.

#### VII-3-1 - CONCENTRAÇÃO DO $\text{SO}_2$ TOTAL NA FASE LÍQUIDA

As medidas experimentais referentes à concentração do  $\text{SO}_2$  total na fase líquida serão comparadas com os resultados do modelo para os casos isotérmico e não-isotérmico, conforme as figuras VII-100 à VII-113. Considerou-se para o caso isotérmico, a condição em que o sistema físico se encontra a uma temperatura igual a temperatura inicial da fase líquida. O objetivo

consiste em avaliar os efeitos térmicos devido à volatilidade do reagente líquido e à transferência de calor entre as fases, sobre a taxa de absorção química.

A saturação da fase líquida com o  $\text{SO}_2$  é atingida mais rapidamente quando o sistema é submetido a um aquecimento do que quando trabalhado isotermicamente. À medida em que a temperatura da fase líquida aumenta, a diferença entre as curvas fica mais acentuada. A concentração de saturação do caso isotérmico é maior, indicando uma maior inclinação da curva. Portanto, podemos observar que a capacidade de absorção também é superior. A importância de se verificar esses resultados se deve ao fato de serem fundamentais para o projeto de reatores gás-líquido. Obtém-se taxas de transferência de massa maiores e conseqüentemente coeficientes maiores para o caso não-isotérmico, devido a concentração na fase líquida aumentar mais lentamente. A partir daí, um estudo pode ser desenvolvido para avaliar a vantagem econômica de um procedimento isotérmico, à temperatura ambiente, com uma maior capacidade de absorção do solvente, sobre um processo com aquecimento, onde teremos maiores taxas de absorção gasosa.

Os desvios entre as concentrações medidas experimentalmente e as obtidas com o modelo não-isotérmico, serão apresentados nas tabelas VII-13 a VII-26, calculados conforme a equação (204). A média aritmética dos desvios para cada sistema físico será apresentada em cada tabela. Através destes resultados, podemos concluir que o modelo teórico representa as condições reais eficientemente, pois o equacionamento envolvido representa as medidas das concentrações com desvios relativos aceitáveis para o bom desempenho do modelo. A consideração empregada, que a solubilidade do  $\text{SO}_2$  decresce com o aumento de temperatura, parece concordar com as evidências experimentais de uma forma satisfatória. No entanto, uma ressalva deve ser feita a respeito dos possíveis erros experimentais, quanto à precisão da amostragem e da análise química envolvida. Como para qualquer procedimento experimental, o critério para uma medida eficiente em transferência de massa é bastante sensível, por envolver várias etapas que dependem do empenho do analista e da precisão do método adotado. Dessa forma, esses fatores influenciam também no afastamento entre a curva teórica e os pontos experimentais.

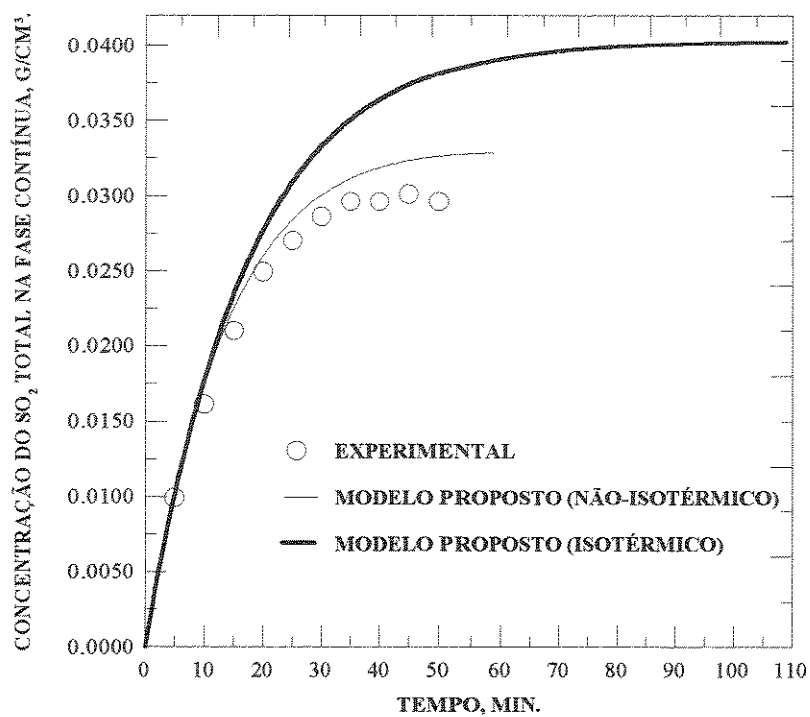


Figura VII-100 - Concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida do experimento não-isotérmico 1.

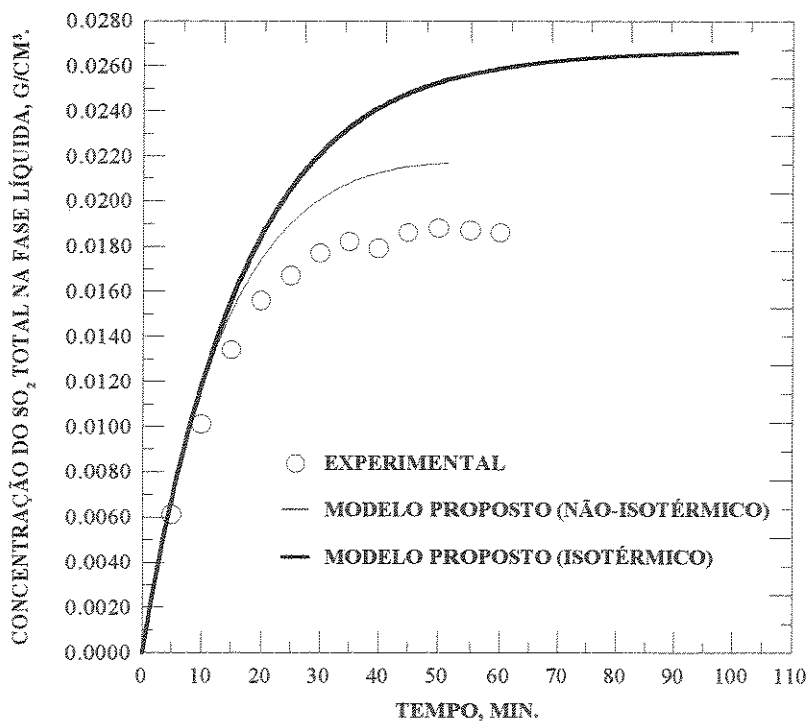


Figura VII-101 - Concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida do experimento não-isotérmico 2.

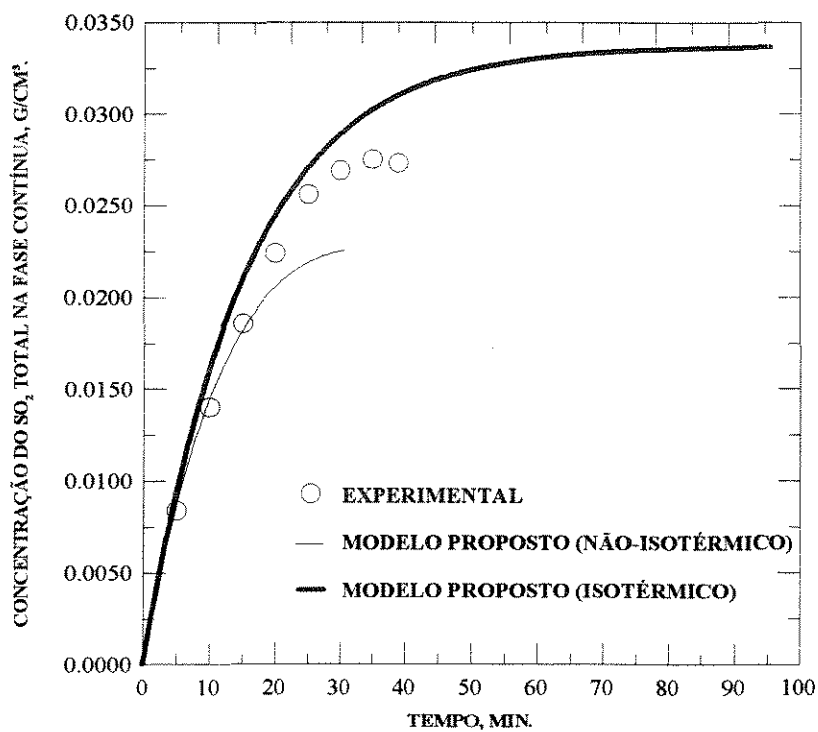


Figura VII-102 - Concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida do experimento não-isotérmico 3.

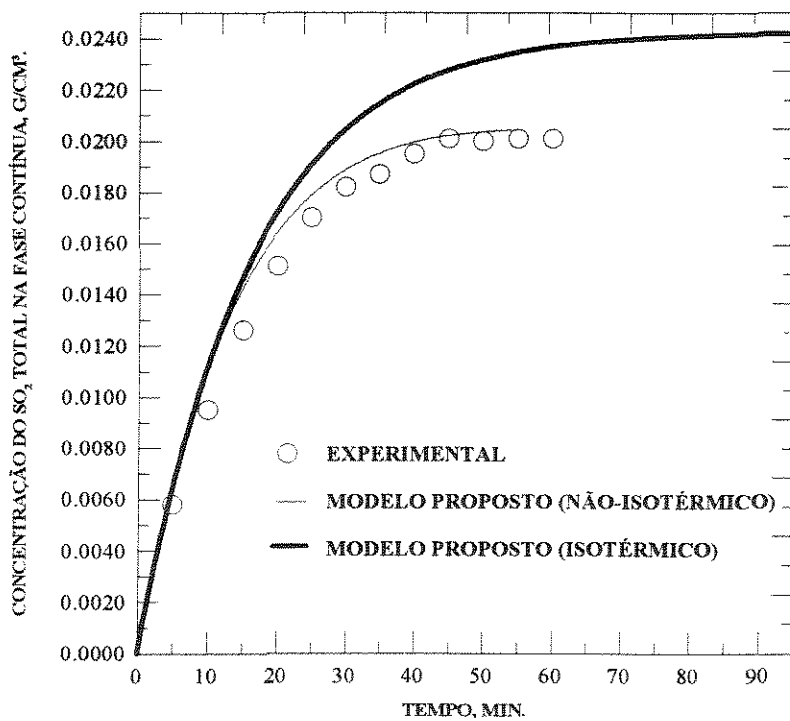


Figura VII-103 - Concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida do experimento não-isotérmico 4.



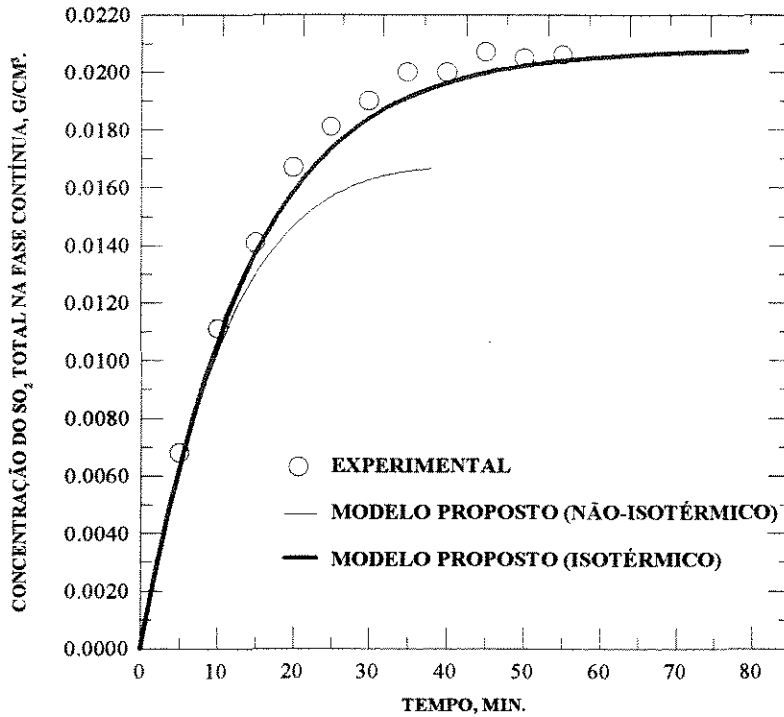


Figura VII-104 - Concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida do experimento não-isotérmico 5.

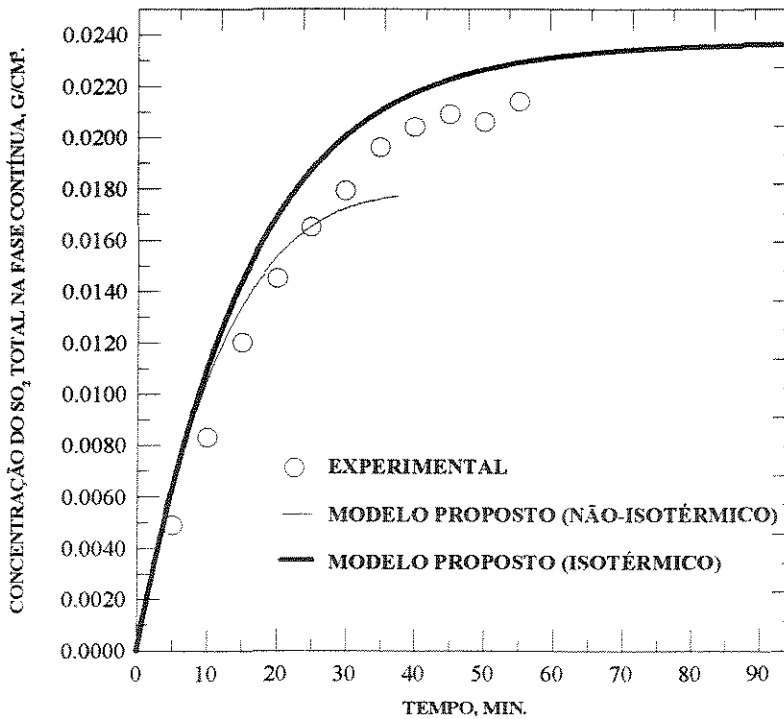


Figura VII-104 - Concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida do experimento não-isotérmico 5.

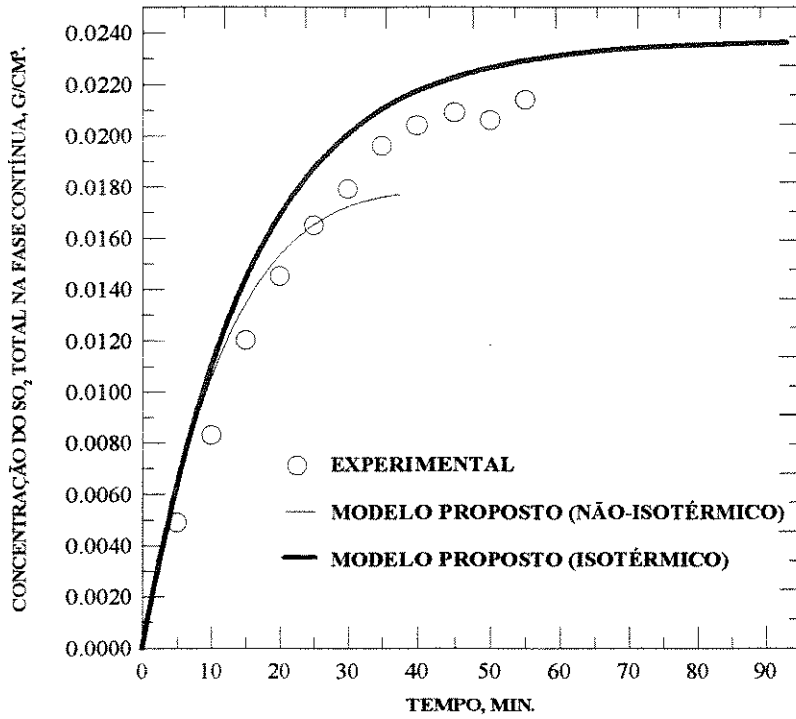


Figura VII-105 - Concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida do experimento não-isotérmico 6.

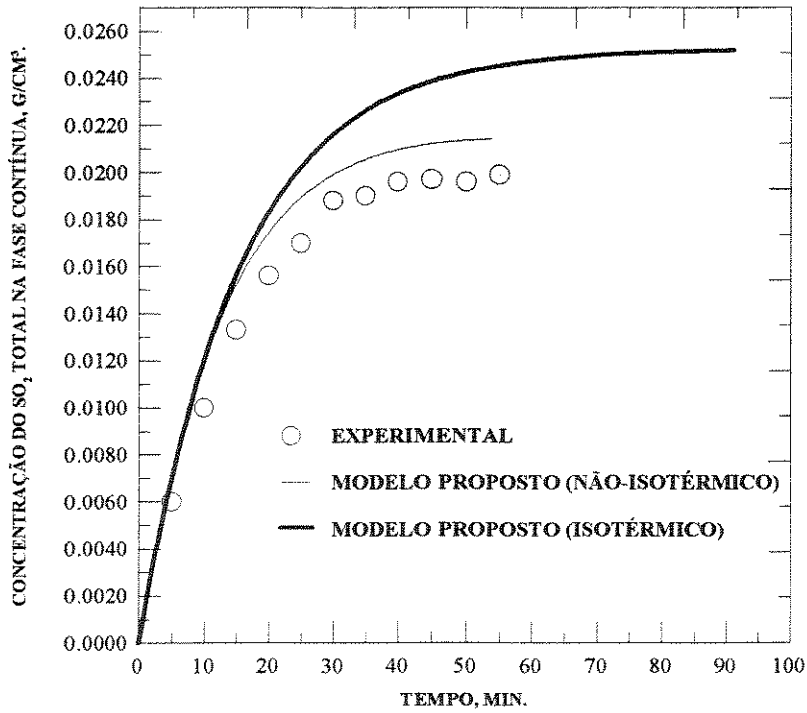


Figura VII-106 - Concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida do experimento não-isotérmico 7.

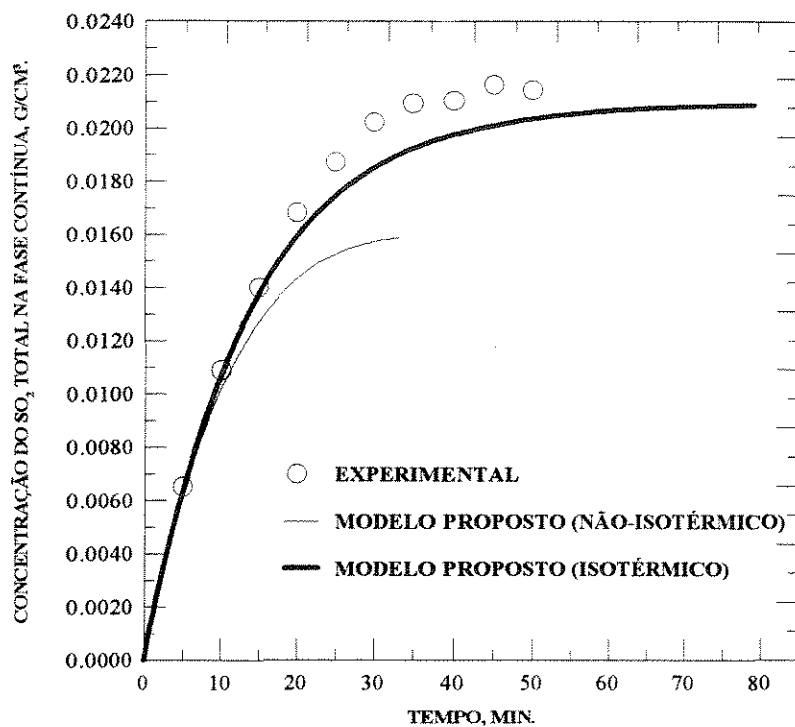


Figura VII-107 - Concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida do experimento não-isotérmico 8

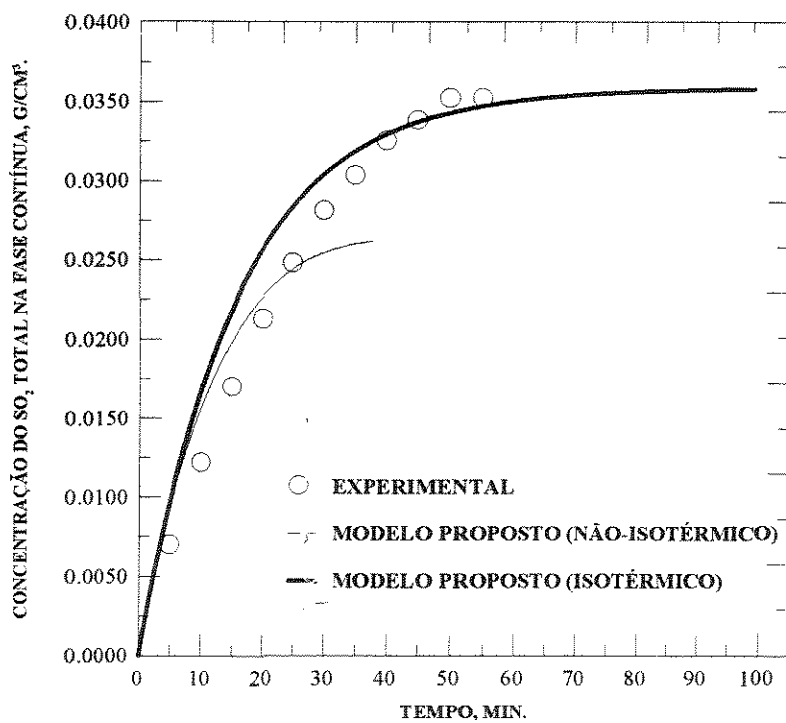


Figura VII-108 - Concentração do SO<sub>2</sub> total na fase líquida do experimento não-isotérmico 9.

