

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA ALTURA DE ESPUMAS DE
SOLUÇÕES POUCO VISCOSAS EM COLUNAS DE
BORBULHAMENTO**

Carlos Alberto Castor Junior

Projeto Final de Curso

Orientadores

Pror. Eduardo Mach de Queiroz, D.Sc.

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Ricardo Carvalho Rodrigues, M.Sc

Rio de Janeiro - Brasil

Outubro de 2008

ESTUDO EXPERIMENTAL DA ALTURA DE ESPUMAS DE SOLUÇÕES POUCO VISCOSAS EM COLUNAS DE BORBULHAMENTO

Carlos Alberto Castor Junior

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico

Aprovado por:

Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Veronica Maria de A. Calado, D.Sc.

Orientado por:

Eduardo Mach Queiros, D.Sc.

Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Ricardo Carvalho Rodrigues, M.Sc.

Agradecimentos

Agradeço a minha mãe Lucimar por toda a paciência e força durante toda a minha graduação e toda a minha vida e agradeço também àquele que não pode estar compartilhando mais um passo importante dentre muitos que ainda darei, o meu pai Carlos.

Aos meus orientadores Paulo Laranjeira da Cunha Lage e Ricardo Carvalho Rodrigues pela incrível paciência que demonstraram durante todo esse tempo que convivência, além dos puxões de orelha, mas buscando sempre a correção e a evolução do trabalho. E também pela seriedade que ambos tiveram comigo, dando suporte para as inúmeras dúvidas que surgiram. Levando ao crescimento profissional.

Agradeço a minha eterna filósofa e amor da minha vida, Mariana, por sempre me apoiar e compreender minhas constantes ausências mas que serão recompensadas com a eternidade que nos aguarda.

Agradeço aos meus queridos e amados amigos Gabriel e também meu orientador Ricardo, mais conhecido como Tubarão, que souberam me ouvir, me aconselhar e me acompanhar durante todo esse processo de conhecimento.

E, é claro, agradeço àquele detentor da maior força existente no universo, Deus.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessário para obtenção do grau de Engenheiro Químico

ESTUDO EXPERIMENTAL DA ALTURA DE ESPUMAS DE SOLUÇÕES POUCO VISCOSAS EM COLUNAS DE BORBULHAMENTO

Carlos Alberto Castor Junior

Outubro, 2008

Orientadores: Prof. Eduardo Mach Queiros, D.Sc.

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Ricardo Carvalho Rodrigues, M.Sc.

A formação de espumas ocorre frequentemente em processos industriais, sendo usadas na separação sólido-líquido, como ocorre no processamento de minerais, pelo processo de flotação - nos processos biotecnológicos de separação de proteínas, e nos processos de fermentação em bioreatores. Em outros casos, a formação de espumas é indesejável, como nos processos fermentativos, no processamento de alimentos, na produção de tintas e nas colunas de destilação. Um dos problemas da formação de espumas é a diminuição na eficiência de pratos perfurados e deterioração na qualidade do produto em colunas de destilação. Diante desses fatores, expõe-se a necessidade de um maior conhecimento sobre o comportamento em espumas. Assim, este trabalho propõe-se à realização de uma análise investigativa através de experimentos que visam verificar a validade da correlação desenvolvida na literatura para a altura estacionária de espumas em líquidos viscosos. Técnicas experimentais foram executadas, que abrange o planejamento experimental, fez-se a abordagem de correlações para o raio da bolha e testes dessas correlações através de experimentos e, ainda, estimação de parâmetros e reconhecimento e análise dos seus erros. Para, enfim, comparar dados experimentais extraídos deste trabalho com a correlação proposta da literatura. Mostrando boa concordância entre os dados experimentais e os preditos pela correlação.

Sumário

1	O que é Espuma?	2
1.1	Motivação	4
1.2	Objetivo do Trabalho	5
2	Fenômenos Físicos	6
2.1	Tensão Superficial	6
2.2	Efeito da Temperatura	11
2.3	Espumas	12
2.3.1	Estabilidade de Espumas	14
3	Revisão Bibliográfica	17
3.1	Caracterização Hidrodinâmica	17
3.1.1	Colunas de Borbulhamento	17
3.1.2	Parâmetros Hidrodinâmicos	18
3.1.3	Regimes de Borbulhamento	19
3.2	Modelagem da Altura de Espumas	22
3.2.1	Modelagem proposta por Pilon et al. [2001]	25
4	Metodologia Experimental	29
4.1	Reagentes e Métodos Analíticos	30
4.2	Montagem Experimental	30
4.3	Procedimento Operacional	32
4.3.1	Metodologia para Medição do Raio da Bolha	34

5	Resultados e Discussões	35
5.1	Resultados Preliminares	35
5.1.1	Raio da Bolha	40
5.2	Resultados	43
5.2.1	Estimação de Parâmetros	45
6	Conclusão	49
A	Curvas de Calibração	56
A.1	Rotômetros	56
A.2	Picnômetro	57
B	Modelos para Predição de Propriedades Físicas	59
B.1	Diâmetro da Bolha	59
B.2	Tensão Superficial	60
B.3	Viscosidade	60

Lista de Figuras

1.1	Visualização dos tipos de espuma	4
2.1	Distribuição de forças nas moléculas de água	7
2.2	Distribuição do soluto na interface do líquido, onde a parte polar está voltada para o interior da solução	10
2.3	Variação linear da tensão superficial com a temperatura de saturação da água em contato com vapor, obtida por Jasper. Figura adaptada de Carey [1992]	12
2.4	Borda de Plateau	13
3.1	Regimes de borbulhamento de acordo com Zahradník et al. [1997]	20
3.2	Mapeamento dos regimes de operação por meio da variação da retenção gasosa em função da velocidade superficial do gás	21
3.3	Bolhas geradas por um distribuidor em uma coluna de borbulhamento	21
3.4	Compilação de dados experimentais encontrados na literatura para soluções altamente viscosas	25
3.5	Demonstração de uma camada de espuma gerada por borbulhamento de gás e coordenadas do sistema com suas notações	26
4.1	Unidade experimental de determinação de altura de espumas utilizada neste trabalho. Legenda: (1) Coluna de Saturação; (2) Coluna de Borbulhamento; (3) Aquecimento Elétrico; (4) Sensor Termopar tipo K; (5) Termoresistência pt-100; (6) Rotâmetro; (7) e (8) Manômetros; (9) e (10) Controle de Temperatura	31

5.1	Unidade experimental inicial para determinação de altura de espumas. Legenda: (1) Controle de Temperatura; (2) Coluna de Borbulhamento; (3) Rotâmetro; (4) e (5) Manômetros e (5) Termoresistência pt-100	35
5.2	Resultado do experimento investigativo com $c = 3\%$, $H_o = 20cm$ e $u_g = 4,0cm/s$.	36
5.3	Variação da altura de espuma com o tempo	36
5.4	Variação da temperatura da solução com o tempo	37
5.5	Resultado do experimento investigativo com $c = 3\%$, $H_o = 20cm$ e $u_g = 4,0cm/s$ com a nova configuração	38
5.6	Resultado do experimento investigativo com $c = 3\%$, $H_o = 20cm$ e $u_g = 4,0cm/s$ com a nova configuração	38
5.7	Sistema operando com a coluna de saturação despressurizada, com $c = 3\%$, $H_o = 20cm$ e $u_g = 3,0cm/s$	39
5.8	Determinação de u_m	43
5.9	Determinação de u_m	43
5.10	Determinação de u_m	44
5.11	Visualização da formação de espuma estacionária para 6% de n-propanol a 5,03 cm/s	44
5.12	Variação da altura de espuma ao longo do tempo para uma solução de 3% (p/p) de n-propanol	45
5.13	Variação da altura de espuma ao longo do tempo para uma solução de 6% (p/p) de n-propanol	46
5.14	Variação da altura de espuma ao longo do tempo para uma solução de 9% (p/p) de n-propanol	46
5.15	Correlação dos números adimensionais Π_2 e Π_1	47
5.16	Comparação dos valores preditos pela correlação de altura estacionária de espuma com os dados experimentais obtidos neste trabalho	48
A.1	Curva de calibração para o primeiro rotâmetro com o ar a 4 bar, aproximadamente . .	57
A.2	Curva de calibração para o segundo rotâmetro com o ar a 4 bar, aproximadamente . .	57
A.3	Curva de calibração para a concentração em função da densidade relativa	58

Lista de Tabelas

1.1	Trabalhos encontrados na literatura que utilizaram soluções pouco viscosas para estudos de espumas estacionárias	5
5.1	Condições experimentais usadas neste trabalho utilizando n-propanol	40
5.2	Valores das propriedades fisico-químicas utilizados neste trabalho	40
5.3	Comparação dos diâmetros da bolha calculados segundo os modelos empírico e teórico com os dados obtidos experimentalmente	42
5.4	Comparação dos parâmetros adimensionais de Pilon et al. [2001] aos obtidos no presente trabalho	47
5.5	Parâmetros estimados utilizando o <i>software Statistica</i> ®, para uma altura inicial fixa de solução	48

Capítulo 1

O que é Espuma?

Para compreender o que é uma espuma, é preciso definir os diferentes graus de mistura de duas ou mais substâncias. Considere o caso da mistura de duas substâncias, na qual as partículas constituintes de uma delas são dispersas entre os constituintes da outra, formando uma dispersão. As dispersões podem ser classificadas de acordo com o tamanho das partículas dispersas (Schick [2004]) em:

- **Soluções verdadeiras:** A dimensão média das partículas é inferior a 1 nm. Defini-se este tipo de mistura homogênea de duas ou mais substâncias como soluções. São alguns exemplos deste tipo de mistura: açúcar em água, sal em água, éter em álcool.
- **Soluções coloidais (colóides):** A dimensão média das partículas varia entre 1 nm e 1 μm . Coloquialmente, diz-se que as dispersões coloidais são dispersões intermediárias entre as soluções verdadeiras e os sistemas heterogêneos, havendo casos em que as partículas dispersas são maiores do que as moléculas, mas não suficientemente grandes para se depositarem pela ação da gravidade. As partículas coloidais podem ser bolhas de gás, gotas líquidas ou partículas sólidas. Como exemplos deste tipo de mistura, podem-se citar: geléia, pedra pomes, sangue, leite, fumaça, bruma ou nevoeiro e etc.
- **Sistema multifásico:** A dimensão média das partículas localiza-se acima de 100 nm. Estas partículas são formadas por grandes aglomerados de átomos, íons ou moléculas. Deste modo, defini-se este tipo como uma mistura heterogênea de duas ou mais substâncias - em que partículas sólidas se apresentam não dissolvidas, total ou parcialmente, em presença de meio líquido -

na qual as partículas podem sedimentar espontaneamente ou, por exemplo, mediante uma centrifugação comum. Há exemplos deste tipo de solução: terra suspensa em água, giz ($CaCO_3$) em água, solução de cloreto de prata ($AgCl$) em água, etc.

Após essa pequena introdução sobre os tipos de misturas, conceitua-se uma espuma como uma dispersão composta por materiais líquidos ou sólidos que contêm alvéolos em seu interior. Ela se apresenta em dois estados:

1. **Espumas líquidas:** Este tipo de espuma é constituída, basicamente, de bolhas de gás dispersas em uma pequena quantidade de líquido. Alguns exemplos são: espumas de cerveja, espumas de barbear, espuma do mar, espumas usadas em extinção de incêndios etc.
2. **Espumas sólidas:** Este tipo de espuma é constituída, basicamente, de bolhas de gás dispersas em um sólido, (a quantidade de sólido) cuja quantidade pode ser grande ou pequena. Por exemplo: almofada de dormir, esponja de lavar louça, bolos, etc.

De acordo com o exposto acima, espumas podem ser soluções coloidais ou suspensões, em que a fase dispersa é um gás e o dispersante pode ser um líquido ou um sólido. Este trabalho tem seu escopo centrado no estudo de espumas líquidas. Daqui por diante, qualquer citação da palavra *espuma*, refere-se somente à espuma líquida.

Espumas líquidas podem ser definidas como um conjunto randômico de bolhas de gás em uma quantidade relativamente pequena de líquido. As bolhas são separadas por um filme líquido e estabilizadas, por efeitos físico-químicos. As bolhas podem ser formadas por reações químicas, na fase líquida ou por injeção de gás na fase líquida por um simples orifício, múltiplos orifícios ou através de um meio poroso.

Quando uma espuma é formada, ela se classifica como: espuma “seca” ou espuma “molhada”. Para o primeiro tipo formado, há uma fração de volume líquido menor que 10%, e as bolhas que compõem este tipo de espuma possuem uma forma poliédrica, separadas por finas películas de líquido. Para o segundo tipo formado, há uma fração de volume líquido que se encontra na faixa de 10% a 20%, e o formato das bolhas é, aproximadamente, esférico. Para uma melhor visualização, veja na Figura 1.1 os tipos citados:

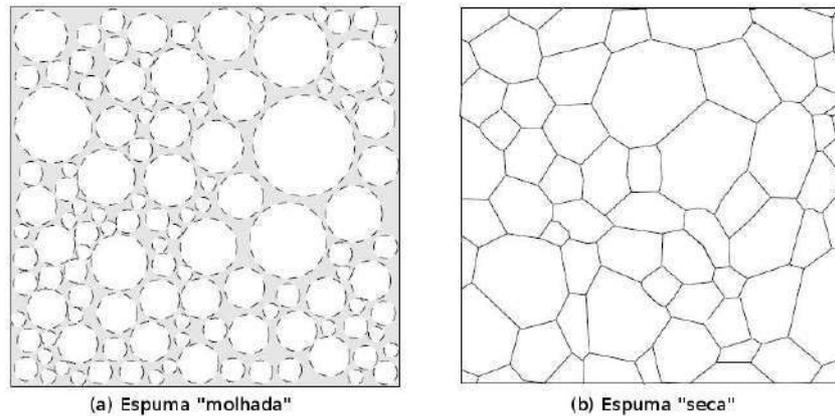


Figura 1.1: Visualização dos tipos de espuma

A formação de espumas ocorre frequentemente em processos industriais (Bikerman [1973]), sendo usadas na separação sólido-líquido, como ocorre no processamento de minerais, pelo processo de flotação - nos processos biotecnológicos (Janssen et al. [1999]) de separação de proteínas (Hideo et al. [2007]), e nos processos de fermentação em bioreatores (Jacqueline et al. [2007]). Em bioreatores, as bolhas são geradas por um distribuidor de ar localizado abaixo do agitador para aerar o meio de cultura. Na separação de proteínas, estas atuam como surfatantes que concentram-se na espuma, a qual é coletada para produzir uma solução com alta concentração protéica.

Em outros casos, a formação de espumas é indesejável, como nos processos fermentativos (Varley et al. [2004]), no processamento de alimentos (Christiano and Fey [2003]), na produção de tintas (Isenberg [1992]) e nas colunas de destilação (Lockett [1986]). A dispersão de gás no líquido sobre um prato é uma questão, dentre outras, investigada na operação de uma coluna de destilação ou coluna de absorção (Syeda et al. [2002]). Um dos problemas da formação de espumas é a diminuição na eficiência de pratos perfurados e deterioração na qualidade do produto em colunas de destilação.

1.1 Motivação

De acordo com o exposto anteriormente, expõe-se a necessidade de um maior conhecimento sobre o comportamento em espumas. Atualmente, na literatura poucos trabalhos exploram a formação de espuma em soluções pouco viscosas (veja a Tabela 1.1). Como desafio, procurou-se investigar e obter um maior conhecimento sobre os fenômenos que governam a formação de espumas em soluções

pouco viscosas.

Solução	D_c e H_o	Gás	Tipo de orifício	Velocidade superficial de gás (mm/s)	σ (mN/m)	μ (mPas)	ρ (Kg/m ³)	T (°C)	r_o (mm)	Referências
Água+10% de glicerina marlophen 89 e 812	$D_c = 10cm$ e $H_o = 45$	N_2	Base de vidro	0,09 a 0,31	32,0 a 41,1	1,22	1014	20	0,5 a 0,78	Jeelani et al. [1990]
Água+10% de glicerina marlophen 89 e 812	$D_c = 10cm$ e $H_o = 45$	N_2 , N_{ox} , Xe, CO_2	Base de vidro	0,09 a 0,3091	32,0 a 41,1	1,22	1014	20	0,5 a 0,78	Hartland et al. [1993]
Água + sacarose AR + glicerol SLR + aerossol OT	$D_c = 6,5cm$	N_2	Múltiplos	0,09 a 0,82	26	20	1220	30	3,9	Hartland and Barber [1974]

Tabela 1.1: Trabalhos encontrados na literatura que utilizaram soluções pouco viscosas para estudos de espumas estacionárias

1.2 Objetivo do Trabalho

O trabalho propõe-se à realização de uma análise investigativa através de experimentos que visam verificar a validade da correlação desenvolvida por Pilon et al. [2001] para a altura estacionária de espumas em líquidos viscosos. Uma análise não-fenomenológica foi realizada, utilizando diferentes concentrações de soluções aquosas de n-propanol em colunas de borbulhamento operando em regime homogêneo. Diferentes velocidades superficiais de gás a uma altura inicial de solução aquosa fixa foram analisadas.

Avaliou-se o comportamento da espuma durante a sua formação através das seguintes variáveis de processo: velocidade superficial de gás saturado, retenção gasosa, concentração de n-propanol e temperatura. Avaliou-se também a faixa de erro experimental obtida. Todos os experimentos foram realizados no laboratório de Termofluidodinâmica (LTFD) do Programa de Engenharia Química (PEQ/COPPE/UFRJ).

Capítulo 2

Fenômenos Físicos

Esta seção apresenta os fenômenos físicos e as etapas que são pertinentes à formação de espuma em colunas de borbulhamento.

2.1 Tensão Superficial

Em um sólido ou líquido, os átomos e moléculas estão em equilíbrio e encontram-se unidos através de forças de atração mútua. Em geral, estas forças existem em todas as direções dos átomos, conclui-se que nas superfícies dos materiais, deverão existir forças que não se encontram na condição de equilíbrio, que resultam em uma tensão na superfície do material. Essa tensão surge como resultado do desequilíbrio entre as forças que agem sobre as moléculas localizadas na superfície em relação àquelas que se encontram no interior da fase. As moléculas de qualquer líquido localizadas na interface líquido-ar, usando o ar como exemplo, realizam um número menor de interações intermoleculares quando comparadas com as moléculas localizadas no interior do líquido, o que pode ser visualizado na Figura 2.1.

Note a diferença entre as forças que atuam nas moléculas próximas à superfície e aquelas do seio do líquido. O efeito da tensão superficial tem sua origem no desbalanceamento das forças de atração entre as moléculas e produz uma força que atua na direção normal à interface.

Embora a mudança de densidade entre as fases líquida e gasosa ocorra em distâncias de várias vezes o tamanho molecular, a interface é frequentemente modelada como uma zona de espessura

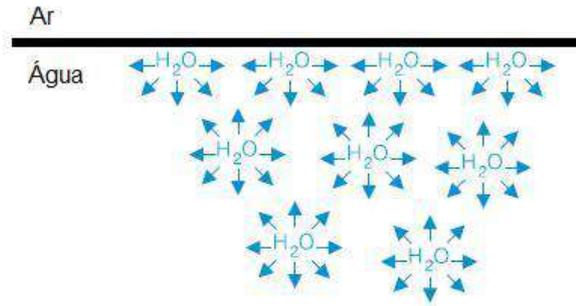


Figura 2.1: Distribuição de forças nas moléculas de água

zero, com a densidade mudando descontinuamente do valor do líquido para o do gás.

A força resultante que atrai as moléculas da superfície de um líquido para o seu interior torna-se o principal obstáculo para a formação de bolhas, gotas e a nucleação de cristais em líquidos. Como estas forças de coesão tendem a diminuir a área das interfaces, observa-se que bolhas e gotas de pequenas dimensões adotam uma forma esférica.

Em termos quantitativos, a tensão superficial é maior em líquidos muito polares; como na água, líquidos iônicos e sais fundidos; o que é devido à interação entre as moléculas da água (ligação de hidrogênio) e moléculas polares (força de dispersão dipolo-dipolo) serem mais fortes e, portanto, a tensão da superfície também é maior. A forte adsorção de alguns materiais em superfícies de líquidos ou na superfície de separação entre dois líquidos imiscíveis, formando camadas monomoleculares orientadas (ou monocamadas) é chamada de atividade superficial.

A atividade superficial é um fenômeno dinâmico já que o estado final de uma superfície ou interface representa um equilíbrio entre essa tendência à adsorção e a tendência a uma mistura ou dissolução completa, devido ao movimento térmico das moléculas.

A energia associada a este fenômeno superficial é conhecido como energia livre superficial E , que dividida pela área superficial A recebe o símbolo σ , sendo denominada de tensão superficial, conforme Equação 2.1:

$$\sigma = \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_{P,T,n} \quad (2.1)$$

onde T é a temperatura, P , a pressão e n_i , o número de moles do i -ésimo componente para sistemas multicomponentes. A unidade da tensão superficial é energia por unidade de área ou força

por unidade de comprimento. Note-se que esta equação é válida para interfaces sólido-líquido, sólido-vapor, líquido-vapor e sólido-líquido.

Se um líquido tem uma interface com seu próprio vapor, as moléculas da camada superficial estarão submetidas a uma força direcionada para o interior do líquido. E caso uma molécula da camada superficial se move para o interior do líquido, esta força realiza um trabalho positivo sobre ela. Mas se uma molécula se mover do interior do líquido para a camada superficial, esta força realizará um trabalho negativo. Assim, a superfície de um líquido pode aumentar se as moléculas passam do interior do líquido para a camada superficial e isso pode acontecer pela realização de trabalho externo. A diminuição da superfície permite realizar trabalho (W) para o exterior. Sendo dA uma variação infinitesimal da área da superfície de um líquido (a temperatura constante), o trabalho da força dirigida para o interior pode ser escrito como:

$$dW = -\sigma(dA) \quad (2.2)$$

Tensoativos

Os tensoativos possuem como característica a redução da tensão superficial devido à composição de suas moléculas que compõem em sua estrutura grupos hidrofílicos (com afinidade com a água) e hidrofóbicos (com pouca ou nenhuma afinidade com a água). O primeiro adere-se às moléculas de água, interferindo em suas atrações intermoleculares e permitindo a expansão da área de contato da água com a superfície. Como exemplos pode-se citar os sabões, várias proteínas e outras substâncias naturais, como as saponinas, lecitinas e os ácidos cítricos. Os ácidos graxos de cadeia curta ou os álcoois são tensoativos, pois a cadeia de carbonos da molécula é responsável por sua solubilidade em óleos (composta por uma parte apolar), ao passo que o grupo polar, $-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$, apresenta suficiente afinidade pela água para arrastar consigo uma cadeia carbônica não muito longa e formar uma solução aquosa.

A parte hidrofílica das substâncias solúveis (em água, por exemplo) mais eficientes (por exemplo sabões, detergentes e corantes) é frequentemente composta por um grupo iônico. Sabe-se que os íons apresentam forte afinidade com a água, devido à atração eletrostática entre os íons e os dipolos da água, e são capazes, por isso, de carregar consigo cadeias carbônicas bastante longas, provocando sua

dissolução em água. Em função do exposto acima, classificam-se os tensoativos em:

1. **Aniônicos** - Substâncias cujo grupo iônico se dissocia formando ânions, por exemplo dodecilssulfato de sódio (encontrado em pasta de dente), cetilbenzenossulfonato (sabão em pó), estearato de sódio (sabão em pedra).
2. **Catiônicos** - Substâncias cujo grupo iônico se dissocia formando cátions, por exemplo sais de amônio quartenário - brometo de cetil dietilamônio.
3. **Anfóteros** - Também conhecidos como zwitteriônicos, são produtos que em meio ácido formam cátions e em meio alcalino formam ânions. Ou seja, pode apresentar carga positiva ou negativa, de acordo com o pH do meio. Ex.: betaína (N-dodecil-N,N-dimetil, ácidos graxos clorados e a trimetilamina).
4. **Não-Iônicos** - Substâncias contendo grupos polares e apolares, geralmente éteres, como por exemplo óxido de polietileno (PEO), nonilfenol. São considerados bons emulsionantes, umectantes ou solubilizantes.

Do ponto de vista econômico, os tensoativos que mais se destacam são os aniônicos e, em menor escala, os não-iônicos e zwitteriônicos, devido ao grande volume de aplicação. Os catiônicos são os menos utilizados (Atkins [1990]).

As principais aplicações dos tensoativos são citadas abaixo:

- Detergência: remoção de material hidrofóbico em solução aquosa;
- *Weeting* (Molhabilidade): diminuição do ângulo de contato entre líquido e sólido, isto é, altera a molhabilidade das superfícies;
- Emulsificação: estabilização da dispersão de fases imiscíveis;
- Flotação: tratamento de minério por utilização de bolhas de ar, tensoativo para separar o minério da escória, é usado para produção de leite e outras proteínas;
- Recuperação de petróleo: injeção de tensoativos na rocha para aproveitamento de petróleo restante.

A adição de um soluto a um líquido altera a sua tensão superficial. As concentrações de solvente e de soluto na interface não são iguais às do seio da solução, porque uma das espécies é preferencialmente adsorvida na interface. A tensão superficial da solução pode ser maior ou menor que a do solvente puro. Quando o soluto se concentra na interface, a tensão superficial da solução é menor, ver Figura 2.2, verificando-se o oposto quando o soluto evita a interface.

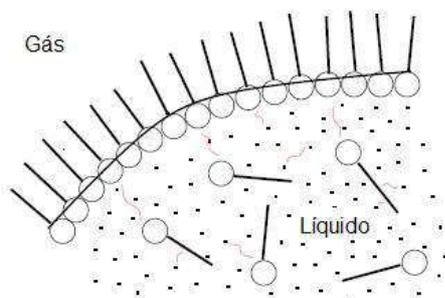


Figura 2.2: Distribuição do soluto na interface do líquido, onde a parte polar está voltada para o interior da solução

Quanto mais extensa for a cadeia carbônica do tensoativo, maior a tendência de adsorção das moléculas na superfície de separação ar-água, e, portanto, menor a tensão superficial. Segundo a Regra de *Traube*, para uma determinada série homóloga de substâncias tensoativas, a concentração necessária para produzir um abaixamento idêntico na tensão superficial de uma solução diluída cresce segundo um fator três para cada grupo $-CH_2-$ adicional.

Estes comportamentos podem ser explicados com base nas interações intermoleculares. Se as interações soluto-solvente são mais fortes que as interações soluto-gás, então o soluto evita a interface e a tensão superficial aumenta. Se o soluto atrai fracamente o solvente, ou apenas interage favoravelmente com uma parte da sua molécula, então a tensão superficial diminui. Os solutos que aumentam a tensão superficial são os sais iônicos, que promovem interações íon-dipolo com a água.