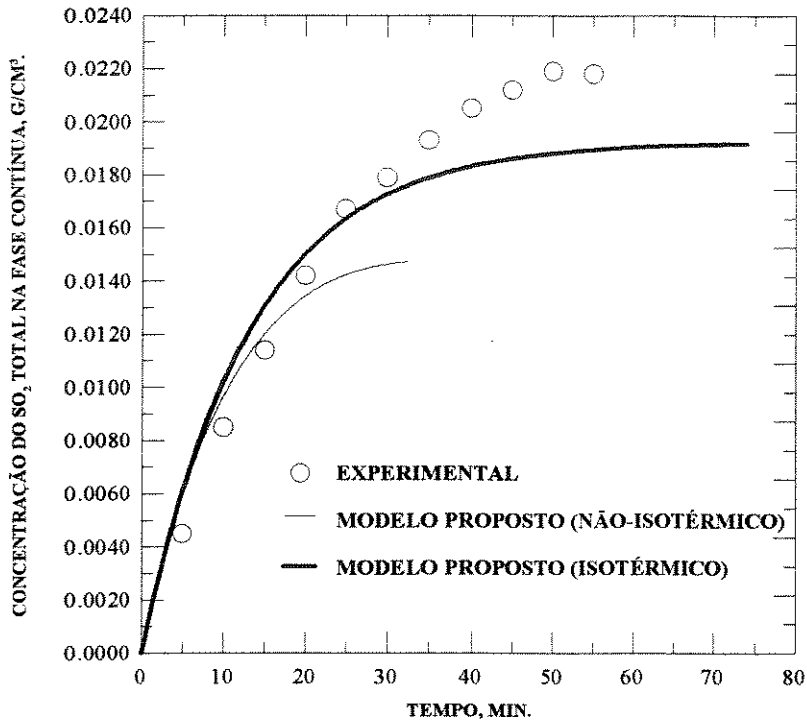


Figura VII-109 - Concentração do  $\text{SO}_2$  total na fase líquida do experimento não-isotérmico 10.

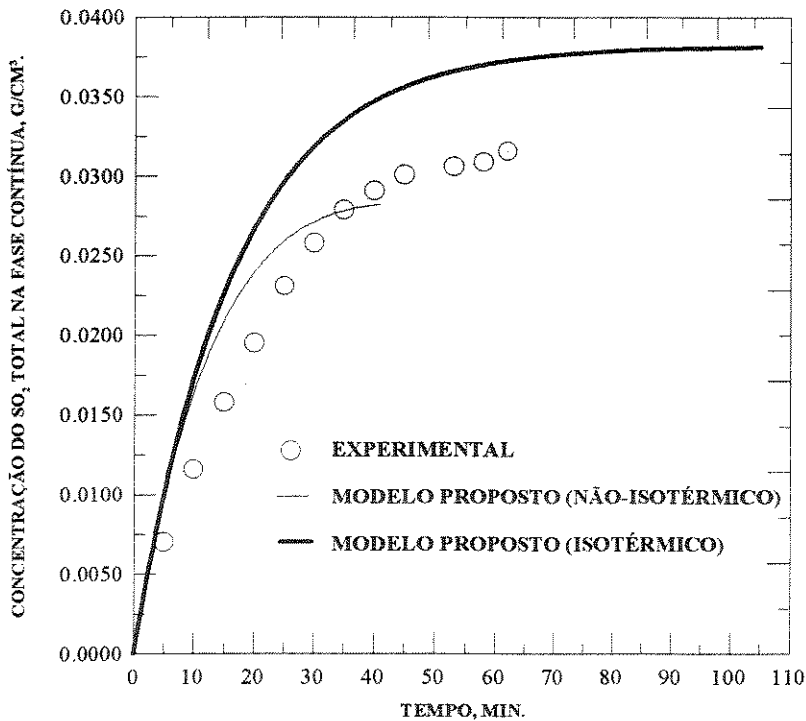


Figura VII-110 - Concentração do  $\text{SO}_2$  total na fase líquida do experimento não-isotérmico 11.

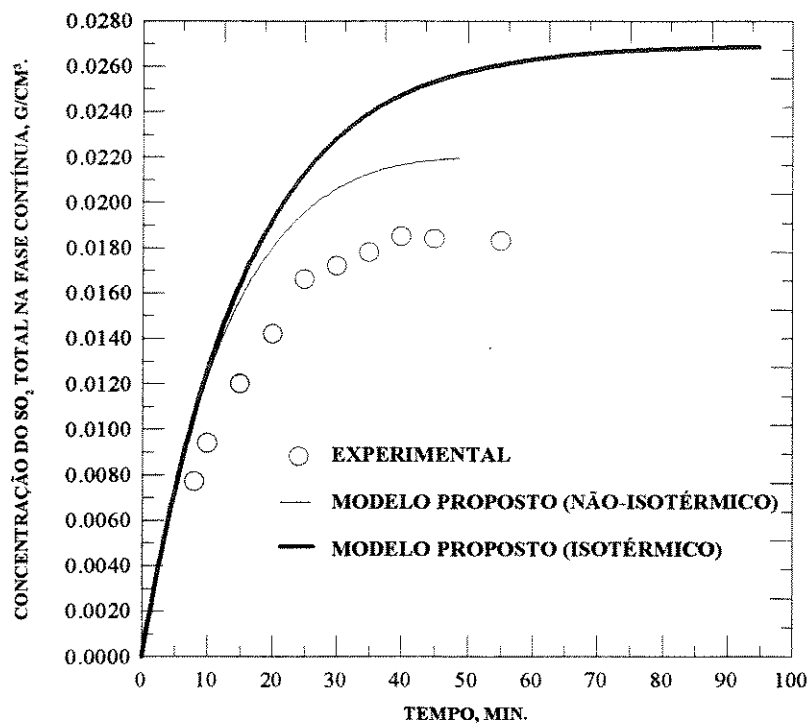


Figura VII-111 - Concentração do  $\text{SO}_2$  total na fase líquida do experimento não-isotérmico 12.

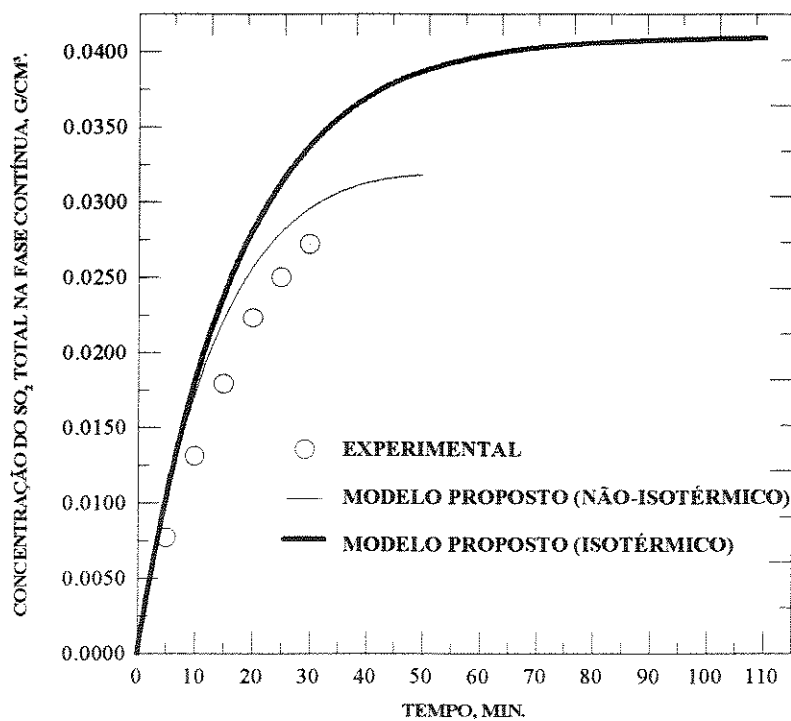


Figura VII-112 - Concentração do  $\text{SO}_2$  total na fase líquida do experimento não-isotérmico 13.

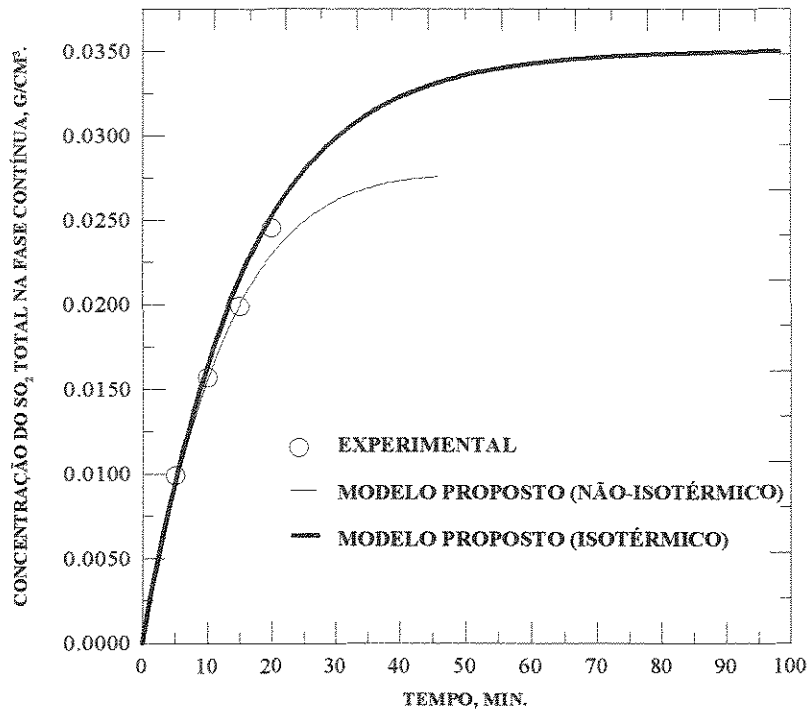


Figura VII-113 - Concentração do  $\text{SO}_2$  total na fase líquida do experimento não-isotérmico 14.

<b>EXPERIMENTO 1</b>			
tempo (min)	concentração na fase líquida experimental ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	concentração na fase líquida teórica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	% desvio relativo
5	0,0099	0,0104	5,05
10	0,0161	0,0175	8,7
15	0,0210	0,0226	7,62
20	0,0249	0,0260	4,42
25	0,0270	0,0284	5,19
30	0,0286	0,0301	5,24
35	0,0296	0,0312	5,41
40	0,0296	0,0319	7,77
45	0,0301	0,0323	7,31
50	0,0296	0,0326	10,14
% desvio médio relativo			6,68

Tabela VII-13 - Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 1.

**EXPERIMENTO 2**

tempo (min)	concentração na fase		% desvio relativo
	líquida experimental	líquida teórica	
	(g/cm <sup>3</sup> )	(g/cm <sup>3</sup> )	
5	0,0061	0,0069	13,11
10	0,0101	0,0117	15,84
15	0,0134	0,0151	12,69
20	0,0156	0,0174	11,54
25	0,0167	0,0190	13,77
30	0,0177	0,0201	13,56
35	0,0182	0,0208	14,29
40	0,0179	0,0213	18,99
45	0,0186	0,0215	15,59
50	0,0188	0,0217	15,43
% desvio médio relativo			14,48

Tabela VII-14 - Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 2.

**EXPERIMENTO 3**

tempo (min)	concentração na fase		% desvio relativo
	líquida experimental	líquida teórica	
	(g/cm <sup>3</sup> )	(g/cm <sup>3</sup> )	
5	0,0084	0,0088	4,76
10	0,0140	0,0145	3,57
15	0,0186	0,0183	-1,61
20	0,0224	0,0206	-8,04
25	0,0256	0,0219	-14,45
30	0,0269	0,0225	-16,36
% desvio médio relativo			8,13

Tabela VII-15 - Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 3.

<b>EXPERIMENTO 4</b>			
tempo (min)	concentração na fase		% desvio relativo
	líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	
5	0,0058	0,0066	13,79
10	0,0095	0,0112	17,89
15	0,0126	0,0143	13,49
20	0,0151	0,0164	8,61
25	0,0170	0,0179	5,29
30	0,0182	0,0189	3,85
35	0,0187	0,0195	4,28
40	0,0195	0,0200	2,56
45	0,0201	0,0202	0,50
50	0,0200	0,0204	2,00
% desvio médio relativo			7,23

Tabela VII-16 - Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 4.

<b>EXPERIMENTO 5</b>			
tempo (min)	concentração na fase		% desvio relativo
	líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	
5	0,0068	0,0063	-7,35
10	0,0111	0,0104	-6,31
15	0,0141	0,0130	-7,80
20	0,0167	0,0147	-11,98
25	0,0181	0,0157	-13,26
30	0,0190	0,0163	-14,21
35	0,0200	0,0166	-17,00
% desvio médio relativo			11,13

Tabela VII-17 - Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 5.



<b>EXPERIMENTO 6</b>			
tempo (min)	concentração na fase líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	concentração na fase líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% desvio relativo
5	0,0049	0,0063	28,57
10	0,0083	0,0106	27,71
15	0,0120	0,0135	12,50
20	0,0145	0,0153	5,52
25	0,0165	0,0165	0,00
30	0,0179	0,0172	-3,91
35	0,0196	0,0176	-10,20
% desvio médio relativo			12,63

Tabela VII-18 - Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 6.

<b>EXPERIMENTO 7</b>			
tempo (min)	concentração na fase líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	concentração na fase líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% desvio relativo
5	0,0060	0,0072	20,00
10	0,0100	0,0120	20,00
15	0,0133	0,0152	14,29
20	0,0156	0,0175	12,18
25	0,0170	0,0189	11,18
30	0,0188	0,0199	5,85
35	0,0190	0,0210	10,53
40	0,0196	0,0210	7,14
45	0,0197	0,0212	7,61
50	0,0196	0,0214	9,18
% desvio médio relativo			11,80

Tabela VII-19 - Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 7.

<b>EXPERIMENTO 8</b>			
tempo (min)	concentração na fase		% desvio relativo
	líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	
5	0,0065	0,0062	-4,62
10	0,0109	0,0102	-6,42
15	0,0140	0,0128	-8,57
20	0,0168	0,0143	-14,88
25	0,0187	0,0152	-18,72
30	0,0202	0,0157	-22,28
% desvio médio relativo			12,58

Tabela VII-20 - Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 8.

<b>EXPERIMENTO 9</b>			
tempo (min)	concentração na fase		% desvio relativo
	líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	
5	0,0070	0,0094	34,29
10	0,0122	0,0157	28,69
15	0,0170	0,0199	17,06
20	0,0213	0,0227	6,57
25	0,0248	0,0244	-1,61
30	0,0281	0,0254	-9,61
35	0,0303	0,0260	-14,19
% desvio médio relativo			16,00

Tabela VII-21 - Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 9.

<b>EXPERIMENTO 10</b>			
tempo (min)	concentração na fase líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	concentração na fase líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% desvio relativo
5	0,0045	0,0060	33,33
10	0,0085	0,0097	14,12
15	0,0114	0,0120	5,26
20	0,0142	0,0134	-5,63
25	0,0167	0,0142	-14,97
30	0,0179	0,0146	-18,44
% desvio médio relativo			15,29

Tabela VII-22 -Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 10.

<b>EXPERIMENTO 11</b>			
tempo (min)	concentração na fase líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	concentração na fase líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% desvio relativo
5	0,0070	0,0097	38,57
10	0,0116	0,0164	41,38
15	0,0158	0,0209	32,28
20	0,0195	0,0240	23,08
25	0,0231	0,0259	12,12
30	0,0258	0,0272	5,43
35	0,0279	0,0278	-0,36
40	0,0291	0,0282	-3,09
% desvio médio relativo			19,54

Tabela VII-23- Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 11.

**EXPERIMENTO 12**

tempo (min)	concentração na fase		% desvio relativo
	líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	
8	0,0077	0,0106	37,66
10	0,0094	0,0123	30,85
15	0,0120	0,0157	30,83
20	0,0142	0,0180	26,76
25	0,0166	0,0196	18,07
30	0,0172	0,0206	19,77
35	0,0178	0,0213	19,66
40	0,0185	0,0217	17,30
45	0,0184	0,0219	19,02
% desvio médio relativo			24,44

Tabela VII-24- Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 12.

**EXPERIMENTO 13**

tempo (min)	concentração na fase		% desvio relativo
	líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	
5	0,0077	0,0102	32,47
10	0,0131	0,0173	32,06
15	0,0179	0,0222	24,02
20	0,0223	0,0257	15,25
25	0,0250	0,0280	12,00
30	0,0272	0,0296	8,82
% desvio médio relativo			20,77

Tabela VII-25- Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 13.

EXPERIMENTO 14			
tempo (min)	concentração na fase líquida experimental (g/cm <sup>3</sup> )	concentração na fase líquida teórica (g/cm <sup>3</sup> )	% desvio relativo
5	0,0099	0,0093	-6,06
10	0,0157	0,0157	0,00
15	0,0199	0,0200	0,50
20	0,0245	0,0229	-6,53
% desvio médio relativo			3,27

Tabela VII-26- Desvios relativos entre as concentrações experimental e teórica - experimento 14.

#### VII-3-2 - TEMPERATURA NA FASE LÍQUIDA

É feita uma comparação entre os resultados teóricos e experimentais da temperatura da fase líquida variando com o tempo de borbulhamento. As figuras VII-114 a VII-127 apresentam os gráficos comparativos correspondentes aos 14 experimentos realizados. As tabelas VII-27 a VII-40 contém os valores das temperaturas experimentais e teóricas com os desvios relativos entre elas.

Os desvios médios relativos dos casos estudados foram bastante satisfatórios, concluindo-se que o modelo matemático representa adequadamente o fenômeno de transferência de calor. O balanço energético apresentado, com as considerações dos fluxos de calor convectivos, de calor de solução, de calor reação e de calor da vaporização do solvente, contribui efetivamente para um bom desempenho do modelo.

No experimento 14 foi analisado um menor número de pontos experimentais devido ao abastecimento de gás ter sido insuficiente. No experimento 10, houve uma lacuna nos pontos experimentais intermediários pois houve problemas no posicionamento dos termopares no interior da célula e as leituras das temperaturas foram incoerentes.

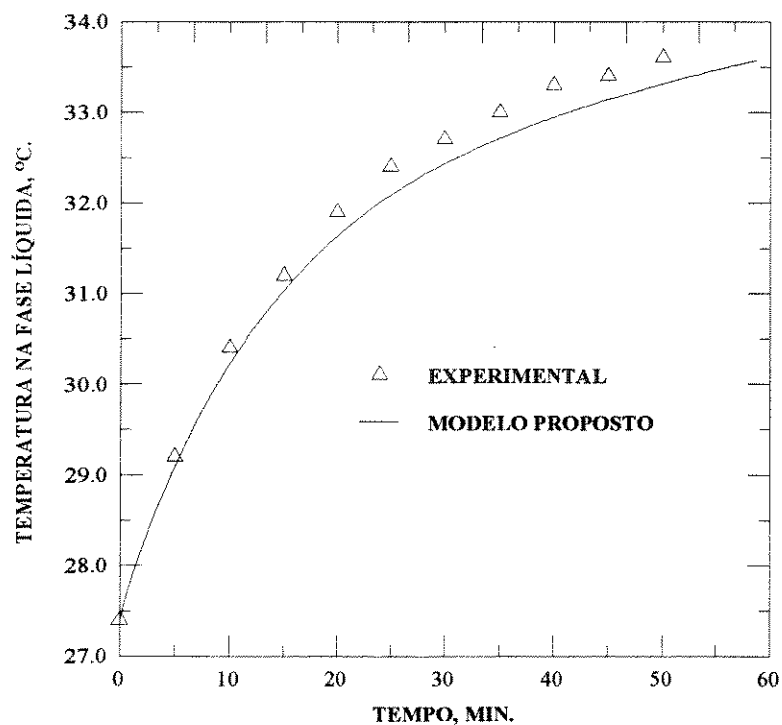


Figura VII-114 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 1.