Concentração Micelar Crítica (CMC)

Após a saturação na interface solução-gás (ou vapor), com o aumento da concentração de tensoativo, as suas moléculas presentes no seio da solução começam a associar-se em dímeros, trímeros, tetrâmeros. Isto diminui o contato, água/grupo hidrofóbico, diminuindo a energia livre do sistema. O posterior aumento da concentração do tensoativo produz acréscimo de energia livre do sistema. Para

reduzi-la novamente, ocorre a formação de agregados denominados micelas, nas quais a parte hidrofóbica das moléculas se agrupa formando o núcleo micelar e a parte hidrofílica se dispõe na superfície voltando-se para o solvente.

A concentração mínima de tensoativo necessária para a formação das micelas é denominada concentração micelar crítica (CMC). Aumentando a concentração do tensoativo, ocorre uma variação brusca nas propriedades físico-químicas da solução, quando esta atinge a CMC. O valor da mesma é determinado analisando a variação das propriedades físico-químicas da solução tais como: tensão superficial, condutividade, interações dos vários núcleos da molécula do tensoativo com a solução, solubilização de corantes e de outras espécies, em função da concentração do tensoativo.

As micelas são geralmente globulares, contudo estas estruturas podem ser elipsoidais, cilíndricas e em camadas. O formato e o tamanho destas são funções da geometria molecular dos tensoativos bem como das condições da solução, tais como, concentração, temperatura, pH e força iônica.

As micelas são termodinamicamente estáveis. Uma de suas importantes propriedades é a capacidade de solubilizar solutos de diferentes características. Esses solutos podem interagir eletrostaticamente, hidrofobicamente e pela combinação de ambos os efeitos (Mrestani et al. [2000]).

2.2 Efeito da Temperatura

Um fator que influencia decisivamente a tensão superficial é a temperatura. Para um líquido em contato com seu vapor, por exemplo, esta dependência surge pelo menos nas vizinhanças do ponto crítico. Dependendo de como a temperatura crítica é alcançada, as propriedades dos dois fluidos tornam-se iguais e a tensão interfacial se anula (Carey [1992]). Isto indica que a tensão superficial decresce a medida que a temperatura aumenta, anulando-se na temperatura crítica. O aquecimento aumenta a distância média das moléculas, por isso, a tensão superficial diminui quando a temperatura aumenta. Na temperatura crítica, a tensão superficial é igual a zero, não havendo distinção entre as fases líquido e vapor. Esta dependência também ocorre na grande maioria das misturas binárias aquosas, nas quais, em um dado valor de concentração, a tensão superficial possui uma dependência linear com a temperatura. Carey [1992], aponta para um decréscimo linear da tensão superficial enquanto há um acréscimo da temperatura (Drost-Hansen [1965], Hoke and Chen [2001], Hoke and

Patton [1992]). No entanto, alguns autores relataram um comportamento não-linear e anomalias térmicas em algumas misturas aquosas (Drost-Hansen [1965], Glinski et al. [1999]). Estudando a Figura 2.3 da tensão superficial para um intervalo de temperatura, obteve-se, para o caso da água (Carey [1992]):

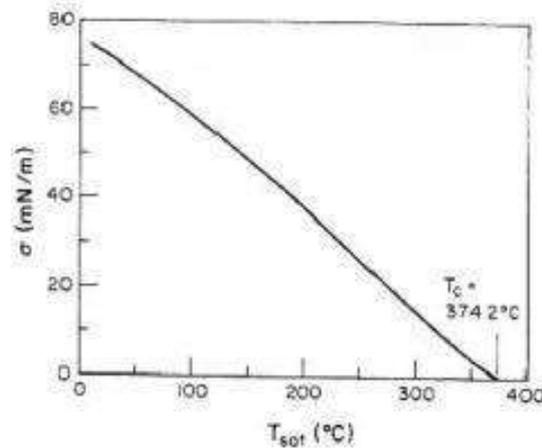


Figura 2.3: Variação linear da tensão superficial com a temperatura de saturação da água em contato com vapor, obtida por Jasper. Figura adaptada de Carey [1992]

$$\sigma = C_0 - C_1 T \quad (2.3)$$

onde C_0 e C_1 são constantes para a tensão superficial, que variam de material para material. No caso da água, por exemplo, C_0 vale $75,83 \text{ mN/m}$ e C_1 vale $0,1477 \text{ nN/m}$.

O gráfico obtido por *Jasper*, específico para a água em contato com seu vapor, mostrado na Figura 2.3, aponta para uma variação linear da tensão superficial com a temperatura.

2.3 Espumas

Espumas líquidas podem ser definidas como um conjunto randômico de bolhas de gás em uma quantidade relativamente pequena de líquidos contendo macromoléculas de tensoativos. As bolhas são separadas por um filme líquido que as estabiliza contra ruptura devido aos efeitos físico-químicos.

A estabilidade das espumas depende de dois fatores principais: a tendência dos filmes líquidos sofrerem drenagem e se tornarem mais finos e a tendência de sua ruptura em consequência de pertur-

bações aleatórias.

Uma vez formada as bolhas, estas tendem a coalescer ¹(causando a redução da área de superfície total e, portanto, da energia livre do sistema) e, se livres, a ascender no líquido (segundo o "Princípio de Arquimedes"). A coalescência pode ser prevenida por impurezas ativas na superfície e a ascensão, pela adesão a superfícies sólidas hidrofóbicas (Leja [1981]).

A presença de um tensoativo dissolvido na solução é capaz de retardar a coalescência das bolhas dando origem a uma espuma (Leja [1981]).

Na maior parte das espumas, as bolhas de gás são inicialmente esféricas, mas se arranjam em estruturas compactas onde as bolhas individuais estão separadas por um filme fino de líquido (ou interfaces). A diferença de pressão através das interfaces é, geralmente, muito pequena, tornando as bolhas de espuma esféricas em formas poliédricas (Everett [1989]).

O encontro de três filmes líquidos que separa uma bolha da outra ocorre em um ponto conhecido como borda de Plateau, Figura 2.4. Este ponto tem uma função importante no mecanismo de drenagem do filme, uma vez que a taxa de drenagem é fortemente dependente dos ângulos formados nesta borda (Adamson and Gast [1997]).

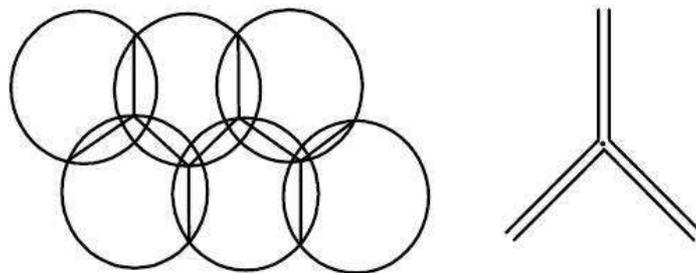


Figura 2.4: Borda de Plateau

O arranjo das bolhas geralmente segue as leis postuladas por *Plateau* (Ross [1969] e Isenberg [1992]), governadas pela tendência à minimização de sua área superficial. Segundo essas leis, três filmes adjacentes encontram-se ao longo de uma linha curva com ângulos de 120° entre eles, ou quatro linhas, cada uma formada pela interseção de três filmes, encontram-se em um ponto, com ângulos de $109^\circ 28' 16''$ (ângulo tetraédrico) entre cada par de linhas adjacentes. Quando ocorre a ruptura de um filme da espuma, as bolhas rearranjam-se de modo a manter essa conformação. As colunas de líquido

¹Coalescência é o processo em que duas ou mais partículas fluidas fundem-se, formando apenas uma única partícula.

formadas pelo encontro dos filmes, os chamados canais de *Plateau*, assemelham-se a um triângulo de faces curvas, conforme visualizado na Figura 2.4. Esses canais estão interconectados pelos filmes, estruturando a rede que constitui a fase líquida da espuma.

2.3.1 Estabilidade de Espumas

Espumas são sistemas inerentemente instáveis. Essa instabilidade pode ser explicada por três processos físicos conhecidos, são eles: drenagem de líquidos em filmes, coalescência e a difusão de gases entre as bolhas vizinhas (Bisperink et al. [1992], Garrett [1993]).

A drenagem do líquido na interface entre as bolhas na espuma é afetada pela difusão de gás através da interface, pela viscosidade de solução e pela espessura da dupla camada elétrica (Everett [1989]). A existência de um filme líquido é uma condição necessária para a produção de espuma, mas não é suficiente para a formação de uma espuma estável. Para a espuma ser estável devem estar presentes mecanismos que retardem a perda de líquido e gás, bem como evitem a ruptura da interface quando submetida a mecanismos de choque ou quando uma determinada espessura crítica (50 a 100 Å) é atingida (Leja [1981]). A drenagem do filme pode ocorrer por influência da gravidade e/ou devido à tensão superficial. A drenagem por gravidade é importante quando os filmes são grossos e por efeito da tensão superficial, quando são finos. A viscosidade da solução espumante é o principal fator determinante da drenagem por gravidade em interfaces espessas. A drenagem por diferença de tensão superficial depende de gradientes de pressão em vários pontos na interface.

O canal de *Plateau* desempenha um importante papel na drenagem da espuma, pois na região deste canal, pela curvatura de sua superfície, apresenta-se uma grande diferença de pressão entre as fases líquida e gasosa. O líquido é então succionado da região lamelar em direção aos canais, onde há menor pressão local. Com o escoamento do líquido, os filmes afinam até uma espessura crítica a partir da qual interações de *van der Waals* e propriedades elétricas da superfície, entre outros fatores, passam a governar o processo de afinamento do filme.

Quando a espessura de filme atinge um valor crítico, onde as forças de *Wan der Waals* são maiores, o filme se rompe e duas bolhas coalasem (também conhecido como coalescência binária) para formar uma nova bolha, maior que ambas. A bolha pode coalescer com seu gás no topo da interface (espuma-

vapor) que é denominada de *coalescência interfacial*. Assim, a coalescência binária e interfacial de bolhas resultam na redução do número de bolhas. O excesso de pressão em uma bolha menor difunde-se através do filme líquido à outra bolha maior.

A difusão de gases entre as bolhas afeta a distribuição do tamanho das mesmas. O processo de difusão do gás é, usualmente, lento e depende da diferença de pressão entre as bolhas, da espessura do filme líquido e da difusividade e solubilidade do gás no filme líquido.

Outro fator determinante da estabilidade da espuma é a velocidade de difusão do gás de uma bolha para a outra através da interface que as separa. A transferência de gás deve ocorrer através dos poros existentes entre as moléculas dos tensoativos na superfície dos filmes. Um maior empacotamento da molécula do tensoativo no filme decrescerá a velocidade de difusão do gás entre as bolhas. A resistência interfacial para difusão do gás aumenta com o aumento do número de átomos de carbono no grupo hidrofóbico do tensoativo e com o decréscimo da massa molecular do grupo hidrofílico. A repulsão eletrostática entre os dois lados do filme pode evitar o seu afinamento, pelo menos, no caso de tensoativos iônicos.

A viscosidade do líquido presente nas bolhas contribui para o retardamento de qualquer tipo de movimento no filme e impõe resistência mecânica a ele. Com um escoamento mais lento, a velocidade de drenagem é alterada principalmente nos momentos iniciais após a formação da espuma. Deformações na superfície que levam a um gradiente de tensão superficial, fortalecem o filme permitindo que ele resista aos distúrbios locais.

Um bom critério para a avaliação da estabilidade da espuma é a medida do tempo em que ocorre algum evento, como o tempo decorrido desde a formação até a ruptura total das bolhas. Obtém-se, neste caso, o tempo de vida da espuma, determinado por dois processos que são o afinamento e o colapso dos filmes. Soluções diversas podem formar espumas cujo tempo de vida pode ser de apenas alguns segundos ou de até centenas de meses. A evolução dos processos dependerá da natureza química do agente espumante, considerando-se que seu papel consiste basicamente em estabilizar os filmes de espuma, e do controle de efeitos externos.

O tempo de vida da espuma e sua estabilidade são determinados por diversos fatores; sua existência depende, basicamente, da natureza do agente espumante, da composição relativa de todos os componentes presentes no filme e das condições a que a espuma está submetida.

Efeito Gibbs-Marangoni

Decorrente da estabilização, este efeito é importante em espumas formadas a partir de soluções de sabões, detergentes etc. Se um filme líquido for submetido a um estiramento localizado, devido a uma perturbação externa, o aumento de área daí resultante será acompanhado por um decréscimo na concentração superficial do agente surfatante. Logo, um aumento localizado da tensão superficial surge, caracterizado como efeito *Gibbs*. Um determinado intervalo de tempo se faz necessário para que as moléculas do agente tensoativo sofram um processo de difusão até a região da superfície, restaurando a tensão superficial inicial, denominado de efeito *Marangoni*.

O efeito *Marangoni* pode explicar o comportamento máximo de espuma que ocorre para uma certa concentração crítica de tensoativo. Este efeito depende de gradientes de tensão superficial que, por sua vez, decorrem de um gradiente de concentração do tensoativo na interface. Caso a solução seja bastante diluída, o gradiente de concentração é baixo e não será suficiente para restaurar a perturbação local que o filme sofreu. Nesse caso, o filme pode romper-se facilmente, logo, pouca quantidade de espuma é formada. Se, por outro lado, a solução estiver muito concentrada, o tensoativo desloca-se rapidamente até à superfície e não há tempo hábil para que um gradiente de concentração seja estabelecido, sendo assim o filme torna-se fino e rompe-se com facilidade. É para uma concentração crítica e intermediária que ocorre formação máxima de espuma; nesse caso, após o filme ter sido perturbado, o gradiente de concentração existente é capaz de restaurar o filme que volta a apresentar uma tensão superficial e espessura uniformes (Hédreul and Frens [2001]). Desta forma, quando o efeito *Marangoni* é dominante na estabilidade da espuma, observa-se uma concentração crítica na qual a estabilidade da espuma é máxima.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1 Caracterização Hidrodinâmica

3.1.1 Colunas de Borbulhamento

Uma coluna de borbulhamento é, basicamente, composta de um recipiente cilíndrico (ou retangular) e de um distribuidor de gás situado na sua base, na qual o gás é dispersado na forma de bolhas. No interior da coluna pode haver uma solução líquida ou uma suspensão sólido-líquido. Pode-se citar os diversos segmentos nos quais as colunas de borbulhamento são aplicadas: reatores químicos, indústrias petroquímicas, bioquímicas e metalúrgicas (Degaleesan et al. [2001]). Mais especificamente, em processos químicos envolvendo reações, tais como: oxidação, alquilação, polimerização, hidrogenação, processos bioquímicos como a fermentação e tratamento biológico da água (Godbole et al. [1982], Prakash et al. [2001]).

As principais vantagens apresentadas por uma coluna de borbulhamento são:

- Excelentes características para transferência de calor e massa, ou seja, altos coeficientes de transferência de calor e massa (Degaleesan et al. [2001]);
- Áreas interfaciais com valores relativamente elevados;
- Menor custo do equipamento;
- Menor consumo energético em relação aos reatores perfeitamente agitados;

- Baixo custo de operação devido à inexistência de partes móveis;
- Menor espaço ocupado, quando comparado aos reatores perfeitamente agitados.

Entre as desvantagens, ressaltam-se:

- Alto grau de retromistura para a fase líquida;
- Perda de carga no funcionamento à pressão atmosférica;

O desenvolvimento sistemático de distribuidores de gás para colunas de borbulhamento datam do início de 1970 (Nagel et al. [1970]). O escoamento ascendente de uma dispersão gás-líquido conduz ao surgimento de diferentes regimes de borbulhamento, traduzindo o modo de contato e a forma de interação entre as fases. Esses regimes e seus respectivos limites estão intimamente ligados às condições operacionais (vazões do gás e do líquido, pressão e temperatura), às propriedades físico-químicas do líquido e do gás e também às dimensões da coluna. Em consequência, têm uma forte influência sobre os parâmetros hidrodinâmicos, de transporte de massa e calor e de mistura.

3.1.2 Parâmetros Hidrodinâmicos

A hidrodinâmica da coluna de borbulhamento é complexa e extremamente dependente das condições operacionais, das propriedades físicas do sistema e da escala do equipamento. Para o escalonamento (*scale-up*) de colunas de borbulhamento, procura-se analisar os seguintes parâmetros hidrodinâmicos: área interfacial gás-líquido, coeficiente de dispersão axial de sólidos, coeficiente de dispersão axial de gás e líquido, diâmetro médio de *Sauter* das bolhas, coeficientes de transferência de calor e massa de todas as espécies presentes na coluna e retenção gasosa. Assim, estudos experimentais são realizados para analisar estes parâmetros (Nagel et al. [1970], Takahashi et al. [1974], Miller [1980], Godbole et al. [1982]).

A retenção gasosa, definida como a fração de gás presente na mistura, depende fundamentalmente da velocidade superficial do gás (Godbole et al. [1982]). A retenção gasosa é usada para o cálculo do tempo de residência da fase dispersa, e, juntamente com o diâmetro médio das bolhas, permite a determinação da área interfacial, constituindo um parâmetro chave para o equipamento (Miller [1980]).

3.1.3 Regimes de Borbulhamento

O regime de borbulhamento é função da velocidade superficial do gás u_g , que afeta diretamente os processos de transmissão de calor e massa. Tradicionalmente, o comportamento global do escoamento multifásico é descrito segundo os regimes de borbulhamento, esses regimes são divididos em: regime homogêneo e o regime heterogêneo.

O regime homogêneo (*homogeneous, uniform, bubbly*) caracteriza-se pela presença de bolhas pequenas, com tamanho aproximadamente uniforme, cujo regime é obtido com velocidades aproximadamente menores que 5 cm/s (Hills [1974], Fan [1989]); há pouca interação entre as bolhas, sendo reduzida a extensão dos fenômenos de quebra e coalescência (Thorat and Joshi [2004]). A concentração das bolhas, portanto, a retenção gasosa, é uniforme na direção radial da coluna. Durante a ascensão, as bolhas arrastam uma certa quantidade de líquido em suas esteiras (*wakes*), a qual é liberada com o colapso das bolhas no topo da coluna e retorna à região inferior (Shnip et al. [1992]). Ao se atingir uma densidade de população de bolhas, qualificada como crítica, esta interação inicia um processo de aglutinação (*clustering*) das bolhas, que sobem ao longo do eixo central da coluna com velocidades de ascensão maiores que as das bolhas individuais, provocando assim uma recirculação do líquido.

Com o acréscimo na velocidade superficial de gás, tanto a frequência de formação quanto o diâmetro das bolhas aumentam, diminuindo a separação entre as bolhas e favorecendo a interação entre elas. Como resultado, os fenômenos de quebra e coalescência tornam-se significativos, resultando em uma grande variedade de tamanhos de bolhas (Wairegi et al. [1976]). Com isso, a coluna transita para o regime heterogêneo (*heterogeneous, churn-turbulent, turbulent, coalescing bubbly*). Nesse regime, o tamanho das bolhas durante o escoamento na coluna torna-se diferente do que é gerado pelo distribuidor. A trajetória de ascensão das bolhas torna-se completamente irregular.

Os regimes principais de borbulhamento (homogêneo e heterogêneo) são separados por um regime de transição (Zahradník et al. [1997]) em colunas de borbulhamento de escala industrial ($d_c > 0,15m$), veja a Figura 3.1. A distinção entre os dois regimes pode ser efetuada, por exemplo, a partir de uma análise do gráfico de variação da retenção gasosa (ε) em função da velocidade superficial (u_g), representado na Figura 3.2. No regime homogêneo, a retenção cresce continuamente com a

velocidade superficial segundo uma curva convexa, ao passo que, no regime heterogêneo, a variação de ε com u_g segue uma função racional e, portanto, uma curva côncava é observada (Ruzicka et al. [2001a]). As duas curvas são conectadas pela região de transição, cujo início é marcado por um ponto de inflexão, e o fim por um ponto mínimo local. Na região de transição, a retenção cresce com a velocidade superficial durante o desenvolvimento inicial da circulação do líquido, a qual, em um dado momento, passa a aumentar rapidamente com u_g , acelerando as bolhas presentes na região central da coluna e resultando em uma queda de ε (Shnip et al. [1992]). É importante ressaltar que a curva da Figura 3.2 refere-se a um distribuidor contendo orifícios de pequeno diâmetro que permitam um borbulhamento isento de caminhos preferenciais. A presença destes e o uso de grandes orifícios conduzem sempre ao regime heterogêneo, independentemente da velocidade superficial do gás (Guy et al. [1986], Hebrard et al. [1996]). Outros métodos existentes para a identificação do regime de operação foram revisados por Vial et al. [2001].

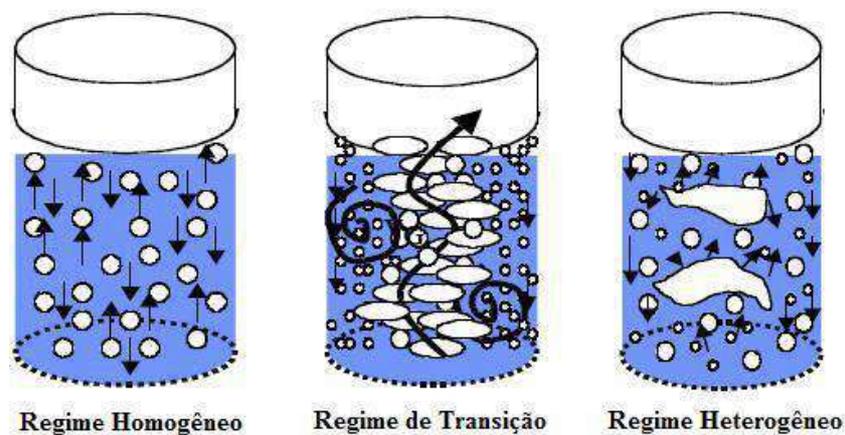


Figura 3.1: Regimes de borbulhamento de acordo com Zahradník et al. [1997]

Em princípio, pode-se esperar que o regime homogêneo, em virtude do menor tamanho de bolha e, conseqüentemente, da maior área interfacial, seja o regime predominante em aplicações industriais. Todavia, as altas vazões de gás inerentes a muitas aplicações práticas fazem com que a maioria das colunas de borbulhamento comerciais opere em regime heterogêneo (Guy et al. [1986]).

No caso de colunas com pequeno diâmetro, para altas velocidades superficiais, observa-se um terceiro regime de operação denominado regime com bolsões (*slug flow*), no qual bolhas grandes são estabilizadas pelas paredes da coluna, acarretando a formação de bolsões de gás (*slugs*) que ocupam toda a seção transversal do equipamento. Esses bolsões podem ser observados em colunas de até 15

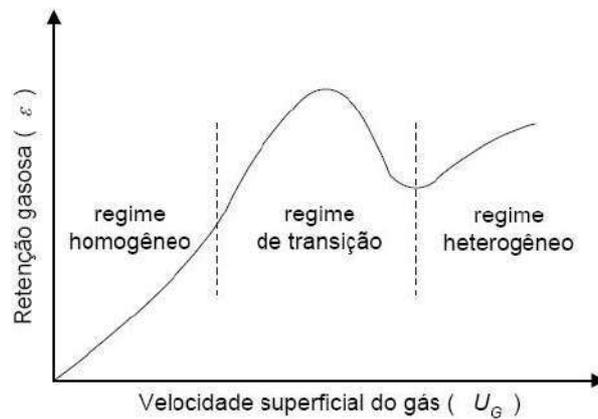


Figura 3.2: Mapeamento dos regimes de operação por meio da variação da retenção gasosa em função da velocidade superficial do gás

cm de diâmetro (Lee and Tsui [1999]), não sendo, portanto, verificados nas unidades industriais. Shah et al. [1985] afirmam que, para líquidos potencialmente espumantes, tais como soluções aquosas de proteínas, álcoois e acetato de etila, além dos três regimes de operação citados, existe ainda o regime de formação de espuma (*foaming regime*), caracterizado por altas retenções gasosas e recirculação substancial das bolhas.

Como exemplo, pode visualizar a Figura 3.3, que representa um borbulhamento através da injeção de gás numa coluna por meio de uma placa com múltiplos orifícios, normalmente esse orifícios possuem o mesmo diâmetro. Bolhas são também geradas por reações químicas ocorridas em soluções, injeção de gás através de um simples orifício, múltiplos orifícios ou por intermédio de um meio poroso.

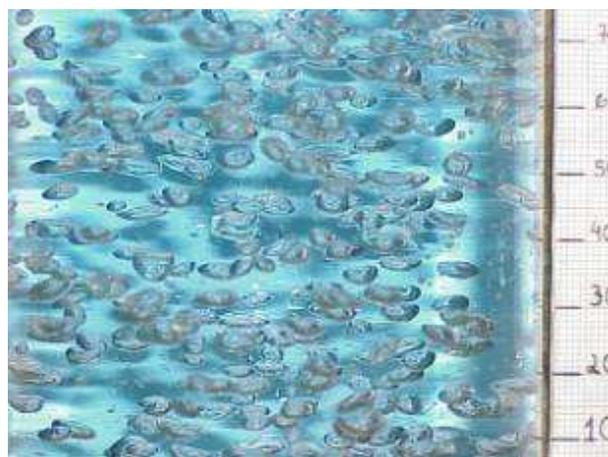


Figura 3.3: Bolhas geradas por um distribuidor em uma coluna de borbulhamento

3.2 Modelagem da Altura de Espumas

O primeiro modelo desenvolvido para a medição da altura de espuma no estado estacionário foi realizado por Bikerman [1938], ele definiu a altura como função da velocidade superficial do gás, u_g . Sugerindo que abaixo de uma velocidade superficial crítica de gás u_{cr} , a altura de espuma H aumenta linearmente com o fluxo de gás, de acordo com a seguinte equação:

$$H_{\infty} = \Omega u_g \quad \text{se } u_g \leq u_{cr} \quad (3.1)$$

Na equação acima, Ω é uma constante definida como um “índice da espuma” e é considerada uma característica física do líquido correspondente ao tempo de residência característico de uma bolha na espuma. Além da velocidade superficial crítica u_{cr} , a entrada de líquido na espuma, através da ascensão das bolhas, não pode ser balanceada pela drenagem e a camada de espuma aumenta indefinidamente. No entanto, dados experimentais para óleos viscosos (Hrma [1990], McElroy [1978]) indicam que a transição a partir do estado estacionário a um crescimento constante da espuma não é abrupto em $u_g = u_{cr}$, mas contínuo e, portanto, indica que o “índice de espuma” Ω , mostrado na Equação 3.1, não é constante, mas que aumenta quando u_g aumenta. Lin and Guthrie [1995] observaram que, para um fluxo de gás pequeno, as bolhas são pequenas e esféricas ou elipsoidais e a camada de espuma aumenta linearmente com a velocidade superficial do gás, validando a Equação 3.1. No entanto, para um maior fluxo de gás, as bolhas coalescem e um regime turbulento é observado, e a espuma tende a ser instável, isto é, a camada de espuma diminui com o fluxo de gás. Além disso, Laimbock [1998] observou que uma espuma composta de silicato soda-calcário, em diferentes temperaturas, não foi possível formar-se para qualquer valor de fluxo de gás, desde que este fluxo seja pequeno. Assim, uma velocidade superficial mínima de gás, u_m , seria necessária para iniciar a formação de espuma. Observação idêntica obteve-se em diferentes soluções de água com glicerol (Ghag et al. [1998], Jeelani et al. [1990]). Portanto, a Equação 3.1 não parece ter uma relação geral e satisfatória para descrever o comportamento de espumas aquosas.