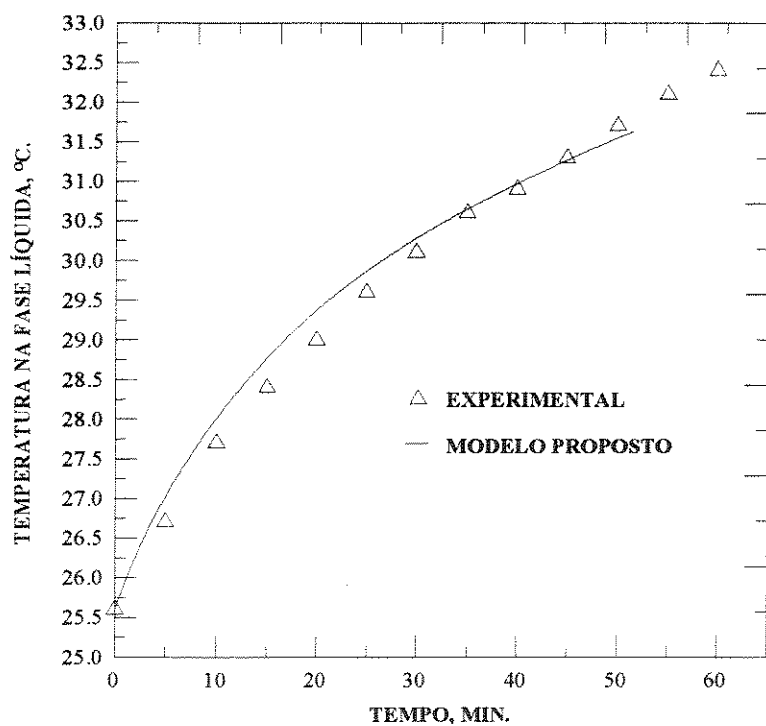


Figura VII-115 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 2.

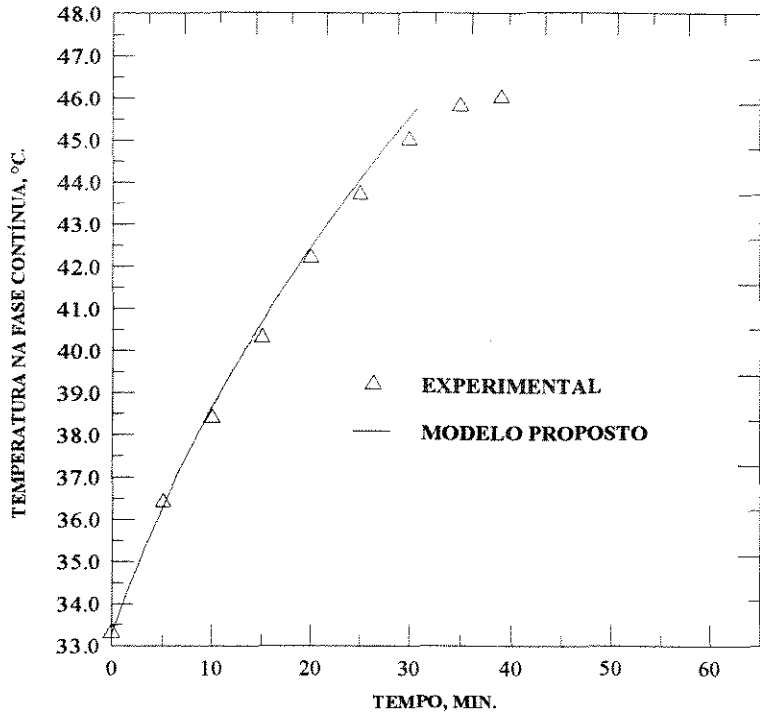


Figura VII-116 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 3.

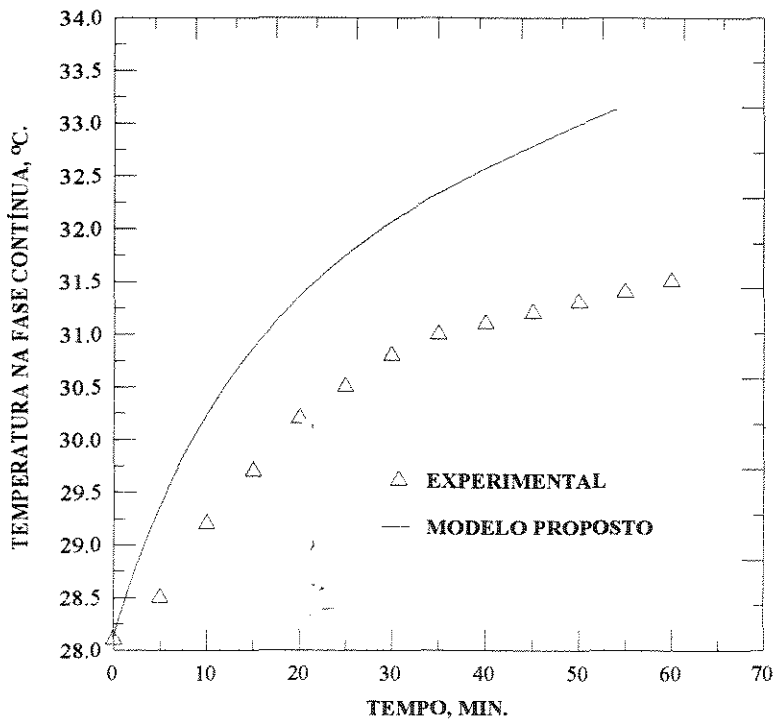


Figura VII-117 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 4.

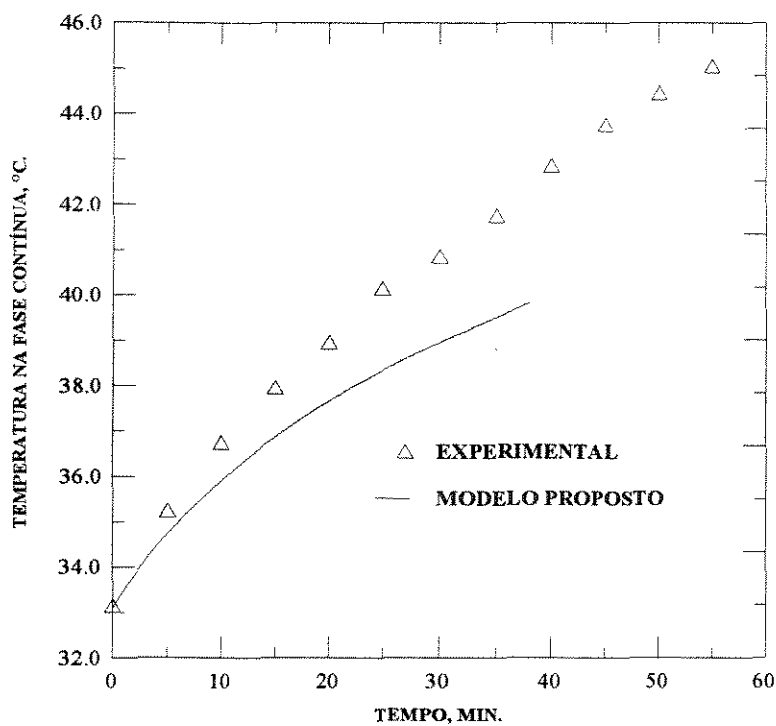


Figura VII-118 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 5.

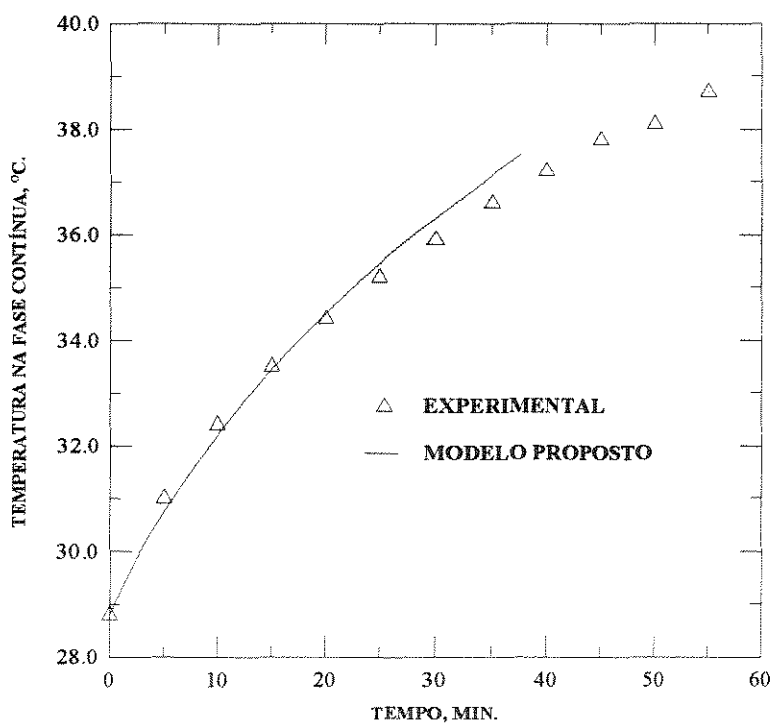


Figura VII-119 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 6.



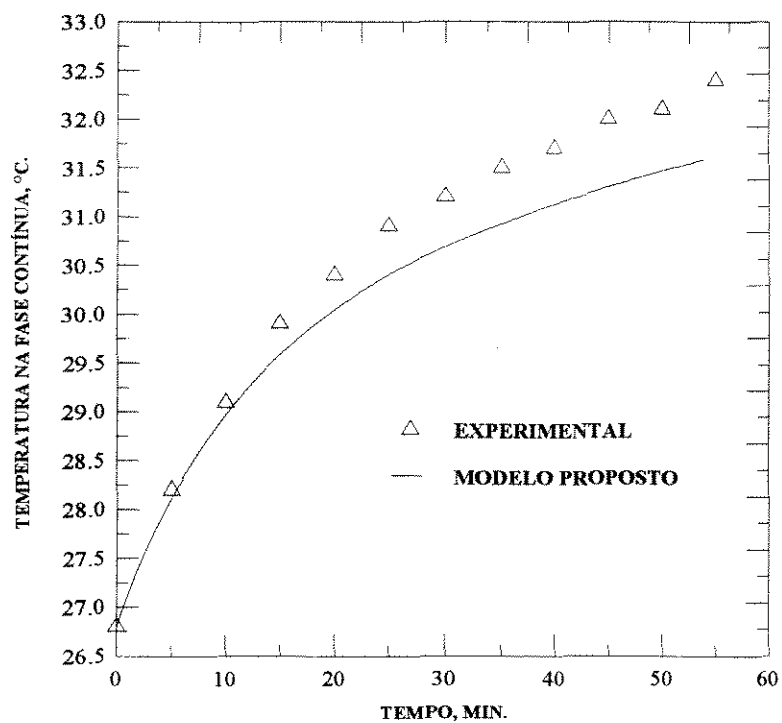


Figura VII-120 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 7.

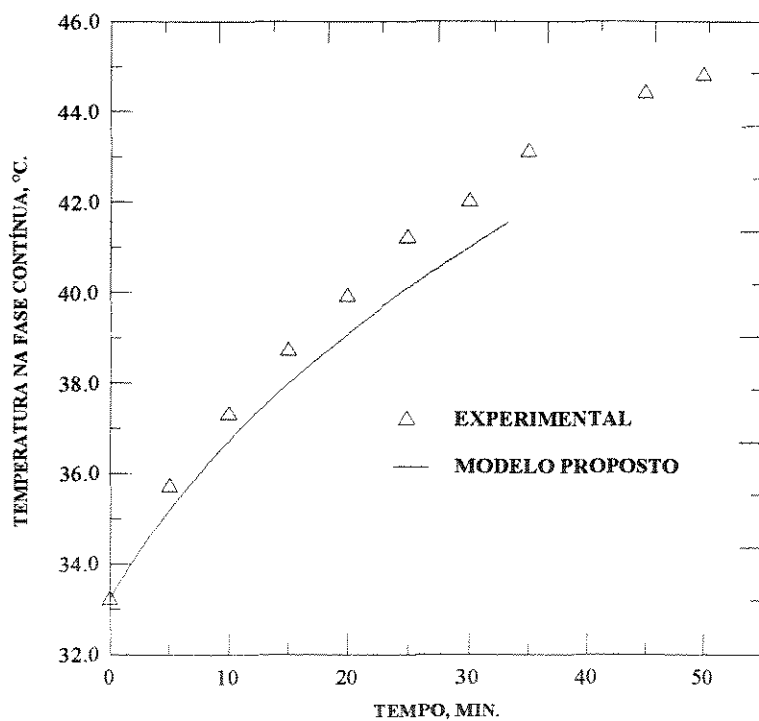


Figura VII-121 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 8.

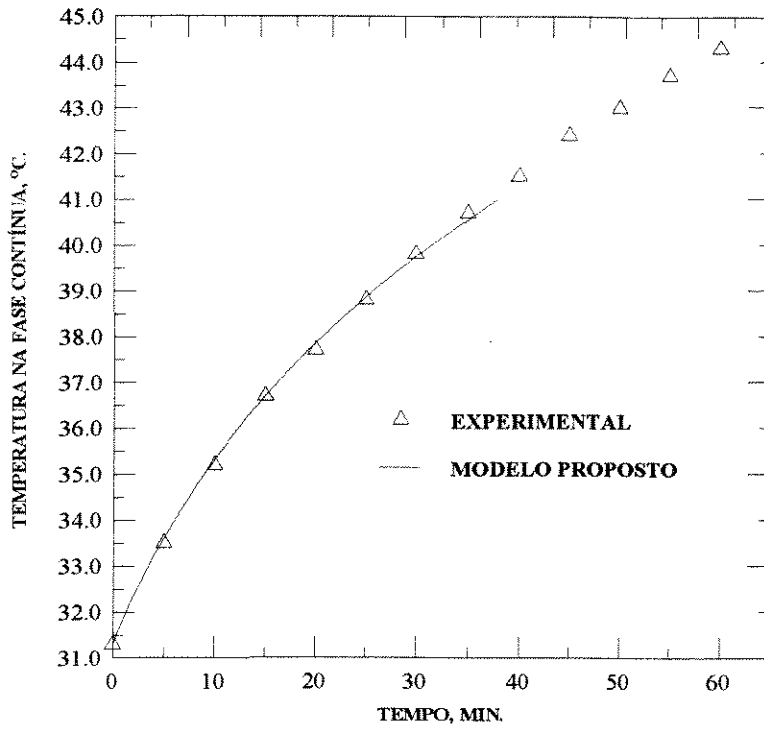


Figura VII-122 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 9.

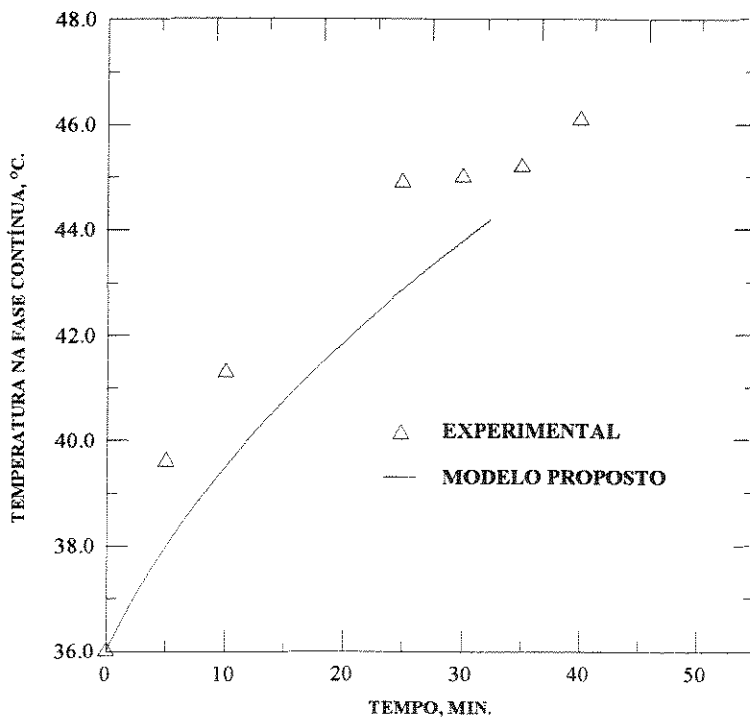


Figura VII-123 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 10.

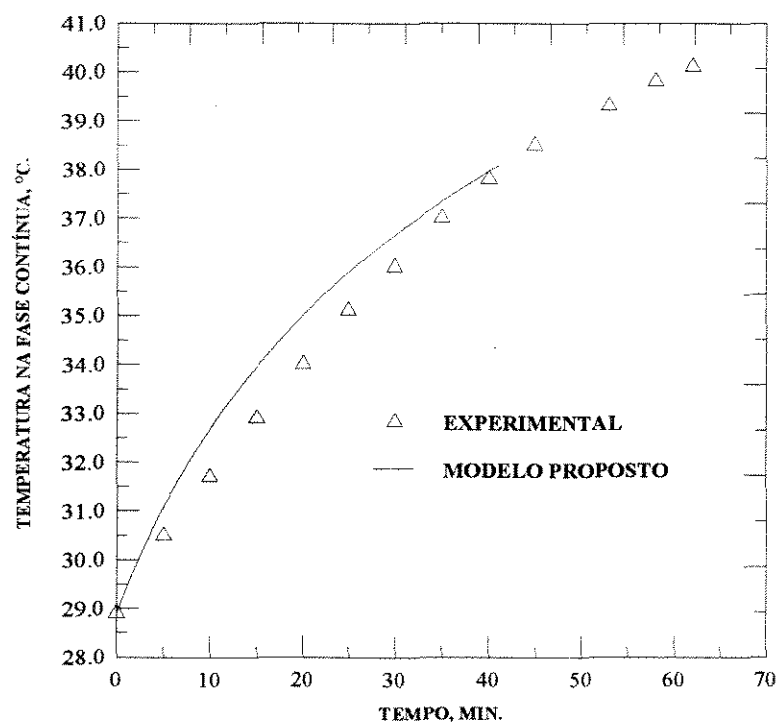


Figura VII-124 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 11.

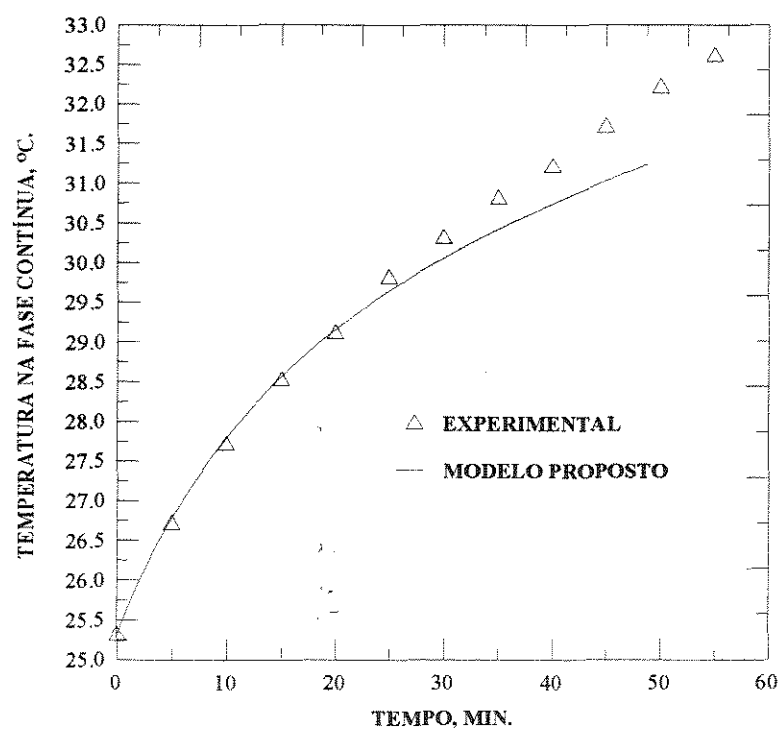


Figura VII-125 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 12.

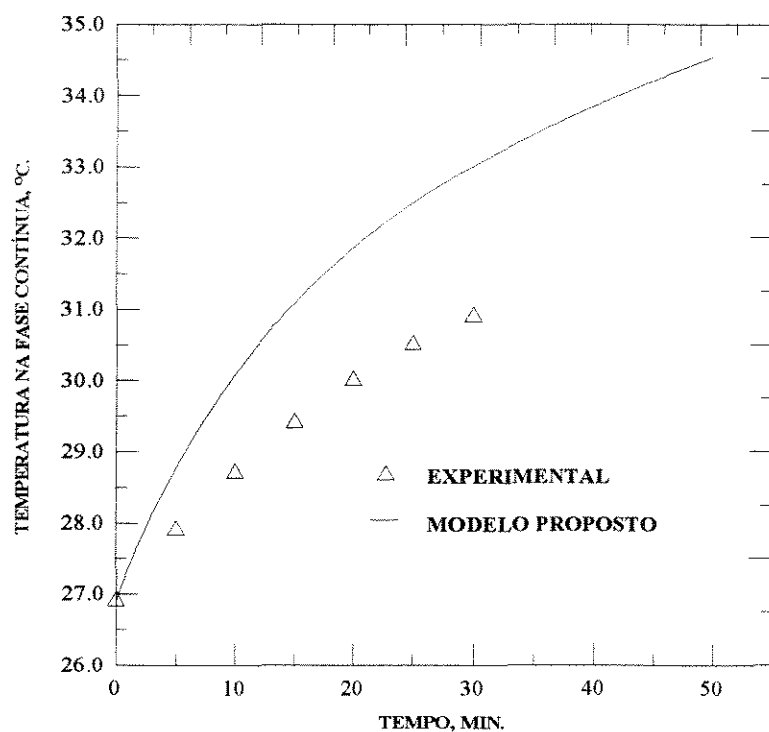


Figura VII-126 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 13.