Jeelani et al. [1990] propuseram um modelo para altura de espuma estacionária explicando que a coalescência binária ocorre na espuma. Esse modelo foi expresso em função das propriedades termofísicas do líquido, do tempo de coalescência binária e da porosidade média da espuma. O tempo

de coalescência binária assim como a porosidade média de espuma foram determinados experimentalmente a partir das medidas do diâmetro médio da bolha ao longo da altura de espuma. Boas correlações foram encontradas entre o modelo predito e os dados experimentais para espumas aquosas com glicerinas e alguns surfactantes. Infelizmente, a maioria dos estudos experimentais de altura de espumas estacionárias não consideram a variação do diâmetro médio da bolha ao longo da altura da espuma, assim, o tempo de coalescência binária e nem a porosidade média da espuma podem ser determinadas, sendo impossível validar o modelo para outras soluções. Mais recentemente, Hrma [1990] desenvolveu um modelo para a altura de espuma estacionária. O comportamento da espuma é descrito em termos de duas velocidades limites: u_m , correspondente à velocidade mínima requerida para gerar espuma e u_{cr} , que corresponde à velocidade crítica limite das condições estacionárias. Então, três diferentes regimes podem ser indentificados:

- (i) $u_g < u_{cr}$, a velocidade superficial de gás não é suficiente para gerar uma camada de espuma;
- (ii) $u_g = u_m$, a espuma consiste de uma monocamada de bolhas cuja espessura vale $2r_0$, onde r_0 é o raio médio das bolhas;
- (iii) $u_m < u_g < u_{cr}$, a espuma é estacionária e sua espessura aumenta segundo a elevação do fluxo de gás, e acordo com a seguinte expressão (Hrma [1990]),

$$H_\infty = 2r_b + 2r_b b_h \left[\frac{1/u_m - 1/u_{cr}}{1/u_g - 1/u_{cr}} - 1 \right] \quad (3.2)$$

em que as variáveis r_b e b_h é o raio médio da bolha e uma constante dependente da drenagem gravitacional ¹, respectivamente. Se $u_g \geq u_{cr}$, a velocidade superficial do gás excessiva não pode ser liberada na interface espuma-ar, permitindo que este excesso seja armazenado na espuma. Então, o volume da espuma cresce indefinidamente e o estado estacionário não é alcançado até que todo o líquido seja disperso na espuma. Hrma [1990] sugeriu que a Equação 3.1, proposta por Bikerman [1938], é somente válida para espumas evanescentes ², assim como a altura crítica da espuma é alcançada para pequenos valores da velocidade superficial de gás ($u_g \ll u_{cr}$). Neste caso, as Equações

¹Drenagem gravitacional é a drenagem do líquido presente nos filmes através dos canais da espuma.

²Espumas que apresentam elevadas concentrações de soluto. Evanescente significa ser de curta duração, de existência efêmera (Houaiss and Mauro [2001])

3.1 e 3.2 são equivalentes quando $b_h = 1$ e $\Omega \approx 2r_b/u_m$. Mesmo que o modelo de Hrma [1990] considere algumas colocações sobre o mecanismo de formação da espuma e sobre a sua estabilidade pelos dados experimentais relatados, a Equação 3.2 não é usada devido ao gargalo das expressões analíticas ou semi-empíricas para a velocidade superficial crítica e o parâmetro b_h , como função das propriedades termofísicas do sistema.

Uma série de estudos sobre *slag foams*³ foram realizados para prever a camada de espumas estacionárias (Ito and Fruehan [1989], Jiang and Fruehan [1991], Jung and Fruehan [2000], Zhang and Fruehan [1995]). Acredita-se que a elevada viscosidade dinâmica seja um fator relevante para a formação e estabilização de espumas. Todos os experimentos consistiram de um borbulhamento de argônio em um tanque cilíndrico constituído de uma solução de $CaO - SiO_2 - FeO - MgO - Al_2O_3$ proveniente da escória em altas temperaturas. Primeiro, Ito and Fruehan [1989] mostraram que a altura de espuma estacionária para uma composição de $CaO - SiO_2 - FeO$ é independente do diâmetro interno quando este for maior que 3 cm. Ele também realizou uma análise dimensional baseada no teorema de *Pi-Buckingham* para relacionar o “índice de espuma” Ω , a viscosidade do líquido μ , a densidade do líquido ρ , e a tensão superficial σ . Dois números adimensionais foram identificados, e o “índice de espuma” Ω foi encontrado ser proporcional a razão $(\mu/\sqrt{\sigma\rho})$. (Jiang and Fruehan [1991]) confirmaram o trabalho anterior, mas sugeriram uma nova constante empírica de proporcionalidade entre Ω e $(\mu/\sqrt{\sigma\rho})$ (veja a Equação 3.3). No entanto, mesmo que o raio da bolha fosse considerado como um importante parâmetro (Lin and Guthrie [1995]), ele não foi considerado nos trabalhos de Ito and Fruehan [1989] nem de Jiang and Fruehan [1991]. Contudo, o raio da bolha foi reconhecido por Zhang and Fruehan [1995], e uma análise dimensional baseada no teorema de *Pi-Buckingham* foi novamente utilizada para adicionar o diâmetro médio da bolha, d_b , para *slags* básicos e para *slags* ácidos:

$$\Omega = 115 \left(\frac{\mu}{\sqrt{\rho\sigma}} \right) u_g \quad (3.3)$$

A tabela abaixo, Figura 3.4, apresenta dados experimentais encontrados na literatura utilizando soluções viscosas:

³Espuma associada à escória do processamento de minerais.

Solução	Dimensões de D_i e H_o (cm)	Gás	Velocidade do gás (cm/s)	σ_s (m.N/m)	μ (mPa.s)	ρ_l (Kg/m ³)	r_o (mm)	Regime	T (°C)	Referências
40% CaO-40% SiO ₂ -5% FeO-15% Al ₂ O ₃	Di=9.2 Ho=4.5	Argônio	0-5	463.0	398	2743	7.8-13.5	Bolhas deformadas	1500	Zhang e Fruehan [1995]
48% CaO-32% SiO ₂ -10% FeO-10% Al ₂ O ₃	Di=4.1 Ho=4.2	Argônio	0-3	477.2	381	2733	12	Bolhas deformadas	1600	Ozturk e Fruehan [1]
75 SiO ₂ -15 NaO ₂ -10 CaO (% p/p) glass	Di=6.5 Ho=2.0	Ar	0-2.5	297.7-307.7	7450 - 12100	2346.6-2358.6	15-20	Viscoso (Stokes)	1425-1500	Laimbock [1998]
Água + 70-95% glicerina + SDBS	Di=10.7 Ho=16.7	N ₂	0.83-1.5	69.5 - 72.3	46.5-520.8	1204 - 1251	0.7-1.1	Viscoso (Stokes)	20	Ghag et al. [1998]
30% FeO-42% SiO ₂ -28% CaO	Di=3.2 a 5 Ho= -	Argônio	0-2.7	477.9	1605	3055	12	Bolhas deformadas	1300	Ito e Fruehan [1989]
3% FeO (CaO/SiO ₂ = 1.25)	Di=9.2 Ho=4.5	Argônio	0-3.03	477.2	381	2733	12	Bolhas deformadas	1500	Jiang e Fruehan [1991]
0% FeO (CaO/SiO ₂ = 1.25)	Di=9.2 Ho=4.5	Argônio	0-4.04	472.8	396	2693	12	Bolhas deformadas	1500	Jiang e Fruehan [1991]
30% CaO-80% SiO ₂ -10%CaF ₂	Di=4.1 Ho=4.5	Argônio, He, H ₂	0-4	338	533	2534	13	Bolhas deformadas	1400 -1500	Zhang e Fruehan [1995]
34.78% CaO-33.76% SiO ₂ -22.52% FeO-8.94% MgO	Di=4.5 Ho=4	Argônio	0-6.73	502	270	2958	17	Bolhas deformadas	1600	Jung e Fruehan [2000]
37.39% CaO-35.57% SiO ₂ -20.87% FeO-6.17% MgO	Di=4.5 Ho=4	Argônio	0-6.74	493	291	2936	17	Bolhas deformadas	1600	Jung e Fruehan [2000]

Figura 3.4: Compilação de dados experimentais encontrados na literatura para soluções altamente viscosas

Outros autores (Lin and Guthrie [1995], Zhu and Sichen [2000]) modelaram a altura de espuma para o estado estacionário utilizando as equações de conservação de massa e *momentum* com aplicações ao *slag foaming*.

Abaixo, detalhar-se-á mais detalhes sobre a correlação proposta por Pilon et al. [2001] para altura estática de espumas.

3.2.1 Modelagem proposta por Pilon et al. [2001]

Pilon et al. [2001] utilizaram um modelo para prever a altura de espumas criado por Bhakta and Ruckenstein [1997]. A Figura 3.5 é uma representação esquemática de uma camada de espuma formada através da injeção de gás em uma coluna de borbulhamento vertical. Para este sistema, Bhakta and Ruckenstein [1997] propuseram uma equação para z_1 e z_2 , essas coordenadas são, respectivamente, a interface espuma-vapor e a interface espuma-solução, veja abaixo:

A altura de espuma pode ser expressa por $H_\infty = (z_2 - z_1)$:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d(z_2 - z_1)}{dt} = \frac{u_g}{\phi(z_2, t)} - q_{pb}(z_2, t) - \frac{\phi(z_1, t)q_{pb}(z_1, t)}{1 - \phi(z_1, t)} \quad (3.4)$$

em que u_g é a velocidade superficial do gás, $\phi(z, t)$ é a fração de volume do gás (ou porosidade) e $q_{pb}(z, t)$ é o fluxo mássico do líquido através da borda de *plateau* localizada no ponto z e no tempo t .

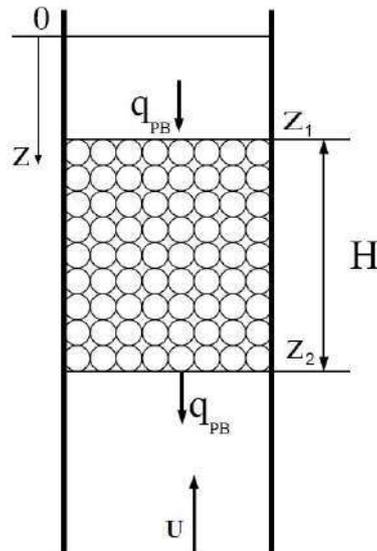


Figura 3.5: Demonstração de uma camada de espuma gerada por borbulhamento de gás e coordenadas do sistema com suas notações

O primeiro termo do lado direito da Equação 3.4 representa o aumento da camada de espuma devido ao borbulhamento por gás; enquanto o último termo representa o decréscimo desta camada devido à saída de líquido através da borda de *plateau*, e a saída de gás, devido à quebra da bolha no topo da espuma, respectivamente.

E assim, com o auxílio do trabalho de Bhakta and Ruckenstein [1997], Pilon et al. [2001] chegaram a seguinte equação:

$$q_{pb}(z, t) = 3.632 \times 10^{-3} c_v \frac{[1 - \phi(z, t)]^2}{\phi(z, t)} \frac{gr_b^2 \rho_l}{\mu_l} + \frac{1.3957 r_b^2 \sigma}{\alpha \mu_l} \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{\phi(z, t)}{1 - \phi(z, t) r_b^2} \right)^{1/2} \right] \quad (3.5)$$

em que μ_l é a viscosidade da fase líquida, ρ_l é a densidade da fase líquida, σ é a tensão superficial, g é a aceleração da gravidade, c_v é o coeficiente de velocidade adimensional da mobilidade da borda de *plateau* e α é uma constante adimensional que representa o raio de curvatura da borda de *plateau* (Narsimhan [1991]).

Assim, Pilon et al. [2001] elaborou uma correlação geral capaz de prever a altura de espuma para uma variedade de sistemas, centradas em soluções aquosas.

Análise Dimensional

Assumindo as condições isotérmicas e que as propriedades são mantidas constantes ao longo da camada de espuma, desenvolveu-se variáveis adimensionais de acordo com as limitações e suposições já explicadas para as Equações 3.4 e 3.5,

$$z^* = \frac{z}{H_\infty}, \quad r^* = \frac{r}{r_b}, \quad u^* = \frac{u}{u_g - u_m}, \quad t^* = \frac{t}{\tau}, \quad (3.6)$$

nas quais H_∞ é a altura de espuma no estado-estacionário, r_b é o raio médio da bolha, u_m é a velocidade mínima necessária para a formação de espuma e τ é o tempo característico para a formação de espuma. Substituindo as expressões da Equação 3.6 nas Equações 3.4 e 3.5, com algumas simplificações (detalhes em Pilon et al. [2001]), obtém-se os seguintes parâmetros adimensionais:

$$\Pi_1 = \frac{gr_b^2\rho}{\mu(u_g - u_m)} \quad e \quad \Pi_2 = \frac{H_\infty\mu(u_g - u_m)}{r_b\sigma}, \quad (3.7)$$

Π_1 pode ser interpretado como a razão da força gravitacional com a força viscosa sobre um raio médio da bolha tendo uma certa velocidade. Π_2 corresponde à razão das forças viscosas com forças de tensão superficial vezes a razão da altura característica da espuma no estado estacionário pela dimensão característica da bolha,

$$\Pi_1 = \frac{gr_b^3\rho}{\mu(u_g - u_m)r_b} = \frac{Re}{Fr} \quad (3.8)$$

$$\Pi_2 = \frac{\mu(u_g - u_m)r_b}{r_b\sigma} \left(\frac{H_\infty}{r_b} \right) = Ca \left(\frac{H_\infty}{r_b} \right), \quad (3.9)$$

onde Re , Fr e Ca são os números de *Reynolds*, *Froude* e de *Capilaridade*, respectivamente, definidos como:

$$Re = \frac{\rho(u_g - u_m)r_b}{\mu}, \quad Fr = \frac{(u_g - u_m)^2}{gr_b}, \quad Ca = \frac{\mu(u_g - u_m)}{\sigma} \quad (3.10)$$

Assim, a relação entre Π_1 e Π_2 é assumida como uma lei de potência,

$$Ca \left(\frac{H_\infty}{r_b} \right) = k \left(\frac{Re}{Fr} \right)^n \quad (3.11)$$

onde K e n são parâmetros determinados a partir de dados experimentais. Com isso, k e n são encontrados a partir da correlação linear, em escala logaritmica. Rearrumando a equação anterior, teremos:

$$H_\infty = k \sigma r_b^{(1+2n)} (g\rho)^{(n)} [\mu(u_g - u_m)]^{(-1-n)} \quad (3.12)$$

Esta equação é idêntica a Equação 3.11, reescrita de uma maneira mais adequada ao ajuste numérico.

Observa-se que a correlação de Pilon et al. [2001] não considera o efeito da altura inicial de líquido e o tipo de gás injetado.

Capítulo 4

Metodologia Experimental

Este capítulo enfoca a descrição da unidade experimental e dos procedimentos adotados nos ensaios de medição de altura de espuma efetuados no laboratório de Termofluidodinâmica do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

Com base no trabalho de Pilon et al. [2001], busca-se determinar a alturas estacionárias de espumas, incluindo a determinação da velocidade superficial mínima de formação de espuma (u_m), que são as variáveis respostas em função das seguintes variáveis explanatórias: concentração (c) e velocidade superficial de gás (u_g). Os resultados encontrados foram comparados com o modelo descrito na Equação 3.12, verificando sua aplicabilidade. Assim, primeiramente, almeja-se obter experimentalmente o valor de u_m . Deste modo, para o valor de u_m encontrado, utiliza-se o modelo de Pilon et al. [2001] para determinar a altura estacionária de espuma e o compara com os valores obtidos neste trabalho.

Inicialmente, através de uma análise investigativa experimental, encontrou-se uma configuração experimental com controle da velocidade superficial e da temperatura com uma variação aceitável da concentração do soluto ao longo dos experimentos, entre 0 a 10%, pois como visto anteriormente, a tensão superficial depende da concentração e da temperatura, influenciando na formação da espuma. Logo, o controle da concentração e da temperatura é de extrema importância para o sucesso dos resultados.

De acordo com o aparato apresentado na Figura 4.1, trabalhou-se com o sistema de ar saturado em uma solução de n-propanol. Medições de altura de espuma foram realizadas para um conjunto

de valores de velocidades superficiais de gás e concentração de n-propanol, mantendo-se fixa a altura inicial (H_o) de solução na coluna de borbulhamento. As variáveis de estado, pressão e temperatura, foram mantidas, aproximadamente, constantes em uma faixa de vazões que possibilitou a leitura visual da altura de espuma, identificando a interface solução-espuma, através de uma régua devidamente milimetrada.

Após a determinação da velocidade superficial mínima necessária à formação de espuma, utilizou-se o modelo proposto por Pilon et al. [2001] para o cálculo da altura de espumas, analisando as seguintes variáveis: a velocidade superficial do gás, a altura inicial de solução, a concentração de solução e a temperatura.

Todos os ensaios foram realizados em regime de semi batelada, com alimentação contínua de gás para cada valor de concentração e vazão de gás.

4.1 Reagentes e Métodos Analíticos

Água destilada e ar comprimido foram usados em todos os ensaios. No preparo das soluções, empregaram-se n-propanol (Reagen®) PA, cujo grau de pureza é de 99,5% e água destilada, não havendo qualquer purificação adicional. Medidas de tensão superficial foram realizadas para obter-se uma quantificação da qualidade da água utilizada nos experimentos, resultando em um valor de 72,03 mN/m.

Na determinação das concentrações das soluções, utilizou-se um picnômetro devidamente calibrado (ver Apêndice A), na faixa entre realizada entre 0% e 10% de n-propanol, mantendo a temperatura no valor de 25°C.

4.2 Montagem Experimental

A unidade experimental utilizada na realização dos ensaios é visualizada na Figura 4.1. A linha de ar comprimido alimenta a unidade. O ar escoia através de um rotâmetro, de fabricação da Omel S.A, para medição da vazão da alimentação. Essa medição possui erro aproximado de 5%, de valor máximo da escala do equipamento. Para todas as vazões deste trabalho, a pressão manométrica na

linha foi mantida, aproximadamente, a 4 bar. Para a calibração do rotâmetro, adotou-se como padrão um medidor de gás tipo MG-2 fabricado pelo Liceu de Artes e Ofícios de São Paulo. As curvas de calibração encontram-se no Apêndice A. O controle da vazão alimentada ao sistema foi realizado no painel descrito no item 7 da Figura 4.1, assim como a sua calibração. Esse procedimento operacional foi realizado de maneira incorreta, de acordo com a Figura 4.1, observa-se que a válvula de controle da vazão de gás não deveria ser neste painel, não garantindo que o rotâmetro esteja a 4 bar, ou seja, a pressão na linha do rotâmetro não está constante. O procedimento correto seria realizar o controle da vazão na entrada da coluna de saturação. Além disso, na calibração não considerou-se as possíveis perdas de carga obtidas durante os experimentos. Assim, um erro sistemático foi inferido nos resultados.

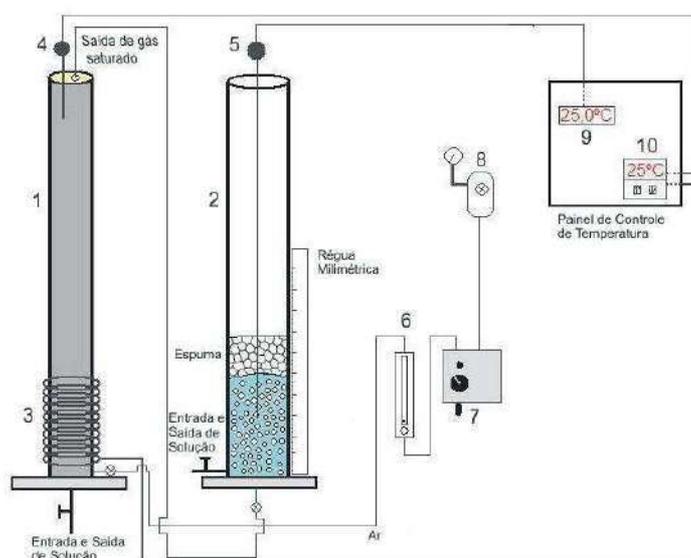


Figura 4.1: Unidade experimental de determinação de altura de espumas utilizada neste trabalho. Legenda: (1) Coluna de Saturação; (2) Coluna de Borbulhamento; (3) Aquecimento Elétrico; (4) Sensor Termopar tipo K; (5) Termoresistência pt-100; (6) Rotâmetro; (7) e (8) Manômetros; (9) e (10) Controle de Temperatura

O sistema de distribuição de gás na base da coluna de borbulhamento é composto por duas placas porosas de aço inox AISI 316 de 8,0 cm de diâmetro com espessuras iguais a 3,24 mm e 2,19 mm. Acima dessa placa sinterizada foi usada uma placa perfurada de aço inox AISI 316 com 0,53 mm de espessura e 8,0 cm de diâmetro contendo 89 orifícios de 0,5 mm de diâmetro, dispostos em arranjo quadrangular com espaçamento igual a 6,3 mm.

As colunas que compõem o sistema são:

1. **Coluna de Saturação** - Coluna cilíndrica revestida de alumínio, cujo diâmetro interno é de 6,6 cm. Na base desta coluna, há um distribuidor conforme configuração citada acima e no topo, um termoresistor do tipo pt-100 devidamente calibrado (verificar apêndice A), medindo a temperatura de saída do gás saturado.
2. **Coluna de Borbulhamento** - Coluna cilíndrica de vidro, cujo diâmetro interno é de 7,2 cm e com 0,35 cm de espessura de parede.

Após passar pelo rotâmetro, o ar é levado à coluna de saturação para que o mesmo seja saturado de acordo com a concentração especificada. A base desta coluna encontrou-se revestida por uma resistência elétrica capaz de fornecer calor suficiente à coluna, e cujo o topo é vedada com uma peça de silicone com duas conexões: uma para o termopar tipo K (*Crhomel-Alumel*), fabricado pela Ecil S. A., necessária para a medição da temperatura do gás saturado e outra conexão pela qual o gás saturado é enviado à coluna de borbulhamento através da tubulação de *polyflux* (material polimérico) de 1/4'' de diâmetro nominal.

Posicionou-se na coluna de borbulhamento, uma termoresistência de platina PT-100 da Ecil S.A. que media a temperatura da solução borbulhada.

4.3 Procedimento Operacional

No início de cada ensaio, a válvula de alimentação de gás na coluna de borbulhamento é aberta, de modo a não permitir a pressurização da coluna de saturação. Em seguida, uma massa de solução conhecida é adicionada à coluna de saturação. Então, abre-se a válvula de alimentação de gás referente ao rotâmetro localizada no item 7 da Figura 4.1 até ao alcance da vazão de ar desejada. Liga-se o sistema de aquecimento no painel de controle da temperatura, de modo a aquecer a coluna de saturação. Após a temperatura do gás saturado alcançar o valor de trabalho, fecha-se a válvula de gás e adiciona-se uma massa conhecida de solução na coluna de borbulhamento e faz-se a leitura do nível de líquido sem borbulhamento. A válvula de gás é aberta e ajusta-se à vazão de operação e inicia-se, assim, o borbulhamento.

Conforme o procedimento descrito, compensa-se todas as perdas, incluindo a vaporização em

ambas as colunas, a temperatura ótima de saída de gás saturado encontrada para a manutenção do equilíbrio térmico foi de $26^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Após o início do borbulhamento, é realizada a leitura da altura de espuma, temperatura da solução e a temperatura do gás de saída da coluna de saturação em tempos regulares, de um em um minuto. O borbulhamento é mantido constante, até o alcance do estado pseudo-estacionário no qual a altura de espuma e a temperatura tornam-se aproximadamente constantes. Ao final desse estado, o borbulhamento é cessado. Uma avaliação visual é realizada para verificar se houve variação de nível de solução na coluna. Em todos os experimentos o nível de solução permaneceu inalterado ao final de cada operação de formação de espuma.

Verificou-se um erro no procedimento operacional para o controle da vazão, de acordo com a Figura 4.1, observa-se que a válvula de controle da vazão de gás não deveria estar no painel (item 7 da figura), mas sim na válvula localizada imediatamente antes da coluna de saturação. Pois na configuração incorreta, não há garantias que o rotâmetro esteja a 4 bar, ou seja, a pressão na linha do rotâmetro não está constante. Com o controle realizado na coluna de saturação, poderia-se afirmar que a pressão na linha do rotâmetro está constante, considerando as pequenas perdas de carga no sistema. Além disso, na calibração dos rotômetros, não considerou-se as possíveis perdas de carga obtidas durante os experimentos. Assim, um erro sistemático foi inferido nos resultados.

Para avaliar se houve uma variação significativa da concentração durante os experimentos, alíquotas de solução foram retiradas por meio da saída lateral da coluna de borbulhamento. Mediu-se esta variação através de medições de densidade por análise picnométrica utilizando-se uma balança analítica digital *Ohaus*, modelo AS120.

Uma análise fotográfica dos experimentos também foi necessária, para que se possa verificar qual correlação do tamanho de bolha deve ser utilizada na Equação 3.12. Comparando-se dados experimentais com as correlações encontradas na literatura, verificando a proximidade destas com os dados obtido experimentalmente.