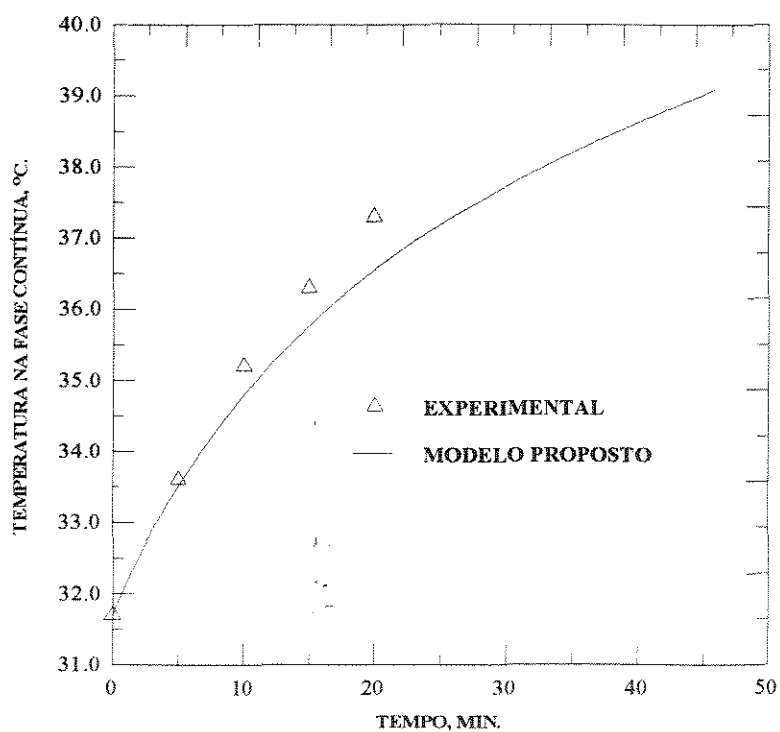


Figura VII-127 - Variação da temperatura na fase líquida com o tempo - experimento 14.

<b>EXPERIMENTO 1</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	%
	líquida experimental	líquida teórica	desvio relativo
	°C	°C	
5	29,2	29,1	-0,34
10	30,4	30,2	-0,66
15	31,2	31,0	-0,64
20	31,9	31,6	-0,94
25	32,4	32,1	-0,93
30	32,7	32,4	-0,92
35	33,0	32,7	-0,91
40	33,3	32,9	-1,20
45	33,4	33,1	-0,90
50	33,6	33,3	-0,89
% desvio médio relativo			0,83

Tabela VII-27 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 1.

<b>EXPERIMENTO 2</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	%
	líquida experimental	líquida teórica	desvio relativo
	°C	°C	
5	26,7	27,0	1,12
10	27,7	28,0	1,08
15	28,4	28,8	1,41
20	29,0	29,4	1,38
25	29,6	29,9	1,01
30	30,1	30,3	0,66
35	30,6	30,6	0,00
40	30,9	31,0	0,32
45	31,3	31,3	0,00
50	31,7	31,6	-0,32
% desvio médio relativo			0,73

Tabela VII-28 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 2.

<b>EXPERIMENTO 3</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	%
	líquida experimental	líquida teórica	desvio relativo
	°C	°C	
5	36,4	36,3	-0,27
10	38,4	38,6	0,52
15	40,3	40,7	0,99
20	42,2	42,4	0,47
25	43,7	44,0	0,69
30	45,0	45,5	1,11
% desvio médio relativo			0,68

Tabela VII-29 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 3.

<b>EXPERIMENTO 4</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	%
	líquida experimental	líquida teórica	desvio relativo
	°C	°C	
5	28,5	29,4	3,16
10	29,2	30,2	3,42
15	29,7	30,9	4,04
20	30,2	31,4	3,97
25	30,5	31,7	3,93
30	30,8	32,1	4,22
35	31,0	32,3	4,19
40	31,1	32,6	4,82
45	31,2	32,8	5,13
50	31,3	33,0	5,43
% desvio médio relativo			4,23

Tabela VII-30 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 4.

<b>EXPERIMENTO 5</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	%
	líquida experimental	líquida teórica	desvio relativo
	°C	°C	
5	35,2	34,7	-1,42
10	36,7	35,9	-2,18
15	37,9	36,9	-2,64
20	38,9	37,7	-3,08
25	40,1	38,3	-4,49
30	40,8	38,9	-4,66
35	41,7	39,5	-5,28
% desvio médio relativo			3,39

Tabela VII-31 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 5.

<b>EXPERIMENTO 6</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	%
	líquida experimental	líquida teórica	desvio relativo
	°C	°C	
5	31,0	30,7	-0,97
10	32,4	32,2	-0,62
15	33,5	33,4	-0,30
20	34,4	34,5	0,29
25	35,2	35,5	0,85
30	35,9	36,3	1,11
35	36,6	37,1	1,37
% desvio médio relativo			0,79

Tabela VII-32 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 6.

<b>EXPERIMENTO 7</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	% desvio relativo
	líquida experimental	líquida teórica	
	°C	°C	
5	28,2	28,1	-0,35
10	29,1	29,0	-0,34
15	29,9	29,6	-1,00
20	30,4	30,0	-1,32
25	30,9	30,4	-1,62
30	31,2	30,7	-1,60
35	31,5	30,9	-1,90
40	31,7	31,1	-1,89
45	32,0	31,3	-2,19
50	32,1	31,5	-1,87
% desvio relativo			1,41

Tabela VII-33 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 7.

<b>EXPERIMENTO 8</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	% desvio relativo
	líquida experimental	líquida teórica	
	°C	°C	
5	35,7	35,2	-1,40
10	37,3	36,7	-1,61
15	38,7	38,0	-1,81
20	39,9	39,1	-2,01
25	41,2	40,1	-2,67
30	42,0	41,0	-2,38
% desvio relativo			1,98

Tabela VII-34 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 8.



<b>EXPERIMENTO 9</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	%
	líquida experimental	líquida teórica	desvio relativo
	°C	°C	
5	33,5	33,6	0,30
10	35,2	35,3	0,28
15	36,7	36,7	0,00
20	37,7	37,9	0,53
25	38,8	38,9	0,26
30	39,8	39,7	-0,25
35	40,7	40,6	-0,25
% desvio médio relativo			0,27

Tabela VII-35 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 9.

<b>EXPERIMENTO 10</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	%
	líquida experimental	líquida teórica	desvio relativo
	°C	°C	
5	39,6	38,0	-4,04
10	41,3	39,5	-4,36
25	44,9	42,9	-4,45
30	45,0	43,8	-2,67
% desvio médio relativo			3,88

Tabela VII-36 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 10.

<b>EXPERIMENTO 11</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	% desvio relativo
	líquida experimental	líquida teórica	
	°C	°C	
5	30,5	31,1	1,97
10	31,7	32,7	3,15
15	32,9	34,0	3,34
20	34,0	35,0	2,94
25	35,1	35,9	2,28
30	36,6	36,6	0,00
35	37,0	37,3	0,81
40	37,8	38,0	0,53
% desvio médio relativo			1,88

Tabela VII-37 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 11.

<b>EXPERIMENTO 12</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	% desvio relativo
	líquida experimental	líquida teórica	
	°C	°C	
5	26,7	28,1	5,24
10	27,7	29,0	4,69
15	28,5	29,6	3,86
20	29,1	30,0	3,09
25	29,8	30,4	2,01
30	30,3	30,7	1,32
35	30,8	30,9	0,32
40	31,2	31,1	-0,32
45	31,7	31,3	-1,26
50	32,2	31,5	-2,17
% desvio médio relativo			1,88

Tabela VII-38 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 12.

<b>EXPERIMENTO 13</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	%
	líquida experimental	líquida teórica	desvio relativo
	°C	°C	
5	27,9	28,8	3,23
10	28,7	30,1	4,88
15	29,4	31,1	5,78
20	30,0	31,9	6,33
25	30,5	32,5	6,56
30	30,9	33,0	6,80
% desvio médio relativo			5,60

Tabela VII-39 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 13.

<b>EXPERIMENTO 14</b>			
tempo (min)	temperatura na fase	temperatura na fase	%
	líquida experimental	líquida teórica	desvio relativo
	°C	°C	
5	33,6	33,5	-0,30
10	35,2	34,8	-1,14
15	36,3	35,8	-1,38
20	37,3	36,5	-2,14
% desvio médio relativo			1,24

Tabela VII-40 - Desvios relativos entre as temperaturas experimental e teórica - experimento 14.

## VII-3-3 - TEMPERATURA NA INTERFACE GÁS-LÍQUIDO

O somatório do calor liberado pela dissolução do gás, pela reação química e pela transferência convectiva são relevantes para o aumento da temperatura na interface com o tempo de borbulhamento, como podemos verificar nas figuras VII-128 a VII-141, as quais representam todos os casos estudados. O aumento de temperatura na interface pode resultar na dissipação de calor da superfície do líquido para a fase gasosa. Perdas de calor para a fase gasosa reduz o aumento de temperatura interfacial. A vaporização do solvente proporciona este efeito. Esta temperatura é uma média em relação ao tempo de residência.

A teoria do filme é aplicada para descrever a absorção gasosa e o comportamento da temperatura na interface em condições exotérmicas. Os resultados são muito importantes para um projeto que utiliza o presente sistema físico, pois temos definida a tendência da redução da solubilidade do  $\text{SO}_2$  com o aumento da temperatura interfacial. Esta é um parâmetro que não se pode medir experimentalmente, contudo seus valores calculados pelo modelo são precisos, desde que ele represente adequadamente o fenômeno, e significativos para o estudo da influência dos diversos mecanismos de transferência sobre o comportamento dinâmico da temperatura interfacial.

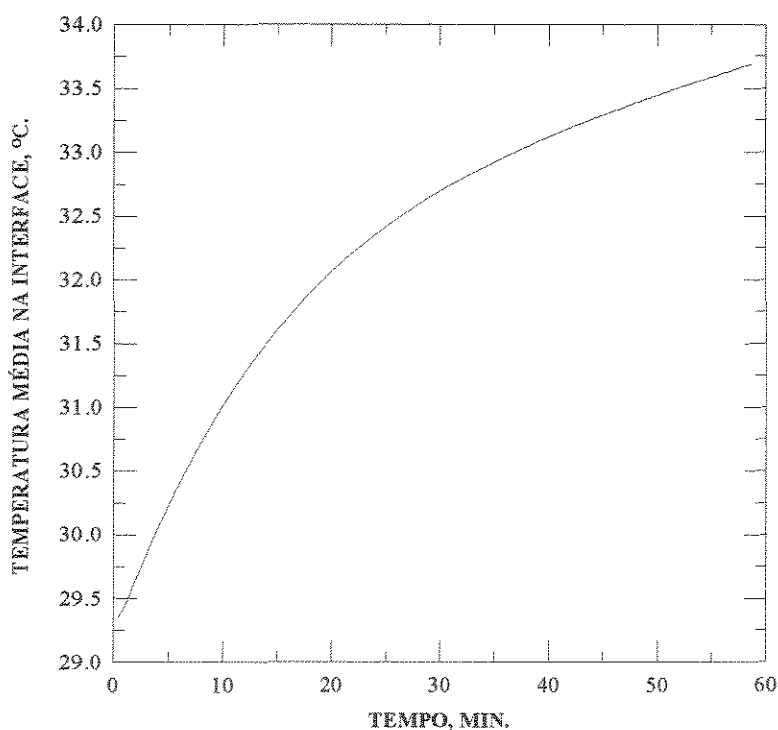


Figura VII-128 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo - experimento 1.

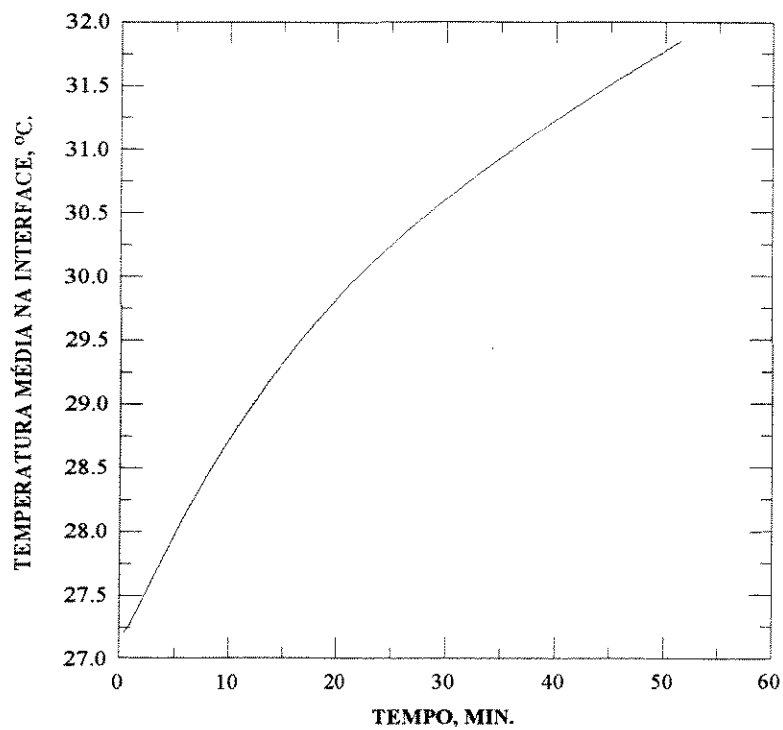


Figura VII-129 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo - experimento 2.

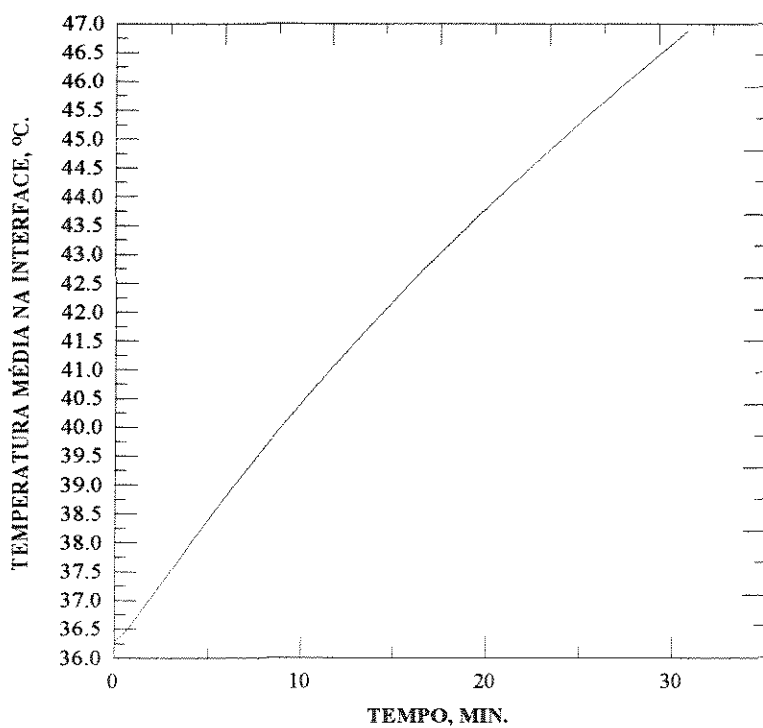


Figura VII-130 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo - experimento 3.

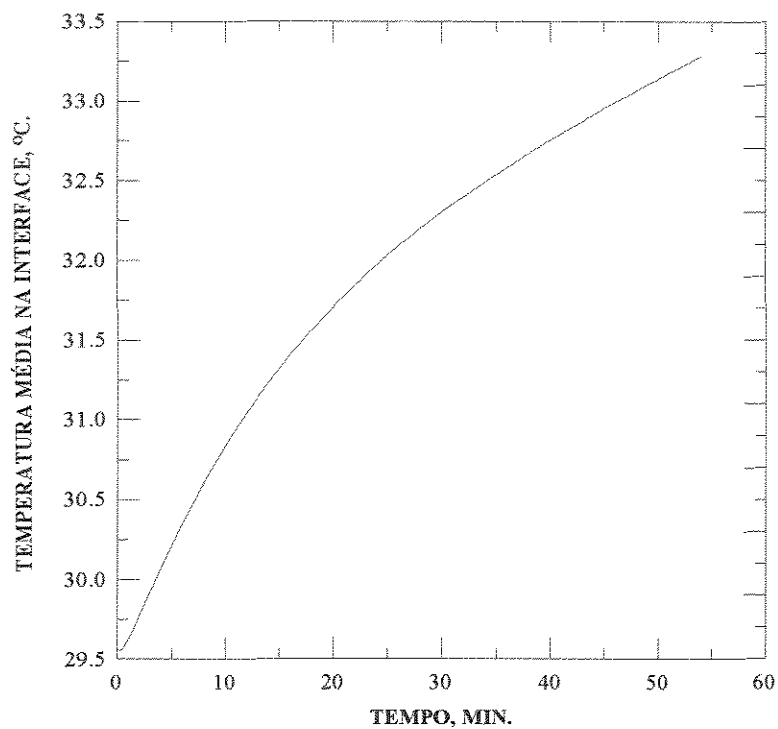


Figura VII-131 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo - experimento 4.

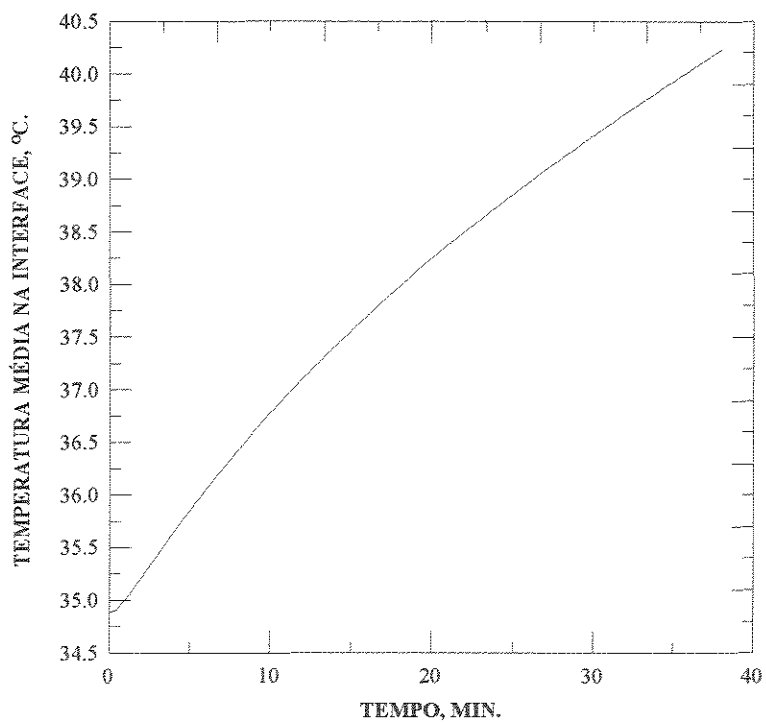


Figura VII-132 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo - experimento 5.

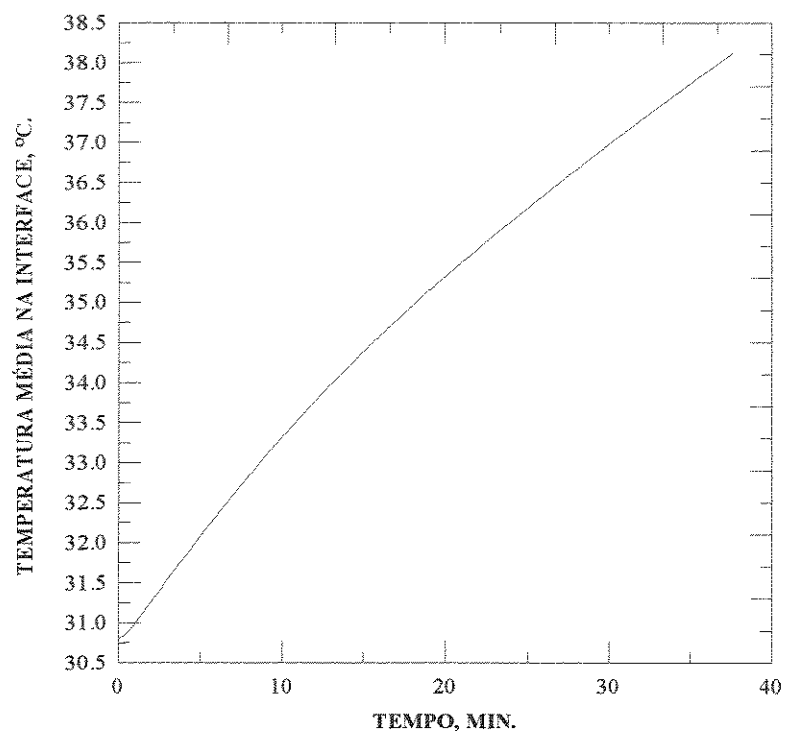


Figura VII-133 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo - experimento 6.