4.3.1 Metodologia para Medição do Raio da Bolha

As fotografias foram obtidas utilizando uma câmera de alta resolução e refletores para promover uma boa iluminação para a captura das imagens. Uma escala em papel milimetrado foi fixada ao lado da coluna com o objetivo de servir como referência métrica na etapa de tratamento de dados. A câmera fotográfica foi posicionada na extremidade inferior da interface solução-espuma de tal forma a se obter a distribuição de tamanho nas proximidades da formação de espuma e foi devidamente ajustada de forma a fornecer a mesma distância focal para a escala em papel milimetrado e para as bolhas. Os refletores foram posicionados de tal forma a minimizar o reflexo da luz na imagem adquirida. Antes de iniciar o processo de aquisição de imagens esperou-se 10 minutos sendo este o tempo estimado como o necessário para garantir a estabilização do processo de borbulhamento.

Devido à característica cilíndrica da coluna, o processo de medida possui um erro de paralaxe, dessa forma, é necessário quantificá-lo por meio de um fator de correção. Para tanto, foi utilizada uma esfera de diâmetro conhecido e igual a $(4,77 \pm 0,01) \text{ mm}$. Duas fotos foram tomadas para a esfera imersa em água destilada, uma no eixo central e a outra a $1/4$ de diâmetro de distância da parede da coluna. Dessa forma, conhecido o tamanho da esfera medido pela técnica fotográfica e o tamanho real foi possível determinar um fator de correção para efeito de paralaxe e o erro associado ao mesmo. As fotos tomadas foram analisadas com o auxílio do *software ImageJ*®. O software permite obter a quantidade de *pixels* necessária para compor a imagem de um dado objeto presente na fotografia digitalizada. A escala de referência em papel milimetrado, presente na fotografia, permitiu obter um fator de conversão de pixel para unidade de área.

Para quantificar o fator de correção, em cada foto analisada foram selecionados (utilizando o *software*), na região da imagem na qual o papel milimetrado está focado, pelo menos 5 quadrados com 25 mm^2 de área cada um. Dessa forma, foi possível obter um conjunto de valores em *pixels*, replicados, para área do quadrado de referência. Com essas réplicas foi possível inferir um valor para o fator de conversão e calcular o erro associado ao mesmo. Esse procedimento foi utilizado tanto para medida da área das bolhas quanto para quantificar o erro de paralaxe.

Para o cálculo do diâmetro médio, 70 bolhas foram selecionadas, em um certo número de fotos, com o intuito de produzir um conjunto amostral significativo para a determinação dos mesmos.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Resultados Preliminares

Inicialmente, procurou-se explorar a possibilidade da estabilidade da altura de espuma utilizando o tenso-ativo proposto, n-propanol. Assim, experimentos foram realizados com uma solução de 3% de n-propanol, uma altura inicial de 20 cm (H_o) sem borbulhamento, e com uma velocidade superficial de gás a 4,0 cm/s a uma pressão de 1 bar na coluna de borbulhamento. O sistema experimental para esse teste pode ser visualizado na Figura 5.1. Obteve-se o resultado para este experimento teste que pode ser visualizado na Figura 5.2.

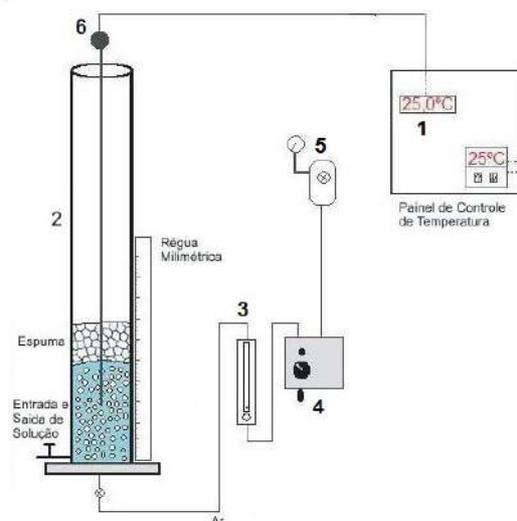


Figura 5.1: Unidade experimental inicial para determinação de altura de espumas. Legenda: (1) Controle de Temperatura; (2) Coluna de Borbulhamento; (3) Rotâmetro; (4) e (5) Manômetros e (5) Termoresistência pt-100

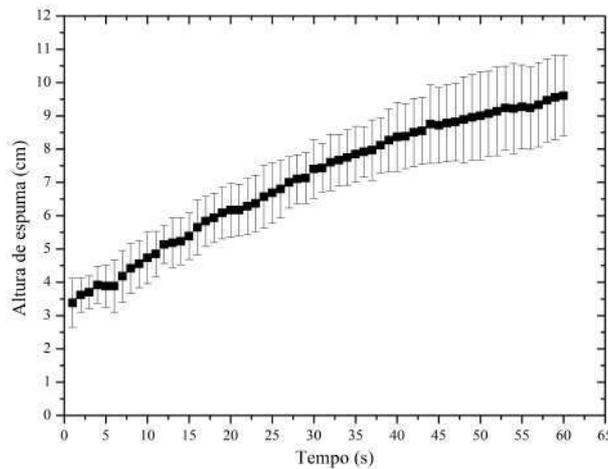


Figura 5.2: Resultado do experimento investigativo com $c = 3\%$, $H_o = 20\text{cm}$ e $u_g = 4,0\text{cm/s}$

De acordo com a gráfico acima, vê-se que para as maiores alturas de espumas teremos uma maior faixa de erro. Pode-se estimar pela curva ajustada que a altura da espuma poderá estabilizar-se após 2 horas de borbulhamento. Com essa intuição, prosseguiu-se com a investigação, realizando mais experimentos com a mesma configuração e dados iniciais citados, porém com a um tempo maior de experimentos. Ainda faltou analisar o comportamento da temperatura e concentração ao longo do experimento para obtermos uma avaliação completa sobre a estabilidade e o sucesso do aparato experimental utilizado. Assim, as Figuras 5.3 e 5.4 mostram a variação da altura de espuma e da temperatura ao longo do tempo, respectivamente:

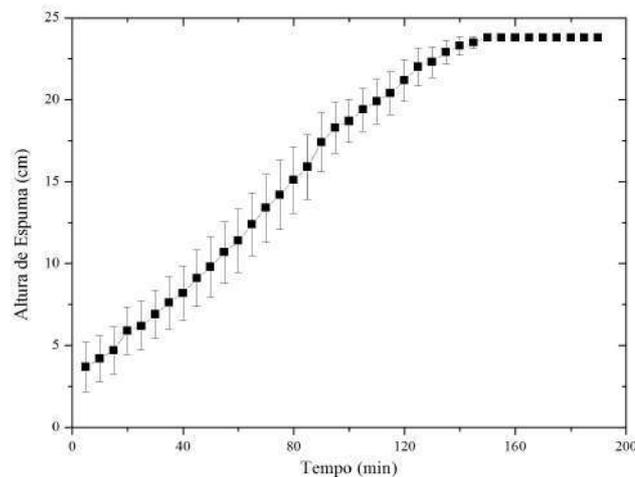


Figura 5.3: Variação da altura de espuma com o tempo

Pode-se observar que o equilíbrio térmico é alcançado após duas horas de borbulhamento, e após

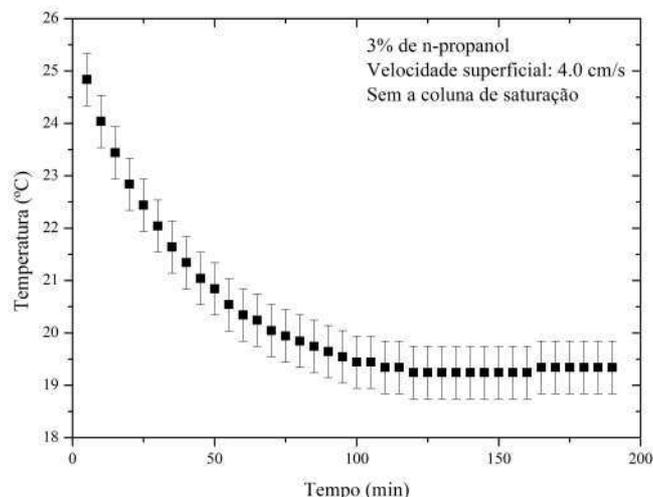


Figura 5.4: Variação da temperatura da solução com o tempo

meia hora alcança-se o estado estacionário da espuma. Para completar a análise do equilíbrio, retirou-se uma alíquota de solução da coluna de borbulhamento e mediu-se sua concentração final através de um picnômetro (a calibração encontra-se no apêndice A), obtendo-se uma variação de 36%. O caráter endotérmico do borbulhamento é caracterizado pela variação de temperatura observada na Figura 5.4. Isto permitiu algumas conclusões:

- É viável obter uma altura de espuma estática no sistema;
- O tempo do ensaio para obter a altura de espuma estável deve ser da ordem de 2 – 3 horas;
- Deve-se controlar a temperatura do sistema, devido à elevada vaporização da solução.

Estes resultados nos mostraram o quanto é difícil estabilizar a altura de espuma com a configuração experimental proposta, o que demandava muito tempo para o estado-estacionário, sem controle da concentração da solução. Havendo grande transferência de massa e calor durante o processo, além da pressão de trabalho (4 bar) fornecida ao rotâmetro ser bem diferente da coluna de borbulhamento (1 bar).

A variação significativa da temperatura engloba as propriedades da viscosidade, densidade, tensão superficial, raio da bolha e etc. Assim, a temperatura tem um efeito sobre todas as propriedades termofísicas da solução, e no atual trabalho procurou-se realizar todos os experimentos a uma temperatura de $25^{\circ} \pm 0,5^{\circ}C$. De acordo com o exposto anteriormente, procurou-se um sistema que nos

permita obter uma variação de concentração que esteja dentro da faixa de erro, aproximadamente de $\pm 5\%$.

Para eliminar o efeito da temperatura, a instalação de uma coluna de saturação é necessária ao aparato experimental, após essa manutenção, obteve-se um aparato idêntico ao da Figura 4.1. Utilizando as mesmas medidas avaliadas anteriormente, mediu-se a altura de espuma com o novo sistema, mantendo-se a coluna de saturação pressurizada a 4 bar.

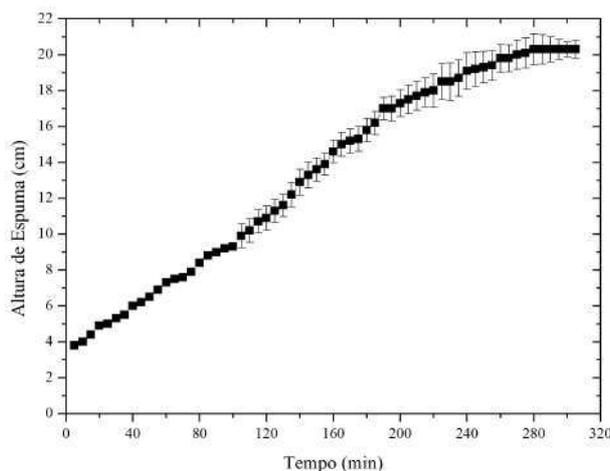


Figura 5.5: Resultado do experimento investigativo com $c = 3\%$, $H_o = 20\text{cm}$ e $u_g = 4,0\text{cm/s}$ com a nova configuração

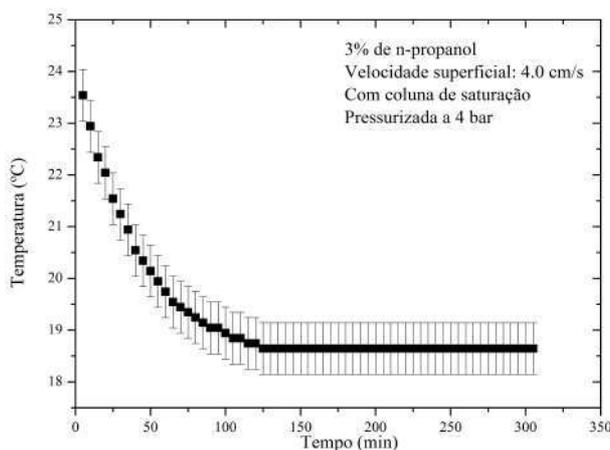


Figura 5.6: Resultado do experimento investigativo com $c = 3\%$, $H_o = 20\text{cm}$ e $u_g = 4,0\text{cm/s}$ com a nova configuração

Observa-se através da Figura 5.5 que a altura de espuma estática só é alcançada após 4 horas de experimentos a com uma altura final menor que o valor encontrado para a configuração sem coluna de saturação. Já a temperatura estabiliza-se a um valor de 18°C , aproximadamente, dentro da faixa

de erro considerada, quando comparada ao sistema sem a coluna de saturação, e ambos os sistemas chegam ao equilíbrio térmico após duas horas, aproximadamente. Observou-se ainda, uma variação da altura de solução de 20 cm a 18,2 cm ao final dos experimentos, caracterizando variação de volume, concluindo que houve uma vaporização da solução. Para avaliarmos essa vaporização, mediu-se o valor final da concentração de solução, constatando-se uma variação de 20%, ocasionando uma melhora se comparado aos 35% de variação obtido anteriormente.