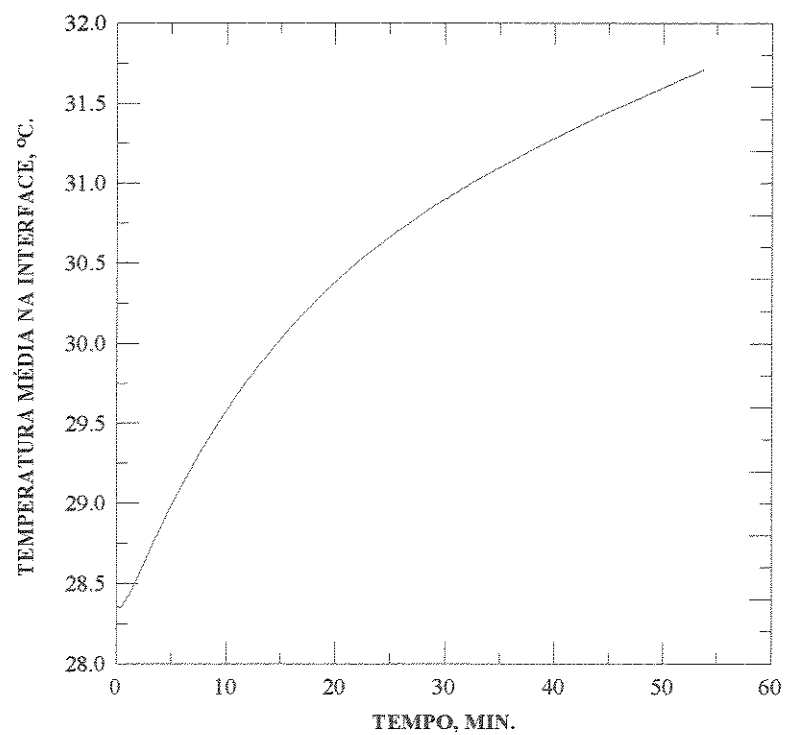


Figura VII-134 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo - experimento 7.

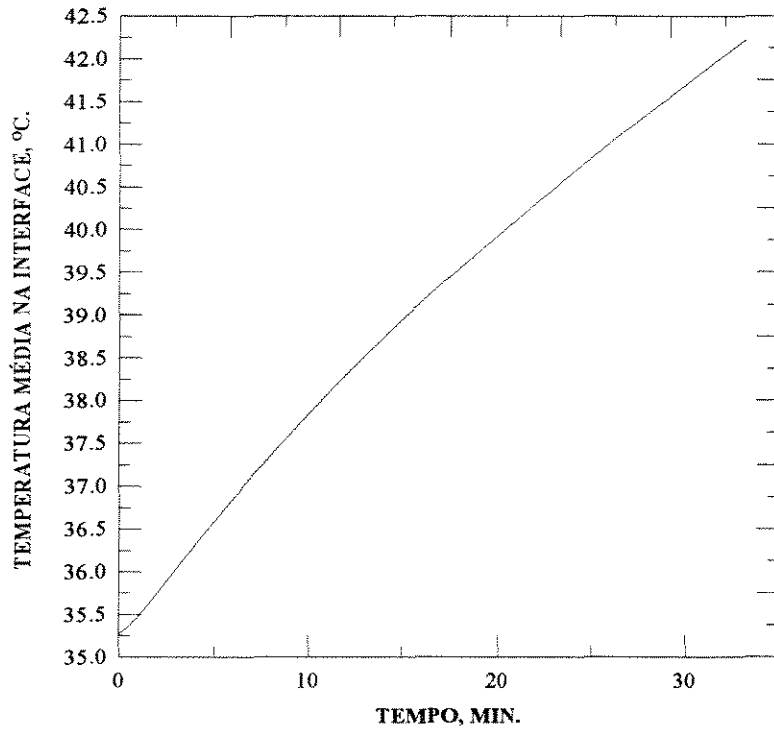


Figura VII-135 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo - experimento 8.

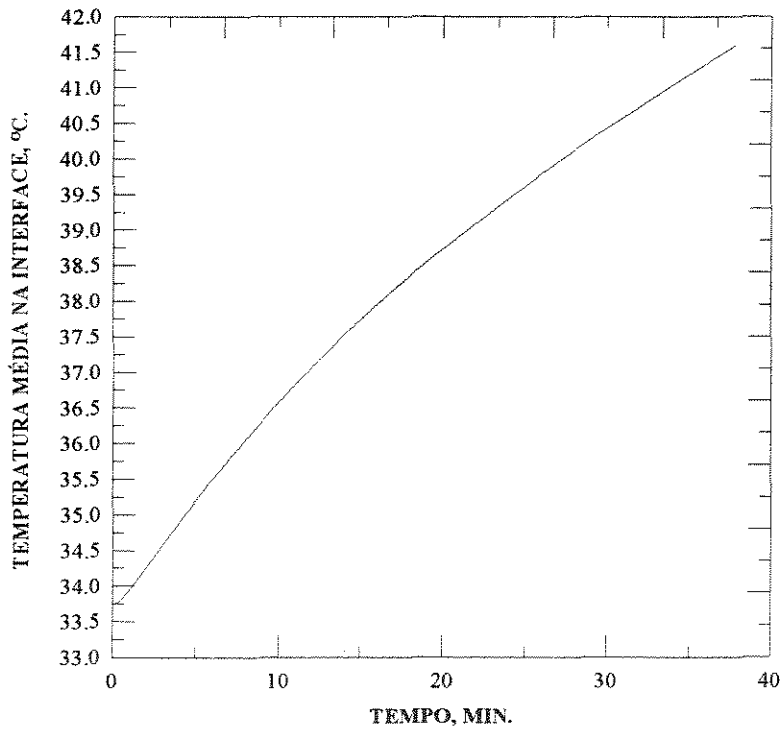


Figura VII-136 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo - experimento 9.



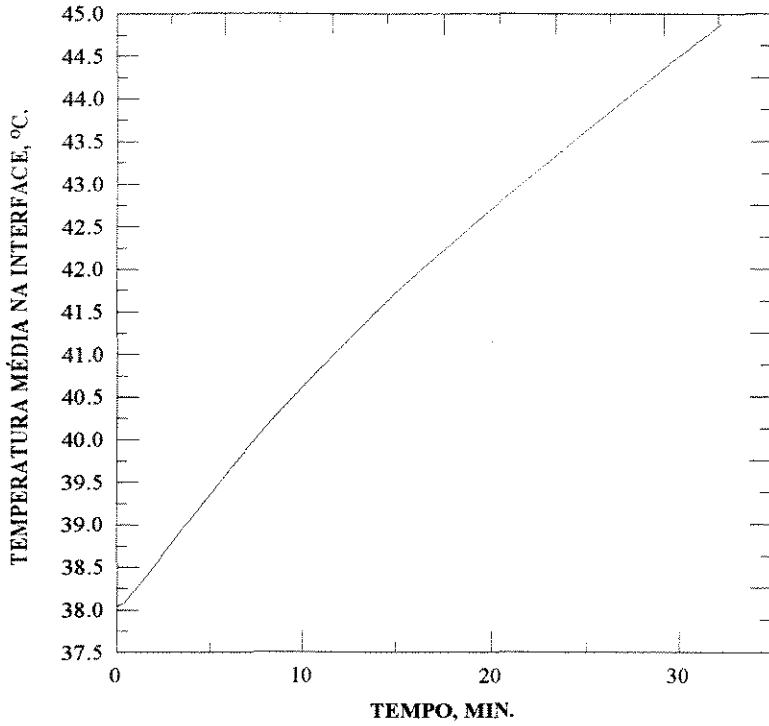


Figura VII-137 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo-experimento 10.

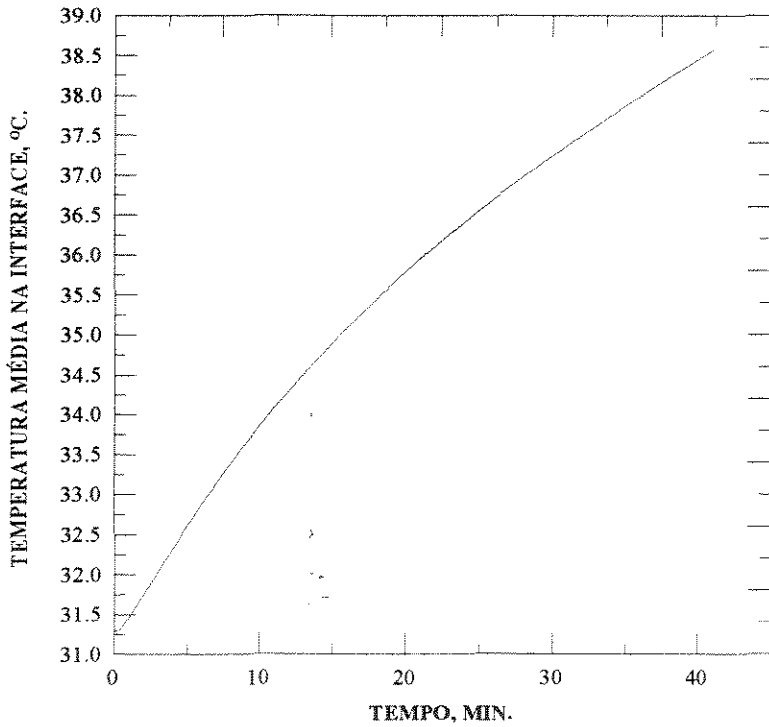


Figura VII-138 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo-experimento 11.

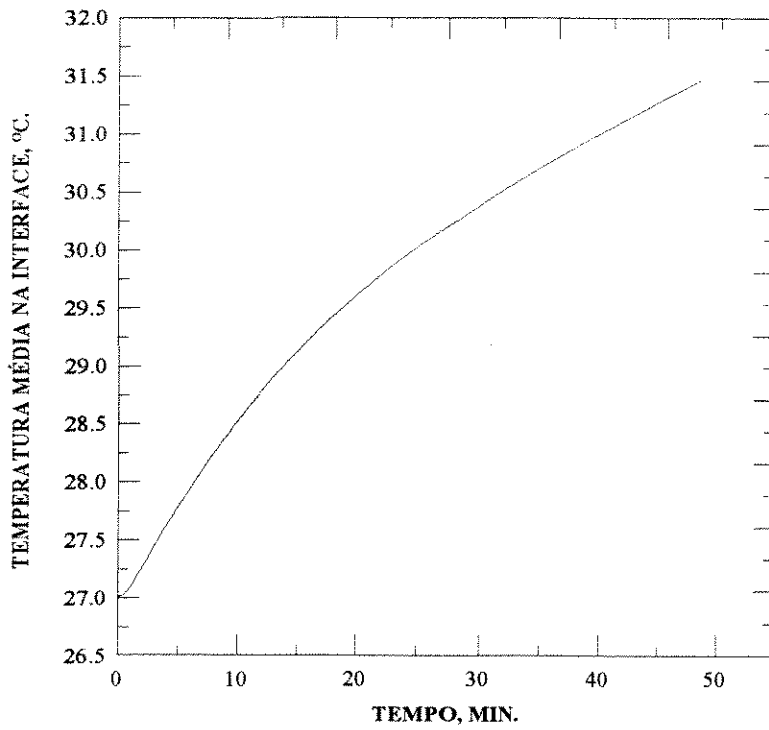


Figura VII-139 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo-experimento 12.

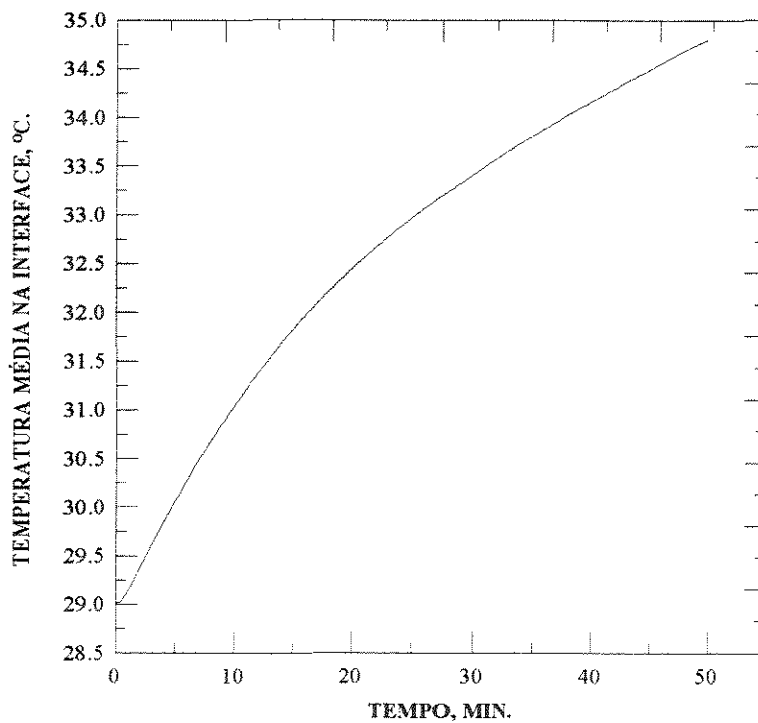


Figura VII-140 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo-experimento 13.

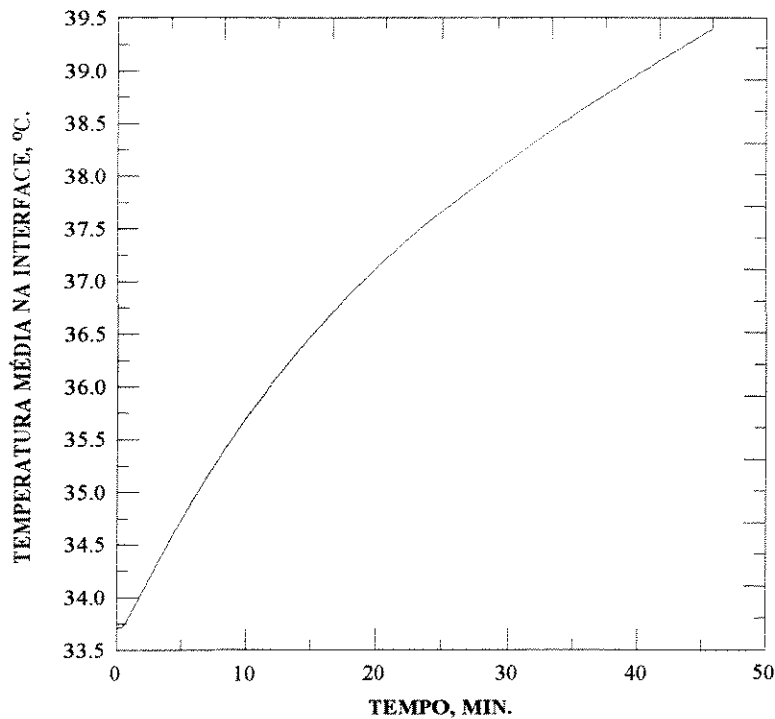


Figura VII-141 - Variação da temperatura na interface gás-líquido com o tempo-experimento 14.

#### VII-3-4 - FATOR DE AUMENTO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Analisou-se o comportamento do fator de aumento médio temporal em relação ao tempo de residência, variando com o tempo de borbulhamento. As figuras VII-142 a VII-155 apresentam estes resultados para os casos estudados. O valor do fator decresce com o tempo pois a concentração do  $\text{SO}_2$  na fase líquida aumenta, diminuindo a força motriz do processo de transferência de massa. Além disso, à medida que decorre o tempo, a temperatura da interface aumenta proporcionando um efeito conjunto da solubilidade do  $\text{SO}_2$ , das difusividades e da constante de equilíbrio sobre o fator de aumento.

A temperatura alcançada pela fase líquida não foi grande, dessa forma não se espera que a volatilidade do líquido influencie significativamente no fator de aumento. No caso de um aquecimento intenso, a vaporização do líquido pode reduzir drasticamente o aumento da temperatura na interface, possibilitando efeitos térmicos mais complexos sobre o fator de aumento.

Comparando-se com a absorção física em que o fator é igual a 1 (a constante de equilíbrio é igual a zero), podemos observar um aumento do fluxo de transferência de massa na faixa de 10 a 35%. A reação química já garante um acréscimo na força motriz com o consumo do soluto na fase líquida, no entanto, a transferência de calor envolvida limita a grandeza desse acréscimo, dependendo das contribuições dos fluxos de calor devido à difusão do  $\text{SO}_2$  e à vaporização do solvente. O fator representa a intensidade deste aumento, com seus valores sempre maiores que um devido à reação química e atingindo patamares que se somam aos efeitos dos fenômenos simultâneos.

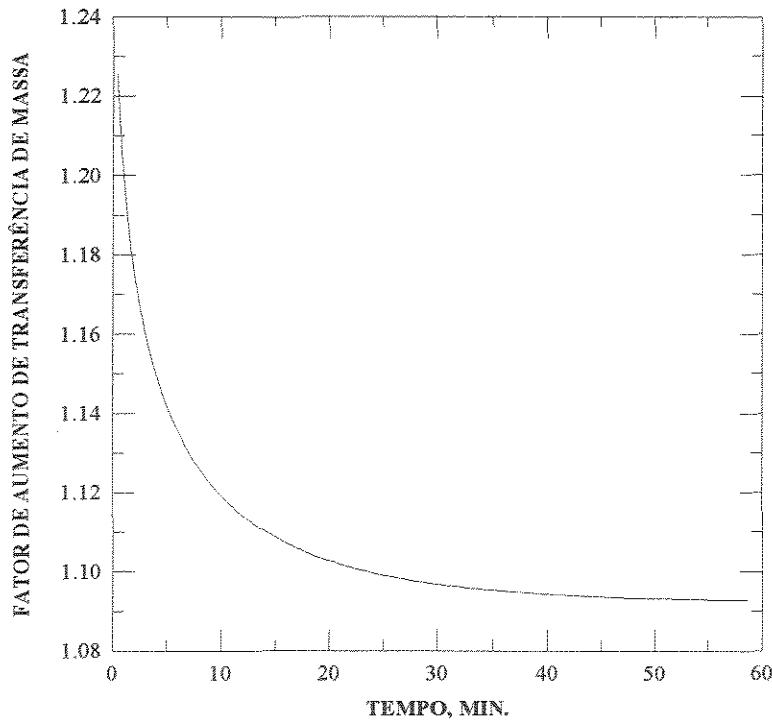


Fig. VII-142 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 1.

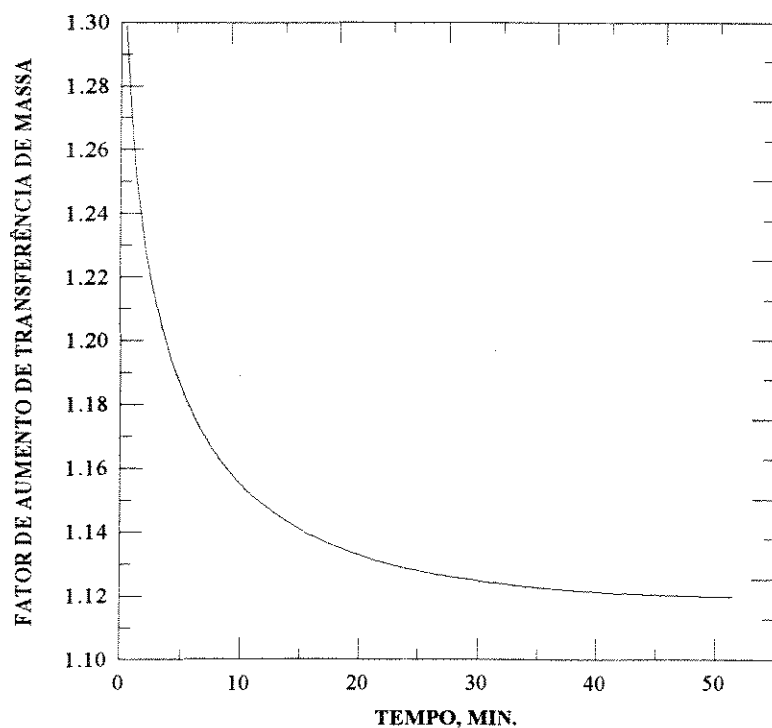


Fig. VII-143 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 2.

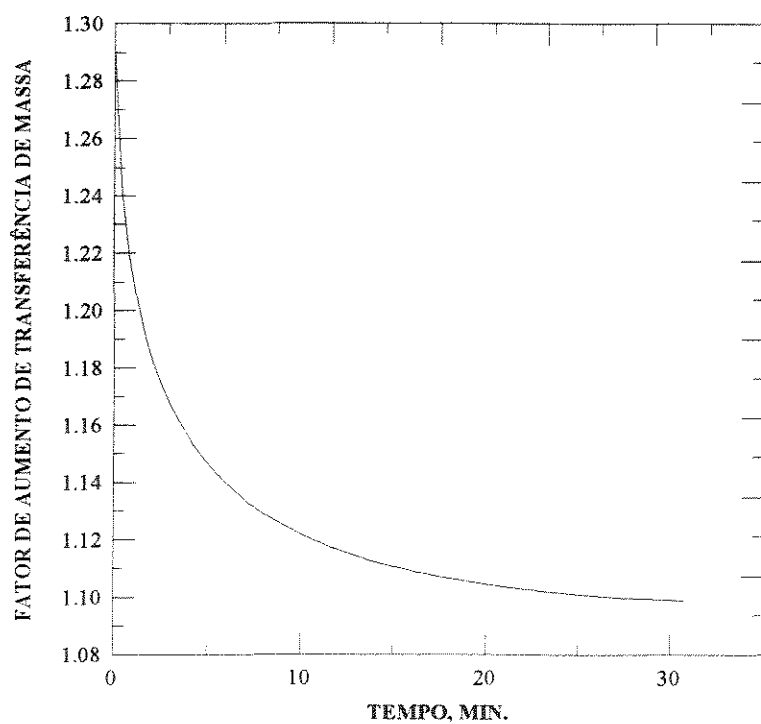


Fig. VII-144 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 3.

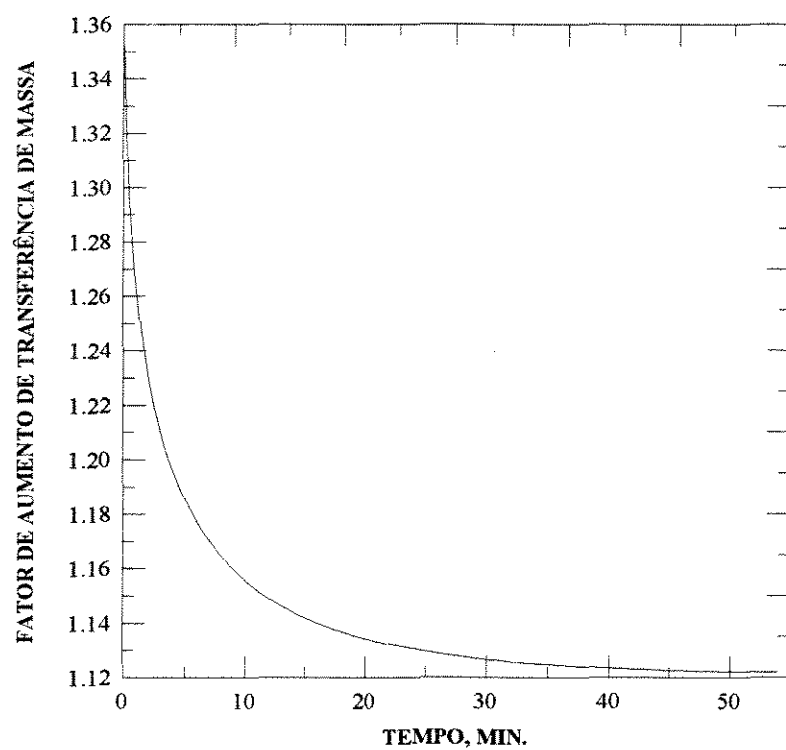


Fig. VII-145 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 4.

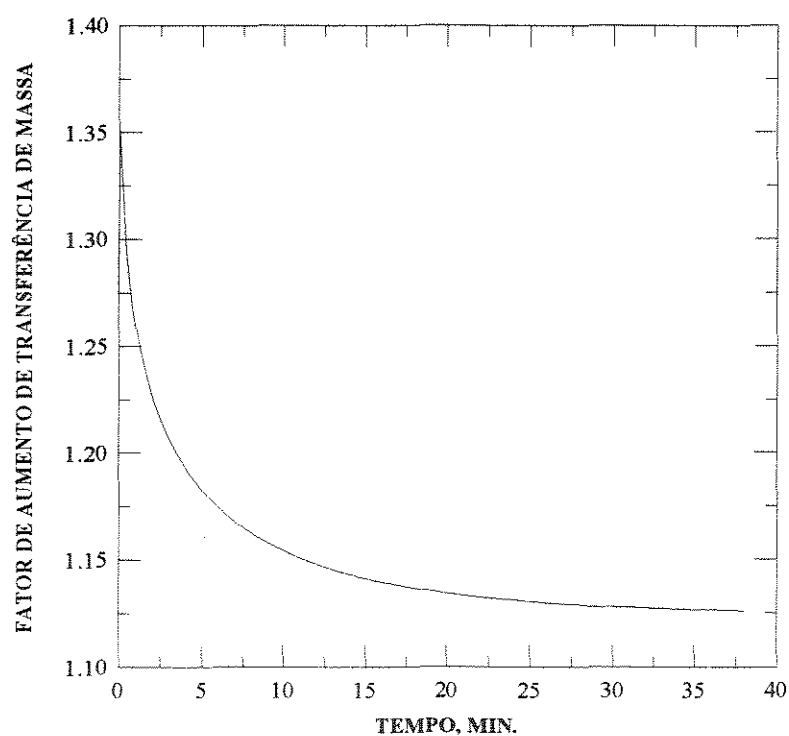


Fig. VII-146 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 5.

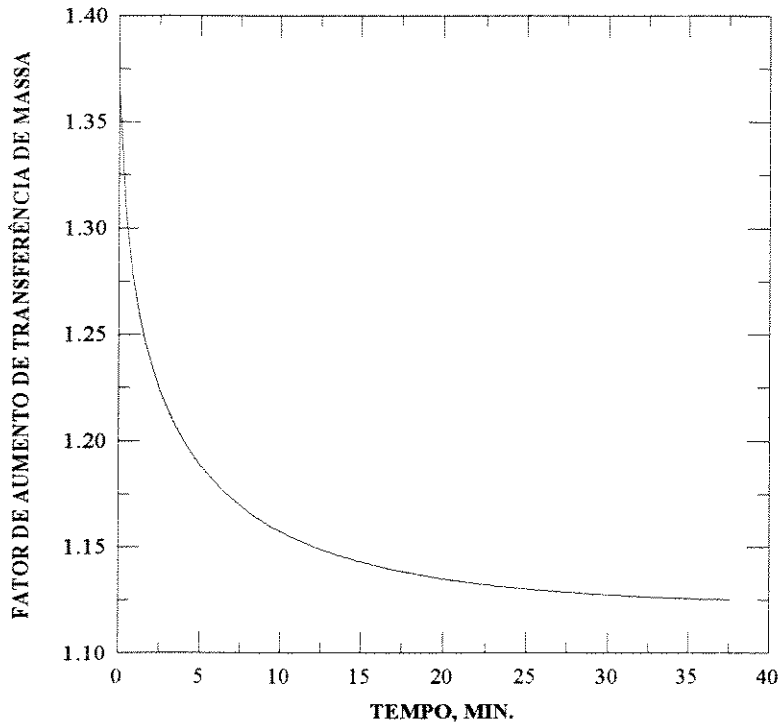


Fig. VII-147 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 6.

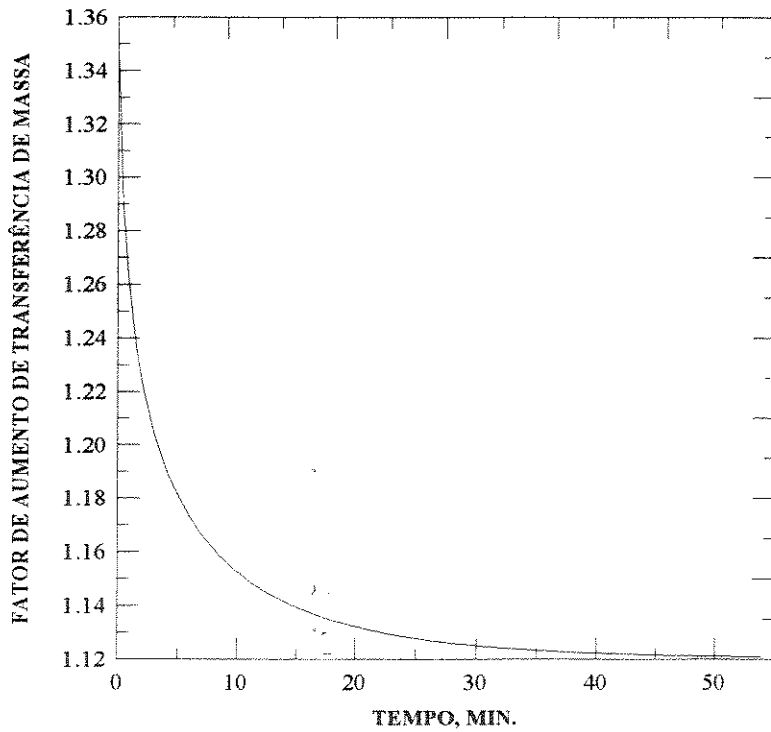


Fig. VII-148 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 7.

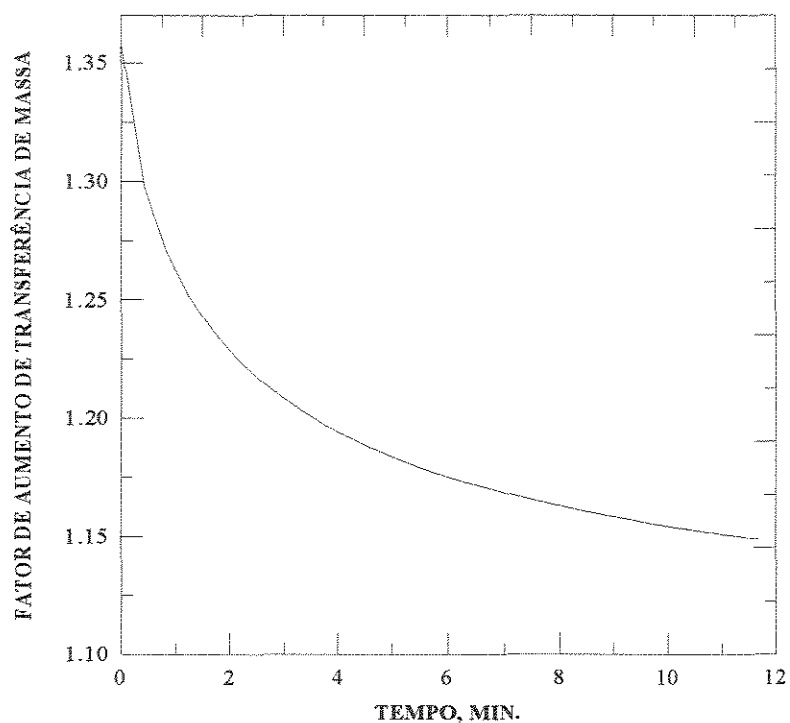


Fig. VII-149 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 8.

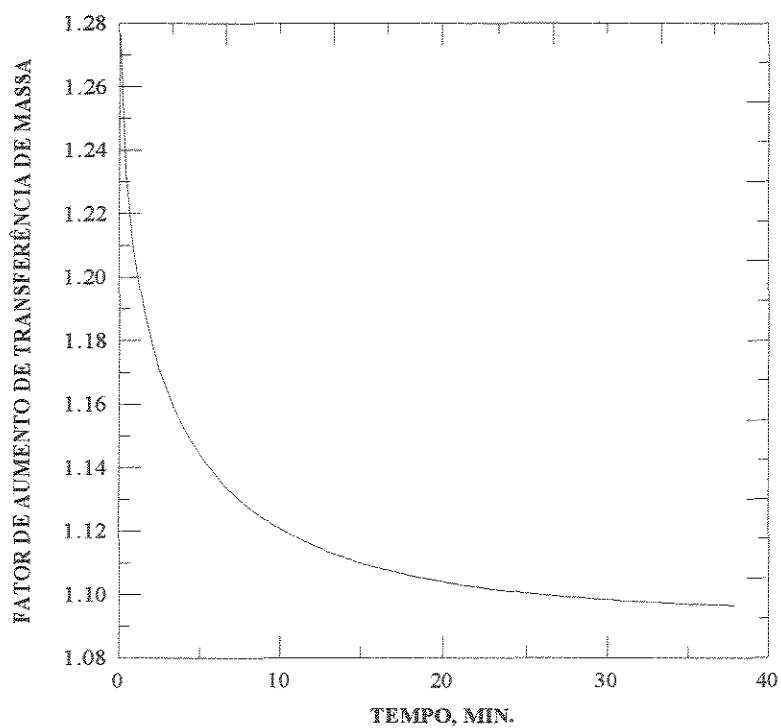


Fig. VII-150 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 9.



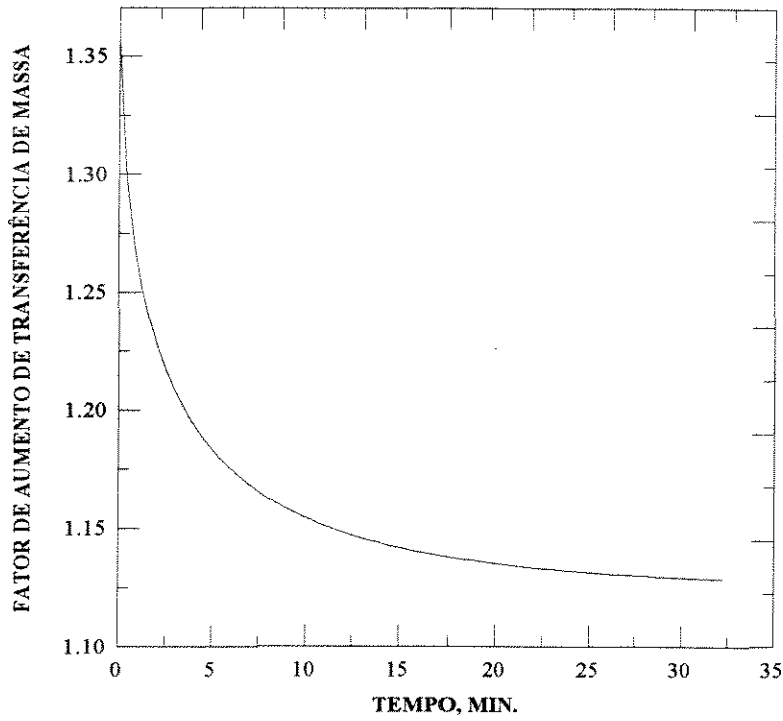


Fig. VII-151 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 10.

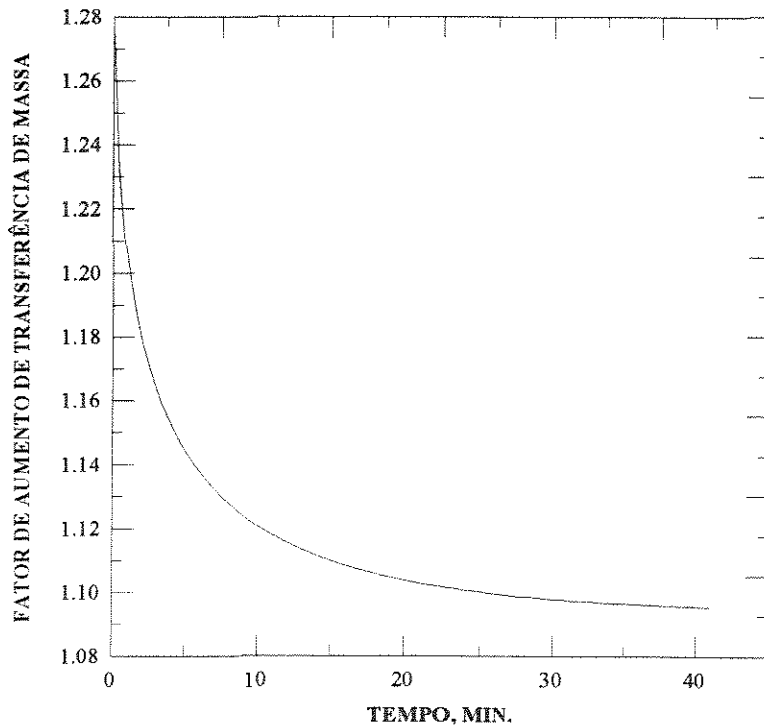


Fig. VII-152 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 11.

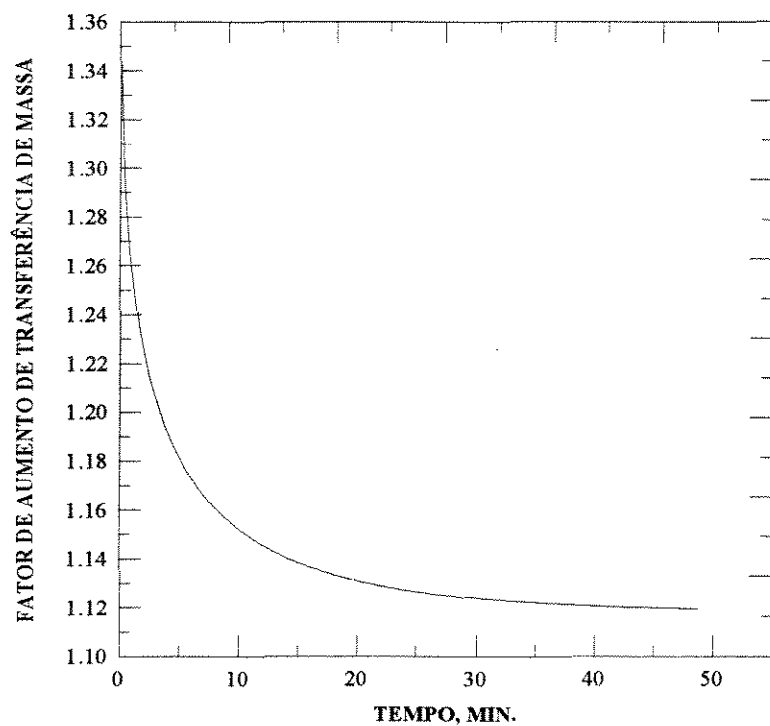


Fig. VII-153 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 12.

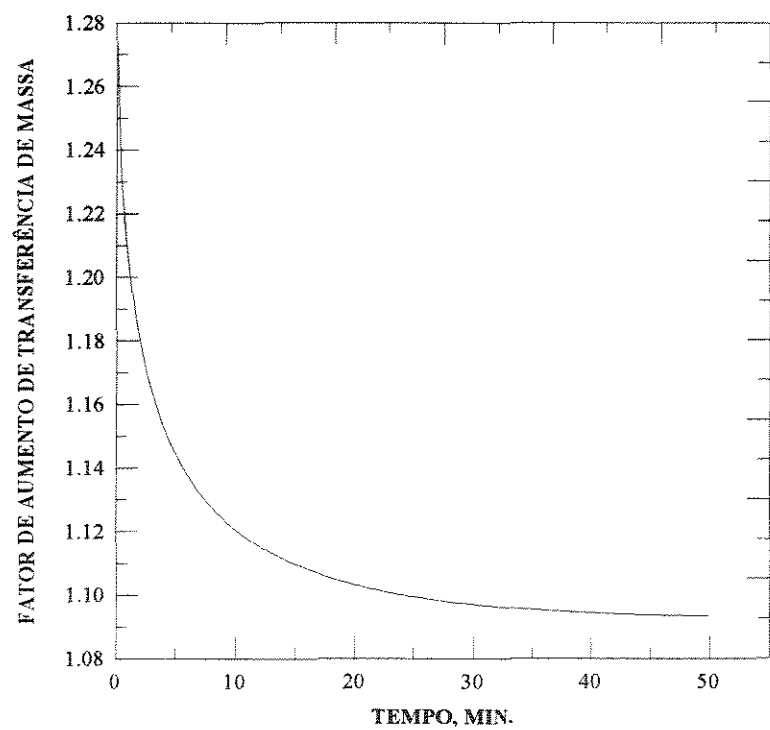


Fig. VII-154 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 13.

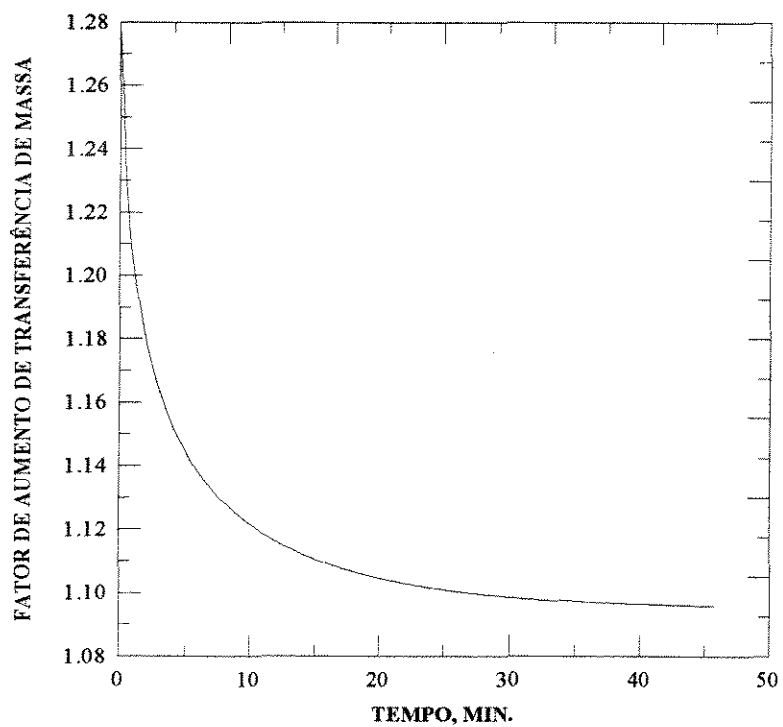


Fig. VII-155 - Variação do fator de aumento com o tempo de borbulhamento- experimento 14.

## CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### VIII-1 - CONCLUSÕES

O modelo matemático proposto e a metodologia de cálculo foram aplicados a um caso específico de absorção gás-líquido acompanhada de uma reação química instantânea e reversível. Entretanto, este desenvolvimento pode ser estendido para outras situações. Por exemplo, para o caso de outros tipos de reação, como uma de primeira ordem ou segunda ordem e irreversível, basta que se utilize um novo fator de aumento que seja representativo da reação estudada. Como consequência, uma nova estruturação das equações diferenciais é obtida, provavelmente com o grau de não-linearidade diferente do caso apresentado. Portanto, o procedimento de resolução pode lançar mão da mesma sistemática dos métodos numéricos adotados, que se torna extensiva para outros sistemas físicos, desde que as informações físico-químicas essenciais sejam obtidas para prever os efeitos interativos entre as variáveis do processo.

As taxas de absorção de  $\text{SO}_2$  e os fatores de aumento foram governados inteiramente pelo equilíbrio químico na interface gás-líquido e no meio líquido absorvente. No caso de absorção gasosa não-isotérmica, este equilíbrio depende do perfil de temperatura desenvolvido ao longo do filme e no meio líquido.

De fato, torna-se bastante apropriada e realística, a consideração de absorção química para a descrição de um processo de absorção, acompanhado da hidrólise do  $\text{SO}_2$ . O fator de aumento do fluxo de transferência de massa, em relação à absorção física, apresentou-se em média em torno de 30%, portanto muito significativo. Dessa forma, incluindo-se este fator no modelo teórico, obtém-se uma concordância satisfatória com os resultados experimentais. Em condições não-isotérmicas, o calor liberado pela reação química também é muito significativo para ser incluído no balanço térmico. Sua contribuição é essencial para prever a distribuição da temperatura em absorvedores, empregando-se um solvente que reaja com o composto em difusão.

O modelo matemático descrito para as condições não-isotérmicas está associado aos quatro fenômenos importantes que participam, na realidade, das operações existentes neste processo: a liberação do calor de reação e de solução, a transferência de calor direta entre a fase líquida e a fase gasosa e a vaporização da água. Os valores adiabáticos dos parâmetros físicos calculados, em particular, da constante de equilíbrio, variam ao longo do percurso da bolha devido à variação da temperatura do filme. A reação é rápida demais, de tal forma que é completada inteiramente dentro do filme líquido, onde ocorrem predominantemente os efeitos térmicos não-lineares sobre

a taxa de absorção. Neste modelo, valores médios das variações dos parâmetros durante o intervalo de tempo de residência, foram considerados, como uma forma de simplificar a resolução matemática associada à descrição do fenômeno. Através dos resultados apresentados neste trabalho, torna-se claro que os efeitos térmicos têm uma participação importante nos processos de transferência de massa com reação química. Quando comparados ao caso isotérmico correspondente, tem-se a vantagem que os efeitos térmicos aumentam as taxas de transferência de massa.

A transferência de calor que ocorre, compreende três efeitos competitivos: aumento da taxa de transferência de massa devido ao aumento dos coeficientes de transferência de massa de ambas as fases, aumento da taxa de reação química, e decréscimo na solubilidade do gás absorvido. Uma solução à alta temperatura pode resultar numa influência muito importante da vaporização do solvente sobre a taxa de transferência de massa, especialmente quando a temperatura na interface está próxima ao ponto de ebulição do líquido. Nos casos trabalhados, isto não acontece, uma vez que a participação do calor latente de vaporização é em torno de 0,01% apenas do calor total desenvolvido. Por isso, não contribui significativamente para os cálculos do modelo. No entanto, o modelo inclui este efeito, tornando-o mais abrangente, de maneira a levar em conta a influência da volatilidade do líquido sobre o decréscimo da temperatura na interface. Os resultados teóricos e experimentais, quando comparados, apresentaram uma boa concordância.

As considerações utilizadas pelo modelo visam diminuir o grau de complexidade do equacionamento envolvido, facilitando a solução numérica, contornam o problema das variações da temperatura inicial da bolha com o tempo, obtidas nos procedimentos experimentais e estimam a temperatura média temporal e volumétrica para o interior da bolha no intervalo de tempo de residência, incluindo-se a influência da transferência de massa. No entanto, tais considerações são compatíveis com o modelo físico e mantiveram as características importantes para a descrição do problema, conforme foi comprovado através de uma aproximação adequada com os resultados experimentais.

O estudo dinâmico sobre o comportamento dos coeficientes de transferência de massa merece destaque. Os resultados numéricos revelam a importância conjugada das resistências das fases contínua e dispersa no mecanismo de transferência de massa. Os coeficientes de ambas as fases se apresentaram na mesma ordem de grandeza, demonstrando que numericamente, não houve a necessidade de se desprezar uma delas para a descrição do fenômeno. A determinação do coeficiente de transferência de massa da fase dispersa é relevante, como uma valiosa contribuição na literatura, devido à escassez desses dados, os quais são fundamentais para a elaboração de

projetos de reatores gás-líquido. Os resultados são provenientes das equações fenomenológicas, avaliando-se a velocidade de transferência de massa e podendo ser aplicadas em condições operacionais mais amplas, em substituição aos cálculos empíricos das eficiências.

Outro aspecto importante se refere ao cálculo do tempo de contato gás-líquido mínimo, para que a bolha atinja o equilíbrio no interior do líquido, no decorrer de todo o processo de borbulhamento. Através desse parâmetro, é possível escolher o intervalo de tempo de integração para o cálculo de acúmulo de massa na fase líquida: o tempo de residência ou o tempo de transferência de massa. Essa escolha deve ser acertada para se adequar o modelo, de um modo condizente, ao sistema físico que se pretende estudar.

Finalmente, podemos destacar os resultados obtidos através dos gráficos das figuras VII-1 a VII-11 e das figuras VII-100 a VII-113, correspondentes aos casos isotérmico e não-isotérmico, respectivamente. Uma análise desses resultados mostram claramente uma boa concordância entre os resultados obtidos pelo modelo e os obtidos experimentalmente, expressos através da variação da concentração do componente absorvido na fase líquida, com o tempo de borbulhamento. Este tipo de resultado proporciona a determinação de uma variável de extrema importância na operação de equipamento de absorção, que é o tempo necessário em que a condição de saturação seja atingida.

## VIII-2 - SUGESTÕES

Algumas sugestões são recomendadas para os trabalhos posteriores que reforçarão e complementarão as informações obtidas no presente estudo. São propostas as seguintes atividades:

1) Realizar estudos teórico-experimentais com outros sistemas físicos, como por exemplo, absorção de  $\text{SO}_2$  em soluções ácidas ou básicas, absorção gasosa com reações de primeira ou segunda ordem, irreversíveis.

2) Realizar um estudo teórico-experimental, utilizando-se o volume mínimo de solvente no interior da célula, para que o tempo de residência seja sempre superior ao tempo de transferência de massa, até que a fase líquida atinja a saturação. Dessa forma, o intervalo de tempo de integração do balanço de massa é o tempo de transferência de massa.

3) Desenvolver um modelo com circulação interna para o interior da bolha e comparar com os resultados experimentais, no caso em que o tempo de residência é grande o suficiente para que o modelo difusivo não represente adequadamente o sistema físico.

4) Integrar as equações diferenciais de balanço de massa e de calor simultaneamente, através do método de Runge-Kutta e discretizar as concentrações e temperaturas para o interior da bolha através do método da colocação ortogonal. Comparar os resultados teóricos com os experimentais. Verificar se a concordância é melhor, do que ocorre com os cálculos de valores médios temporais dos parâmetros, empregados no balanço térmico realizado neste trabalho.

5) Desenvolver uma correlação para o cálculo da temperatura média e volumétrica para o interior da bolha,  $T_{ms}$ , para o processo simultâneo de transferência de massa e de calor, baseada nas equações fundamentais dos balanços de ambos os fenômenos.

## APÊNDICE A



## MODELO DO FILME

O desenvolvimento das equações, as quais descrevem o processo difusivo de um soluto no interior de um filme líquido descendente, será apresentado com base na figura A.1.

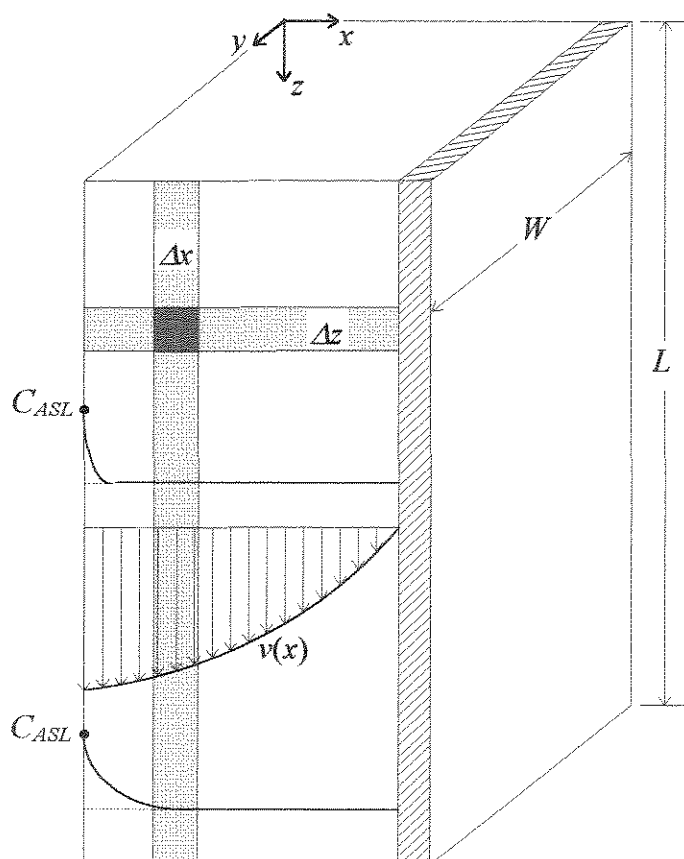


Figura A.1 - Absorção gasosa no interior de um filme líquido descendente.

Consideremos a absorção de um gás  $A$  por um filme líquido laminar  $B$ . O perfil de velocidade para o filme  $v_z(x)$ , definido na ausência de transferência de massa na superfície do fluido [BIRD et al. (1960)], é o seguinte:

$$v_z(x) = v_{max} \left[ 1 - \left( \frac{x}{x_m} \right)^2 \right] \quad (\text{A.1})$$

O filme atinge sua velocidade máxima na interface gás-líquido, definida por  $v_{max}$ .

Consideraremos  $C_A$  como sendo a concentração do componente  $A$  no interior do filme líquido. Tem-se que  $C_A$  varia de acordo com  $x$  e com  $z$ . Portanto, o elemento de volume selecionado para o estudo do processo possui dimensões que compreendem a intercessão dos planos de espessuras  $\Delta x$  e  $\Delta z$ . O balanço de  $A$  é expresso pela seguinte equação:

$$N_{Az}|_z W \Delta x - N_{Az}|_{z+\Delta z} W \Delta x + N_{Ax}|_x W \Delta z - N_{Ax}|_{x+\Delta x} W \Delta z = 0 \quad (\text{A.2})$$

Dividindo a equação (A.2) pelo termo  $W \Delta x \Delta z$  e considerando-se o elemento de volume infinitesimal, tem-se:

$$\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} + \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.3})$$

Relacionando-se o fluxo molar com o gradiente de concentração para inserir as expressões para  $N_{Az}$  e  $N_{Ax}$  e fazendo-se as simplificações apropriadas, tem-se:

$$N_{Az} = -\delta_{AL} \frac{\partial C_A}{\partial z} + x_A (N_{Az} + N_{Bz}) \approx c_A v_z(x) \quad (\text{A.4})$$

em que  $x_A$  é a fração molar do componente  $A$ .

O primeiro termo do lado direito da equação (A.4) é desprezado porque  $A$  se move na direção de  $z$ , preferencialmente, devido ao movimento do filme, portanto a contribuição difusiva se torna desprezível. O fluxo molar na direção de  $x$  será:

$$N_{Ax} = -\delta_{AL} \frac{\partial C_A}{\partial x} + x_A (N_{Ax} + N_{Bx}) \approx -\delta_{AL} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (\text{A.5})$$

Na equação (A.5), tem-se a consideração que na direção de  $x$ ,  $A$  é transportado preferencialmente por difusão, não havendo quase transporte convectivo pois  $A$  é levemente solúvel em  $B$ . Dessa forma, o segundo termo do lado direito da equação (A.5) é desprezado. Substituindo-se as equações (A.4) e (A.5) em (A.3), tem-se a expressão:

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = \delta_{AL} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (\text{A.6})$$

a qual é a equação diferencial que descreve  $C_A(x,z)$ .

A convecção forçada para a transferência de massa é descrita pelas equações (A.1) e (A.6). Combinando-se essas duas equações, tem-se como resultado a seguinte expressão:

$$v_{max} \left[ 1 - \left( \frac{x}{x_m} \right)^2 \right] \frac{\partial C_A}{\partial z} = \delta_{AL} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (\text{A.7})$$

A equação diferencial (A.7) é resolvida com as seguintes condições de contorno:

$$\text{C.C.1:} \quad z = 0, \quad C_A = 0 \quad (\text{A.8})$$

$$\text{C.C.2:} \quad x = 0, \quad C_A = C_{ASL} \quad (\text{A.9})$$

$$\text{C.C.3:} \quad x = x_m, \quad \frac{\partial C_A}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.10})$$

Considera-se que o solvente  $B$  se encontra puro no início do processo.

O problema será resolvido para o caso limite em que o tempo de contato é muito pequeno, ou seja, para pequenos valores de  $\frac{L}{v_{max}}$ . Também, considera-se que o componente  $A$  penetra a uma distância muito pequena no interior do filme, desse modo é feita uma aproximação que o filme se move em relação ao componente  $A$  a uma velocidade igual a  $v_{max}$ . Portanto, se o filme tivesse uma espessura infinita, movendo-se com uma velocidade  $v_{max}$ , o componente em difusão continuaria penetrando a uma distância pequena no interior do filme. Diante das simplificações consideradas, a equação (A.7) e as condições de contorno ficam na forma:

$$v_{max} \frac{\partial C_A}{\partial z} = \delta_{AL} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (\text{A.11})$$

$$\text{C.C.1:} \quad z = 0, \quad C_A = 0 \quad (\text{A.12})$$

$$\text{C.C.2:} \quad x = 0, \quad C_A = C_{ASL} \quad (\text{A.13})$$

$$\text{C.C.3:} \quad x = \infty, \quad C_A = 0 \quad (\text{A.14})$$

A solução da equação (A.11) com essas condições de contorno pode ser encontrada na forma:

$$\phi(\eta) = \frac{C_A}{C_{ASL}} \quad (\text{A.15})$$

na qual  $\eta$  é uma variável adimensional igual a:

$$\frac{x}{\sqrt{4 \frac{\delta_{AL}}{v_{max}} z}} \quad (\text{A.16})$$

Em termos das novas variáveis, tem-se:

$$\frac{\partial \left( \frac{C_A}{C_{ASL}} \right)}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\eta}{z} \phi'' \quad (\text{A.17})$$

e

$$\frac{\partial^2 \left( \frac{C_A}{C_{ASL}} \right)}{\partial x^2} = \frac{\eta^2}{x^2} \phi'' \quad (\text{A.18})$$

Dessa forma, utilizando-se as diferenciações em relação a  $\eta$ , a equação (A.11) se torna:

$$\phi'' + 2\eta\phi' = 0 \quad (\text{A.19})$$

com as condições de contorno expressas como:

$$\text{C.C.2} \quad \eta = 0, \quad \phi = 1 \quad (\text{A.20})$$

$$\text{C.C.1 + C.C.3:} \quad \eta = \infty, \quad \phi = 0 \quad (\text{A.21})$$

Substituindo-se  $\phi' = \Psi$ , então tem-se uma equação de primeira ordem com separação de variáveis, a qual pode ser escrita de acordo:

$$\psi = \phi' = C_1 e^{-\eta^2} \quad (\text{A.22})$$

Uma segunda integração é dada por:

$$\phi = C_1 \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta + C_2 \quad (\text{A.23})$$

onde  $\eta = 0$  foi arbitrariamente selecionado para o limite inferior da integral indefinida. Caso houvesse uma mudança no limite inferior  $\eta = 0$  para um valor diferente, significaria uma mudança do valor da constante  $C_2$ , ainda indeterminada. Aplicando-se as duas condições de contorno, tem-se:

$$\phi = 1 - \frac{\int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta}{\int_0^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta \quad (\text{A.24})$$

A razão das integrais que é apresentada na equação (A.24) é chamada de função erro, cuja abreviação é  $\text{erf } \eta$ . Ela é uma função bastante conhecida e pode ser facilmente avaliada nas tabelas. Portanto, a solução pode ser escrita como:

$$\frac{C_A}{C_{ASL}} = 1 - \text{erf} \frac{x}{\sqrt{4 \frac{\delta_{AL}}{v_{max}} z}} \quad (\text{A.25})$$

Uma vez que o perfil de concentração é conhecido, pode-se determinar a taxa de transferência de massa. O fluxo de massa local na superfície  $x = 0$  a uma determinada posição de  $z$ , é representado da seguinte forma:

$$N_{Ax}(z)|_{x=0} = -\delta_{AL} \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0} = C_{ASL} \sqrt{\frac{\delta_{AL} v_{max}}{\pi z}} \quad (\text{A.26})$$

O total de moles de  $A$  transferido por unidade de tempo do gás para o filme líquido é:

$$\begin{aligned}
\bar{W}_L &= \int_0^W \int_0^L N_{Ax}|_{x=0} dz dy \\
&= WC_{ASL} \sqrt{\frac{\delta_{AL} v_{max}}{\pi}} \int_0^L z^{-1/2} dz \\
&= WLC_{ASL} \sqrt{\frac{4\delta_{AL} v_{max}}{\pi L}}
\end{aligned} \tag{A.27}$$

Sabendo-se que a taxa de transferência de massa é diretamente proporcional à raiz quadrada da difusividade e inversamente proporcional à raiz quadrada do tempo de exposição,  $t_{exp} = \frac{L}{v_{max}}$ , tem-se o fluxo de massa proposto por Higbie representado pela seguinte expressão:

$$N_A = \sqrt{\frac{4\delta_{AL}}{\pi t_{exp}}} C_{ASL} \tag{A.28}$$

**APÉNDICE B**

## SOLUÇÃO ANALÍTICA

Aplicando-se a transformada de Laplace à equação (16):

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial \xi} \right) = p \bar{\theta} \quad (\text{B.1})$$

$$\text{C. I: } \tau = 0, \quad \bar{\theta} = 0; \quad (\text{B.2})$$

$$\text{C.C.1: } \xi = 1, \quad \bar{\theta} = \bar{\theta}_{SG}(p); \bar{\theta}' = \bar{\theta}'_{SL}(p); \bar{\theta}_{SG}(p) = \bar{\theta}_{SL}(p); \quad (\text{B.3})$$

$$\text{C.C.2: } \xi = 0, \quad \bar{\theta} < \infty. \quad (\text{B.4})$$

Aplicando-se uma mudança de variáveis à equação (B.1):

$$\eta = \bar{\theta} \xi \quad (\text{B.5})$$

Derivando a equação (B.5) em relação à coordenada espacial adimensionalizada, logo depois, substituindo-se na equação (B.1), chega-se:

$$\frac{d^2 \eta}{d \xi^2} - p \eta = 0 \quad (\text{B.6})$$

Integrando a equação (B.6), chega-se à seguinte solução:

$$\eta = C_1^* \sinh(\sqrt{p} \xi) + C_2^* \cosh(\sqrt{p} \xi) \quad (\text{B.7})$$

Assim, de acordo com a equação (B.5), tem-se:

$$\bar{\theta} = C_1^* \frac{\sinh(\sqrt{p} \xi)}{\xi} + C_2^* \frac{\cosh(\sqrt{p} \xi)}{\xi} \quad (\text{B.8})$$



Para que  $\bar{\theta}$  tenha um valor finito em  $\xi = 0$ , C.C.2 na equação (B.4), o termo  $\frac{\cosh(\sqrt{p}\xi)}{\xi}$  não pode existir, ou seja,  $C_2^* = 0$ .

Fazendo  $C_1^* = C$ , tem-se:

$$\bar{\theta} = \frac{C \sinh(\sqrt{p}\xi)}{\xi} \quad (\text{B.9})$$

e

$$\left. \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = C[\sqrt{p} \cosh \sqrt{p} - \sinh \sqrt{p}] \quad (\text{B.10})$$

Aplicando-se a transformada de Laplace à equação (40), aproveitando-se o método da convolução para o produto de funções, através da propriedade distributiva, obtém-se o seguinte resultado:

$$-\frac{1}{p} \left. \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = H \left[ \sqrt{\pi} \frac{1}{\sqrt{p}} \bar{\theta}_{SL} \bar{L}(\theta_{SL}) - \theta_L \sqrt{\pi} \frac{1}{\sqrt{p}} \bar{G}(\theta_{SL}) \right] \quad (\text{B.11})$$

$$\text{onde: } L(\theta_{SL}) = \left( 1 + \frac{F}{\sqrt{1 - \theta_{SL}(\lambda_1)} + \sqrt{1 - \theta_L}} \right) \quad (\text{B.12})$$

$$G(\theta_{SL}) = \left( 1 + \frac{F}{\sqrt{1 - \theta_{SL}(\tau - \lambda_2)} + \sqrt{1 - \theta_L}} \right) \quad (\text{B.13})$$

e  $\lambda_1, \lambda_2$  são constantes que transladam o tempo de tal forma, que  $\theta_{SL}$  é nula quando  $\tau < 0$ .

Substituindo-se a equação (B.10) em (B.11):

$$-\frac{C}{p} (\sqrt{p} \cos \sqrt{p} - \sin \sqrt{p}) = H \left( \sqrt{\pi} \frac{1}{\sqrt{p}} \bar{\theta}_{SL} \bar{L}(\theta_{SL}) - \theta_L \sqrt{\pi} \frac{1}{\sqrt{p}} \bar{G}(\theta_{SL}) \right) \quad (\text{B.14})$$

Sabendo-se da relação considerada na condição de contorno (B.3), tem-se que a equação (B.14) fica em função da transformada de Laplace de  $\theta_{SG}$ , conforme a expressão a seguir:

$$-\frac{C}{p}(\sqrt{p} \cos \sqrt{p} - \operatorname{sen} \sqrt{p}) = H \left( \sqrt{\pi} \frac{1}{\sqrt{p}} \bar{\theta}_{SL} \bar{L}(\theta_{SG}) - \theta_L \sqrt{\pi} \frac{1}{\sqrt{p}} \bar{G}(\theta_{SG}) \right) \quad (\text{B.15})$$

No entanto, a fim de aplicar a condição de contorno em que  $\bar{\theta} = \bar{\theta}_{SG}(p)$ , equação (B.3), para determinar o valor da constante  $C$ , os valores de  $\bar{L}(\theta_{SG})$  e  $\bar{G}(\theta_{SG})$  na equação (B.15), devem ser desdobrados em função  $\bar{\theta}_{SG}(p)$ , para que se possa explicitar o valor de  $\bar{\theta}_{SG}(p)$  e aplicar a condição de contorno, juntamente com a equação (B.9). Só que  $\bar{L}(\theta_{SG})$  e  $\bar{G}(\theta_{SG})$  são funções implícitas de  $\theta_{SG}$  que é desconhecida. Dessa forma, a solução analítica desse problema, apresenta grandes dificuldades matemáticas, pois a transformada de Laplace para este caso, não se encontra nas tabelas convencionais adotadas na literatura. Por esta razão, utilizou-se uma resolução numérica das equações da modelagem.

## APÊNDICE C

## MÉTODO DA COLOCAÇÃO ORTOGONAL

A solução analítica de um sistema de equações diferenciais ordinárias ou parciais, torna-se uma tarefa difícil, mesmo que o problema apresente uma estrutura simples.

Um dos métodos numéricos mais versáteis para aplicações em computador é o denominado COLOCAÇÃO ORTOGONAL [VILLADSEN e MICHELSEN (1978)]. O princípio deste método consiste em expandir as equações diferenciais em polinômios ortogonais, obtendo-se desse modo uma solução aproximada.

Comumente, as equações diferenciais na engenharia são do tipo de condição de fronteira. A colocação ortogonal transforma este problema naquele de valor inicial, relevando as condições de contorno originais. É um dos chamados métodos dos resíduos ponderados, caracterizado pelo critério de que os resíduos devem ser nulos em pontos definidos no espaço para garantir uma melhor exatidão do modelo. Isto se deve a solução aproximada nesses pontos corresponder precisamente ao valor da função discretizada.

Supondo a equação diferencial:

$$g(y^m, y^{m-1}, \dots, y', x) = 0 \quad (\text{C.1})$$

ela será aproximada para o polinômio:

$$y_N = \sum_{i=0}^N a_i x^i \quad (\text{C.2})$$

ele será aplicado em cada ponto de colocação. Temos então:

índice  $N$  = grau do polinômio;

$x^j$  =  $(N+1)$  pontos de colocação;

$a_i$  =  $(N+1)$  coeficientes dos pontos de colocação, ajustáveis às condições de contorno.

O procedimento para cálculo dos coeficientes obedece a um critério de minimização de erro. Para isto, definiu-se o resíduo  $R(x, y_N)$ :

$$R(x, y_N) = g(y_N^m, y_N^{m-1}, \dots, y_N', y_N, x) \quad (\text{C.3})$$

e sua integral ponderada no intervalo de colocação deve satisfazer:

$$\int_a^b W_j R(x, y_N) dx = 0 \quad (\text{C.4})$$

onde:

$W_j$  = função ponderada;

$a, b$  = limites do intervalo físico de colocação.

No caso da colocação, a escolha de  $W_j$  recai sobre a função delta de Dirac:

$$W_j = \delta(x - x_j) \quad (\text{C.5})$$

cujas propriedades genéricas são as seguintes:

$$\delta(x - x_j) = 0, \quad x \neq x_j \quad (\text{C.6})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_j) dx = 1 \quad (\text{C.7})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_j) f(x) dx = f(x) \quad (\text{C.8})$$

Assim, tem-se a dedução:

$$\int_a^b \delta(x - x_j) R(x, y_N) dx = R(x_j, y_N) = 0 \quad (\text{C.9})$$

Torna-se suficiente notar que os resíduos calculados nos pontos de colocação se anulam e a função polinomial se iguala à função original do problema nesses pontos. Daí, essa imposição fixa os coeficientes tais que promovam desvios pequenos da solução aproximada em relação aos resultados exatos.

A série de polinômios ortogonais pertencente ao somatório existente na fórmula da colocação, atende as propriedades de ortogonalidade. Segundo essas condições, os coeficientes das citadas expansões são numericamente determinados. As raízes do polinômio ortogonal de

maior grau são escolhidas para representar os pontos de colocação. Por exemplo, temos o desenvolvimento dos polinômios em combinações lineares através de  $P_N^{(\alpha,\beta)}(x)$ :

$$P_N^{(\alpha,\beta)}(x) = \sum_{i=0}^N (-1)^{N-i} c_i x^i \quad (\text{C.10})$$

onde:

$\alpha, \beta =$  vetores de posição;

$c_0 = 1$  e os  $N$  coeficientes remanescentes são encontrados diretamente das propriedades de ortogonalidade que correspondem a:

$$\int_0^1 W(x) P_k(x) P_N(x) dx = 0 \quad (\text{C.11})$$

O índice  $k \neq N$ ;

$k = 0, 1, \dots, N-1$ ;

assim, a função ponderação  $W(x)$  é positiva no intervalo aberto de colocação  $(0,1)$ .

Como foi demonstrado, gerou-se uma família de polinômios ortogonais entre si, cuja interpretação geométrica pode ser vista como dois vetores perpendiculares no espaço de dimensão  $N$ . Desde que  $N$  represente um valor grande, as coordenadas dos vetores são aproximadas às funções contínuas das variáveis independentes.

O polinômio escolhido para a determinação dos pontos de colocação foi o de Jacobi. Extraindo-se as raízes de sua respectiva expressão:

$$\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha x^j P_N^{(\alpha,\beta)} dx = 0 \quad (\text{C.12})$$

O índice  $j = 0, 1, \dots, N-1$ .

O polinômio de interpolação de Lagrange foi utilizado neste trabalho para aproximação das equações diferenciais. Ele é representado pela seguinte fórmula:

$$Y_N(x) = \sum_{i=1}^{N+1} y(x_i) l_i(x) \quad (\text{C.13})$$

onde:

$x_i$  = pontos de colocação;

$l_i$  = função variável e integrável.

O problema a ser resolvido, deve ser avaliado quanto a sua condição de simetria. Dependendo do seu comportamento físico, ele pode ser dividido em expansões de funções pares (simétrico) ou ímpares (não-simétrico):

## 1 - PROBLEMA NÃO-SIMÉTRICO

$$Y(x) = x + x(1-x) \sum_{i=1}^N a_i P_{i-1}(x) \quad (\text{C.14})$$

## 2 - PROBLEMA SIMÉTRICO

Utilizaremos polinômios em torno de  $x^2$  para garantir a simetria:

$$Y(x^2) = Y(1) + (1-x^2) \sum_{i=1}^N a_i P_{i-1}(x^2) \quad (\text{C.15})$$

agrupando-se os termos:

$$Y(x^2) = \sum_{i=1}^{N+1} b_i P_{i-1}(x^2) = \sum_{i=1}^{N+1} d_i x^{2i-2} \quad (\text{C.16})$$

Reportando-se ao caso simétrico, presente neste trabalho e rescrevendo a equação (C.16) em cada ponto de colocação, tem-se:

$$Y(x_j^2) = \sum_{i=1}^{N+1} d_i x_j^{2i-2} \quad (\text{C.17})$$

e derivando:

$$\frac{dY(x_j^2)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+1} d_i (2i-2) x_j^{2i-3} \quad (\text{C.18})$$

$$\frac{d^2 Y(x_j^2)}{dx^2} = \sum_{i=1}^{N+1} d_i (2i-2)(2i-3) x_j^{2i-4} \quad (\text{C.19})$$

Colocando-se as equações (C.17), (C.18) e (C.19) em notação matricial, respectivamente:

$$Y = Qd \quad (\text{C.20})$$

$$\frac{dY}{dx} = Cd \quad (\text{C.21})$$

$$\frac{d^2 Y}{dx^2} = Dd \quad (\text{C.22})$$

com:

$$Q_{ji} = x_j^{2i-2} \quad (\text{C.23})$$

$$C_{ji} = (2i-2)x_j^{2i-3} \quad (\text{C.24})$$

$$D_{ji} = (2i-2)(2i-3)x_j^{2i-4} \quad (\text{C.25})$$

temos então:

$$d = Q^{-1}Y \quad (\text{C.26})$$

e substituindo (C.26) em (C.21) e (C.22):

$$\frac{dY}{dx} = CQ^{-1}Y = AY = \sum_{i=1}^{N+1} A_{ji} Y(x_i) \quad (\text{C.27})$$

$$\frac{d^2 Y}{dx^2} = DQ^{-1}Y = BY = \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} Y(x_i) \quad (\text{C.28})$$



O somatório que substitui as derivadas em cada ponto de colocação é expresso pelo produto de uma matriz de discretização pelo vetor composto pelos valores da variável derivada.

Analisando-se o sistema deduzido, as equações diferenciais apresentam uma solução relativamente simples. Conhecidos os valores dos pontos de colocação, temos condições de determinar as matrizes  $A$  e  $B$ , uma vez que são funções de  $C$ ,  $D$  e  $Q'$ , as quais só dependem dos pontos de colocação.

Uma subrotina apresentada no programa desenvolvido neste trabalho, avalia esses pontos, além dos coeficientes que participam dos somatórios, baseando-se no cálculo das raízes da família de polinômios ortogonais escolhida. Os dados requisitados para tal, consistem na seleção do número de pontos internos e dos vetores de posição  $\alpha$  e  $\beta$ , lembrando que a quantidade desses pontos define a ordem do sistema.

Designou-se para todos os casos estudados neste trabalho que o número de pontos de colocação fosse igual a oito e os valores de  $\alpha = 20$  e de  $\beta = 0$ . Este resultado foi obtido através de um estudo amplo em que se demonstrou que os polinômios escolhidos com este grau, permite uma convergência do modelo em todas as condições operacionais estipuladas. A distribuição dos pontos mais próximos do centro da bolha, devido aos valores escolhidos para  $\alpha$  e para  $\beta$ , concentra-os em posições altamente não-lineares do perfil, conduzindo a uma convergência do modelo com uma maior precisão.

## APLICAÇÃO DA COLOCAÇÃO ORTOGONAL ÀS EQUAÇÕES DO MODELO

Aplicaremos a colocação ortogonal às equações (16), (18), (19) e (40), respectivamente, e não utilizaremos a condição de simetria representada pela equação (20) pois se torna desnecessária para o emprego do método numérico, o resultado obtido é:

$$\frac{2}{\xi_j} \sum_{i=1}^{N+1} A_{ji} \theta_i + \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} \theta_i = \frac{\partial \theta_j}{\partial \tau} \quad (\text{C.29})$$

índice  $j = 1, \dots, N$

$$\text{C. I.:} \quad \tau = 0, \theta_j = 0 \quad j = 1, \dots, N \quad (\text{C.30})$$

$$\text{C.C.1:} \quad j = N+1, \quad \begin{cases} \theta = \theta_{G,N+1} \\ \theta_L = \theta_{L,N+1} \end{cases} \quad (\text{C.31})$$

$$\text{C.C.3: } j=N+1, \quad \sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} \theta_i = H \left[ I + \frac{F}{\sqrt{I-\theta_{L,N+1}} + \sqrt{I-\theta_L}} \right] \frac{(\theta_{L,N+1} - \theta_L)}{\sqrt{\tau}} \quad (\text{C.32})$$

## BIBLIOGRAFIA

- ANDRADE, A. L. *Transferência de Calor Transiente em Processos de Borbulhamento*. Tese de Mestrado SC., COPPE/UFRJ, 1972.
- ANDRADE, A. L. *Transferência de Calor em Bolhas Superaquecidas*. Tese de Doutorado Sc., COPPE/UFRJ, 1985.
- ALLAN, J. C. and MANN R. Reactive Exothermic Gas Absorption - Improved Analytical Predictions from a Hyperbolic Solubility Approximation. *Chemical Engineering Science*, 34 : 413-415, 1979.
- ALLAN, J. C. and MANN, R. Heat and Mass Transfer Multiplicity in Exothermic Gas Absorption. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60 : 566-568, 1982.
- ASAI, S. et al. Nonisothermal Gas Absorption with Chemical Reaction. *AIChE Journal*, 31(8) : 1304-1312, 1985.
- AL-UBAIDI, B. H. and SELIM, M. S. Role of Liquid Reactant Volatility in Gas Absorption with an Exothermic Reaction. *AIChE Journal*, 38(3) :363-376, 1992.
- ABRAMZON, B. and BORDE, I. Conjugate Unsteady Heat Transfer from a Droplet in Creeping Flow. *AIChE Journal*, 26 : 536-544, 1980.
- BHATTACHARYA, A. et al. Gas Absorption with Exothermic Bimolecular Reaction in a Thin Liquid Film : Fast Reactions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66 : 599-604, 1988.
- BJERLE, I. et al. Absorption of SO<sub>2</sub> in CaCO<sub>3</sub> - Slurry in a Laminar Jet Absorber. *Chemical Engineering Science*, 27 : 1853-1861, 1972.
- BIRD, R. B. et al. *Transport Phenomena*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1960.
- COCKX, A. et al. Modelling of Mass Transfer Coefficient K<sub>L</sub> in Bubble Columns. *Trans. I. Chem. E.*, 73 :627:631, 1995.
- CLIFT, R. et al. *Bubbles, Drops and Particles*. New York, Academic Press, 1978.
- CARNAHAN, B. et al. *Applied Numerical Methods*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1969.
- CHANG, C. S. and ROCHELLE, G. T. SO<sub>2</sub> Absorption into Aqueous Solutions. *A. I. Ch. E. Journal*, 27(2) : 292-298, 1981.
- DANCKWERTS, P. V. Gas Absorption with Instantaneous Reaction. *Chemical Engineering Science*, 23 : 1045-1051, 1968.
- DAVIDSON, J. F. and HARRISON, D. *Fluidised Particles*. New York, Cambridge University Press, 1963.

- DAUBERT, T. E. and DANNER, R. P. *Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds*. New York, American Institute of Chemical Engineers, 1985.
- DEINDOERFER, F. H. and HUMPHREY, A. E. Mass Transfer from Individual Gas Bubbles. *Fermentation Research & Engineering*, 53(9) : 755-759, 1961.
- EIGEN, M. et al. Die Geschwindigkeit der Hydratation von  $\text{SO}_2$  in WaBriger Losung. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 30 : 130-136, 1961.
- FRANK, M. J. W. et al. Modelling of Simultaneous Mass and Heat Transfer with Chemical Reaction Using the Maxwell- Stefan Theory - I. Model Development and Isothermal Study. *Chemical Engineering Science*, 50(10) : 1645-1659, 1995-I.
- FRANK, M. J. W. et al. Modelling of Simultaneous Mass and Heat Transfer with Chemical Reaction Using the Maxwell-Stefan Theory - II. Non-Isothermal Study. *Chemical Engineering Science*, 50(10) : 1661-1671, 1995-II.
- HAN, S. B. and PARK, P. W. Absorption from a Rising Bubble of  $\text{SO}_2$  in Pure Water. *International Chemical Engineering*, 30(2) : 308-317, 1990.
- HACKENBERG, C. M. *On the Unsteady Resistance of Submerged Spherical Bodies*. PhD. Thesis. University of Florida, 1969.
- HIKITA, H. et al. Absorption of Sulfur Dioxide into Water. *A. I. Ch. E. Journal*, 24(1) : 147-149, 1978.
- JOHNSTONE, H. F. and LEPPLA, P. W. The Solubility of Sulfur Dioxide at Low Partial Pressures. The Ionization Constant and Heat of Ionization of Sulfurous Acid. *Journal of American Chemical Society*, 56 : 2233-2238, 1934.
- HONG, W. and BRAUER, H. Gas-Liquid Mass Transfer in Bubble - Column Reactors. *International Chemical Engineering*, 29 : 388-434, 1989.
- KLEINMAN, L. S. and REED, X. B. Jr. Interphase Mass Transfer from Bubbles, Drops and Solid Spheres: Diffusional Transport Enhanced by External Chemical Reaction. *American Chemical Society*, 34 : 3621-3631, 1995.
- LEYE, L. D. and FROMENT, G. F. Rigorous Simulation and Design of Columns for Gas Absorption and Chemical Reaction - I. *Computers & Chemical Engineering*, 10(5) : 493-504, 1986.
- LEYE, L. D. and FROMENT, G. F. Rigorous Simulation and Design of Columns for Gas Absorption and Chemical Reaction - II. *Computers & Chemical Engineering*, 10(5) : 505-515, 1986.
- LANDOLT - BORNSTEIN. *Physikalisch - Chemische Tabellen*. Berlim, Sringer-Verlag, 1960.

- MANN, R. and MOYES, H. Exothermic Gas Absorption with Chemical Reaction. *AIChE Journal*, 23(1) : 17-23, 1977.
- NGUYEN, H. D. et al. Unsteady Conjugate Heat Transfer Associated with a Translating Droplet: A Direct Numerical Simulation. *Numerical Heat Transfer, part A*, 24 : 161-180, 1993.
- OVEJERO, G. et al. The Use of Gas Absorption Correlations for Mass Transfer Coefficients in Distillation Processes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 35(11) : 2963-2968, 1992.
- OLIVER, D. L. R. and CHUNG, J. N. Conjugate Unsteady Heat Transfer of a Translating Droplet at Low Reynolds Numbers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 29 : 879-887, 1986.
- OLIVER, D. L. R. and CHUNG, J. N. Unsteady Conjugate Heat Transfer from a Translating Fluid Sphere at Moderate Reynolds Number. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 33 : 401-408, 1990.
- PANGARKAR, V. G. Gas Absorption with Reaction in a Solution Containing a Volatile Reactant. *Chemical Engineering Science*, 29 : 877-882, 1974.
- PASIUK-BRONIKOWSKA, W. and RUDZINSKI, K. J. Absorption of SO<sub>2</sub> into Aqueous Systems. *Chemical Engineering Science*, 46(9) : 2281-2291, 1991.
- PRAUSNITZ, J. M. et al. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. New Jersey, Prentice- Hall, Inc., 1986.
- PRESS, W. H. et al. *Numerical Recipes in FORTRAN. The art of Scientific Computing*. New York, Cambridge University Press, 1988.
- RABE, A. E. and HARRIS, J. F. Vapor Liquid Equilibrium Data for the Binary System, Sulfur Dioxide and Water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 8(3) : 333-336, 1963.
- REID, R. C. et al. *The Properties of Gases and Liquids*. New York, McGraw-Hill, Inc., 1987.
- RODEMERCCK, U. and SEIDEL, A. Analysis of Transient Mass Transfer Measurements in Bubbles Columns. *Chemical Engineering Science*, 46(3) : 908-912, 1991.
- ROBINSON, R. A. and STOKES, R. H. *Electrolyte Solutions*. London, Butterworths, 1959.
- SHAIKH, A. A. and VARMA, A. Gas Absorption with Chemical Reaction : The Case Involving a Volatile Liquid Reactant. *Chemical Engineering Science*, 39(11) : 1639-1641, 1984.
- SHAH, Y. T. Gas-Liquid Interface Temperature Rise in the Case of Temperature-Dependent Physical, Transport and Reaction Properties. *Chemical Engineering Science*, 27 : 1469-1474, 1972.

- SHERRILL, M. S. and NOYES, A. A. The Inter-Ionic Attraction Theory of Ionized Solutes VI. The Ionization and Ionization Constants of Moderately Ionized Acids. *Journal of American Chemical Society*, 48 : 1861-1873, 1926.
- SIDEMAN, S. Direct Contact Heat Transfer between Immiscible Liquids. *Advances in Chemical Engineering*, 6 : 207-286, 1966.
- TREYBALL, R. E. *Mass Transfer Operations*. New York, McGraw-Hill, Inc., 1980.
- WEI-CHUNG YU and ASTARITA, G. Design of Packed Towers for Selective Chemical Absorption. *Chemical Engineering Science*, 42(3) :425-433, 1987.
- VILLADSEN, J. and MICHELSEN, M. L. *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*. New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1978.
- VULCHANOV, N. L. and BOYADJIEV, C. B. Influence of the Interphase Mass Transfer on the Rate of Mass Transfer-2. The system 'Gas-Liquid'. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 33(9) : 2045-2049, 1990.
- ZARITZKY, N. E. and CALVELO, A. Internal Mass Transfer Coefficient within Single Bubbles. Theory and Experiment. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 57 : 58-64, 1979.