O problema foi manter a pressão da coluna de saturação diferente da coluna de borbulhamento. Para evitar isto, foi feito o controle da vazão de gás na entrada da coluna de saturação. Assim, despressuriza-se a coluna de saturação. Além disso, instalou-se um sistema de aquecimento na coluna de saturação para que o gás saturado seja injetado a uma temperatura constante na coluna de borbulhamento. A Figura abaixo reproduz o resultado no novo aparato experimental, conforme a Figura 4.1:

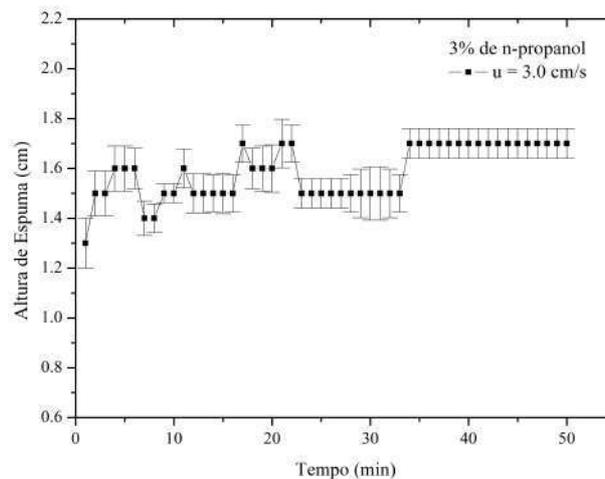


Figura 5.7: Sistema operando com a coluna de saturação despressurizada, com $c = 3\%$, $H_o = 20\text{cm}$ e $u_g = 3,0\text{cm/s}$

O resultado acima significa que houve uma melhora significativa na estabilidade da altura de espuma, onde a margem de erro é de $\pm 0,1$ cm. Além disso, a estabilidade da espuma é alcançada após 35 minutos de experimento. A concentração variou 5%, aproximadamente, e a altura de solução verificada após os 50 minutos de experimento foi igual à inicial, $H_o = H_f = 20$ cm. Já a temperatura variou apenas $1,3^\circ\text{C}$, de $26,4^\circ$ a $25,1^\circ\text{C}$, durante o experimento, atingindo-se o equilíbrio térmico após 12 minutos de experimento.

Nesta nova forma de operação, a coluna de saturação é mantida na pressão e temperatura mais

próximas possíveis da coluna de borbulhamento. Assim, o gás que entra na coluna de borbulhamento está aproximadamente saturado nas suas condições de operação e não leva à variações de temperatura e composição do líquido desta coluna. Assim, um experimento isotérmico com composição de líquido constante é aproximadamente obtido. Desta forma, a espuma estabiliza-se rapidamente.

Com a configuração ótima obtida através desses experimentos, fez-se necessário um planejamento experimental para a determinação da altura de espuma estacionária com líquidos pouco viscosos em colunas de borbulhamento. A Tabela 5.1 define a faixa de análise das variáveis controladas de concentração e velocidade a uma temperatura de $25^{\circ} \pm 1, 0^{\circ}C$.

Concentração	Velocidade Superficial de gás (cm/s)						
c_i (% p/p)	u_1	u_2	u_3	u_4	u_5	u_6	u_7
3	1,05	2	2,62	2,99	4,07	5,34	5,66
6	0,42	1,05	2	2,62	3,76	4,39	5,03
9	0,42	1,05	2	2,62	3,76	4,39	-

Tabela 5.1: Condições experimentais usadas neste trabalho utilizando n-propanol

A Tabela 5.2 apresenta os dados das propriedades físico-químicas das soluções de n-propanol utilizados e as medidas do raio da bolha.

Solução	Gás	u_g (cm/s)	σ (mN/m)	μ ($mPas$)	ρ (Kg/m^3)	T ($^{\circ}C$)	r_b (mm)
3	Ar sat. com $\approx 3\%$ de n-propanol	1, 05 a 5, 66	53, 9	1, 01	995	25	1, 30 a 1, 31
6	Ar sat. com $\approx 6\%$ de n-propanol	0, 42 a 5, 03	40, 3	1, 13	991	25	1, 18
9	Ar sat. com $\approx 9\%$ de n-propanol	0, 42 a 4, 39	35, 8	1, 25	987	25	1, 13 a 1, 14

Tabela 5.2: Valores das propriedades físico-químicas utilizados neste trabalho

Os cálculos para a tensão superficial, viscosidade e do raio da bolha podem ser consultadas no Apêndice B. Um detalhe para o cálculo da raio da bolha pode ser aqui explicado.

5.1.1 Raio da Bolha

Para melhor compreender o método de cálculo do raio da bolha, é necessário uma introdução geral sobre a abordagem da literatura.

O mecanismo de formação de bolhas é complexo e ao longo do tempo vários autores vem tentando desenvolver procedimentos, modelos e teorias capazes de prever e identificar as variáveis que influenciam o diâmetro da bolha ao final do processo de formação. Dois tipos de abordagens são

comuns: teórica, empírica ou semi-empírica. A abordagem teórica está baseada em um modelo que é construído a partir de um balanço de forças sobre a bolha ao longo do processo de formação da bolha no orifício. E as abordagens empíricas e semi-empíricas estão baseadas em dados experimentais.

Abordagem Teórica

Gaddis and Vogelpohl [1986] propuseram em seu trabalho uma equação teórica simples para predição do diâmetro de bolhas ao final da formação. Os autores submeteram os resultados apresentados pela equação a comparações com dados experimentais e verificaram que houve boa concordância entre os mesmos. As faixas investigadas foram amplas contemplando os seguintes valores: $10^{-3} < \mu$ (Pa.s) < 1 e $0,2 < d_o$ (mm) < 6 . Em seu modelo teórico os autores realizaram um balanço de forças considerando as seguintes contribuições: empuxo, tensão superficial, quantidade de movimento do gás, arrasto e inércia. Foi possível então derivar a partir desse modelo a seguinte equação (válida para pressões baixas e moderadas de gás):

$$d_b = \left[\left(\frac{6d_o\sigma}{g\rho} \right)^{4/3} + \left(\frac{81\nu Q_o}{\pi g} \right) + \left(\frac{135Q_o^2}{4\pi g} \right)^{4/5} \right] \quad (5.1)$$

onde d_b é o diâmetro de formação da bolha, σ é a tensão superficial da fase líquida, d_o é o diâmetro do orifício, ρ é a densidade da fase líquida, g é a aceleração devido à gravidade, ν é viscosidade cinemática da fase contínua e Q_o é a vazão de ar em um único orifício.

Abordagem Empírica

Jamialahmadi et al. [2001] utilizaram a arquitetura RBF de rede neural para gerar uma nova correlação para predição do diâmetro da bolha ao final da formação. Os autores estudaram os efeitos do diâmetro do orifício, altura de borbulhamento, propriedades físicas da fase líquida e vazão de gás sobre o diâmetro de formação da bolha. Baseados em outras correlações existentes na literatura, os autores concluíram que, de um modo geral, o diâmetro de formação é função das seguintes variáveis:

$$\frac{d_b}{d_o} = \left[\frac{5,0}{Bd_o^{1,08}} + \frac{9,261Fr^{0,36}}{Ga^{0,39}} + 2,147Fr^{0,51} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5.2)$$

onde os números adimensionais Bd_o , Fr e Ga são, respectivamente, número de Bond, número de

Froude e número de Galileo.

$$Bd_o = \frac{\rho_l g d_o^2}{\sigma} \quad (5.3)$$

$$Fr = \frac{u_g^2}{d_o g} \quad (5.4)$$

$$Ga = \frac{\rho_l^2 d_o^3 g}{\mu_l^2} \quad (5.5)$$

todas as variáveis já foram definidas anteriormente, obedecendo à nomenclatura utilizada ao longo do trabalho.

Comparação dos Modelos com os Dados Experimentais

Para a comparação dos modelos com os dados experimentais, dois experimentos foram realizados. O primeiro utilizou uma solução de n-propanol a uma concentração de 3% (p/p), $H_o=20$ cm e $u=1,05$ cm/s e o segundo experimento para uma velocidade superficial de gás três vezes maior, 3,1 cm/s. Assim, procurou-se verificar a possível variação do raio da bolha ao ter um aumento significativo na velocidade do gás, fixando-se as outras variáveis.

A Tabela 5.3 apresenta os valores dos diâmetros calculados segundo, Jamialahmadi et al. [2001] e os resultados experimentais obtidos no presente trabalho.

u_g (cm/s)	r_b^1 (mm)	r_b^2 (mm)	r_b^3 (mm)
1,0	2.904	2.608	2.712 ±0.3
3,0	3.836	2.612	2.795 ±0.3

¹Usando a correlação de Gaddis and Vogelpohl [1986].

²Usando a correlação de Jamialahmadi et al. [2001].

³Raio medido experimentalmente.

Tabela 5.3: Comparação dos diâmetros da bolha calculados segundo os modelos empírico e teórico com os dados obtidos experimentalmente

Nota-se que ambas as correlações predizem de forma satisfatória, o raio da bolha para a menor velocidade superficial de gás, porém, ao triplicar a velocidade, vê-se que a correlação de Jamialahmadi et al. [2001] mais se aproxima, dentro da margem de erro experimental, do valor experimental.

Devido às condições de regime de borbulhamento homogêneo, a intensidade dos processos de quebra e coalescência são pequenos, o que faz com que as bolhas permanecem com aproximadamente o mesmo volume ao longo de sua ascensão no equipamento.

Para esclarecer essa questão, seria interessante analisar um maior número de bolhas diminuindo assim a margem do erro experimental. Além disso, é preciso considerar possíveis erros associados aos cálculos das propriedades físicas da solução, visto que as mesmas são obtidas a partir de correlações disponíveis na literatura.

A partir desses resultados, conclui-se que o raio da bolha a ser considerado no modelo para a predição da altura de espuma estática é o modelo de Jamialahmadi et al. [2001].

5.2 Resultados

Para a determinação dos parâmetros k e n contidos no modelo de Pilon et al. [2001], de acordo com a Equação 3.12, necessita-se determinar a velocidade mínima para a formação de espuma, u_m , de acordo com a faixa experimental definida na Tabela 5.2. A determinação de u_m para as concentrações de 3%, 6% e 9% pode ser visualizadas nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10, respectivamente:

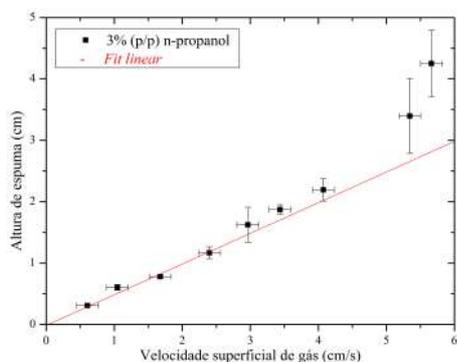


Figura 5.8: Determinação de u_m

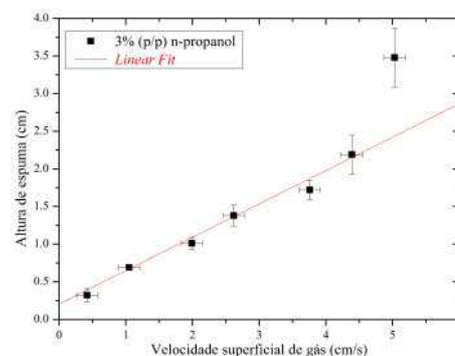


Figura 5.9: Determinação de u_m

O valor obtido em cada ponto é resultado de uma média amostral de 3 experimentos, podendo assim ter uma boa inferência da média, desvio padrão e variância dos resultados. E os experimentos foram realizados de forma aleatória. Ainda, para cada ponto experimental foi obtido de forma semelhante, sem vícios na execução dos experimentos, ou seja, a hipótese do experimento bem feita pode ser utilizada neste trabalho. Observa-se na Figura 5.8 a tendência não linear da altura de espuma

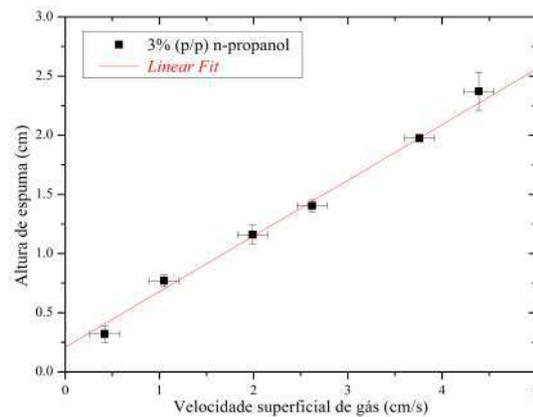


Figura 5.10: Determinação de u_m

quando aumenta-se a velocidade superficial de gás, cuja tendência também foi verificada na Figura 5.9. A limitação para velocidades superficiais maiores encontra-se na visualização da escala da altura de espuma, devido a grande instabilidade e do não reconhecimento da interface solução-espuma no campo visual, conforme Figura 5.11.



Figura 5.11: Visualização da formação de espuma estacionária para 6% de n-propanol a 5,03 cm/s

Através dos resultados para concentrações de 3% e 6%, de acordo com o erro experimental, pode-se dizer que a velocidade mínima para formação de espuma, u_m aproxima-se de zero. E que o comportamento é não-linear. Para uma concentração de 9%, vê-se um comportamento linear na faixa de velocidade explorada, porém, para velocidades maiores que 4,5 cm/s, observa-se um crescimento

acentuado da altura de espuma e a não determinação da interface solução-espuma, acrescentando um erro experimental muito grande nessa indeterminação. Assim, as velocidades maiores não foram relacionadas no gráfico. E ao extrapolar a curva para a obtenção de u_m , pode-se ver que haverá interceptação no eixo negativo, o que é impossível fisicamente. A explicação para esse fato é encontrada na não linearidade entre a altura de espuma e a velocidade superficial de gás.

O estado de equilíbrio da altura da espuma em função do tempo, para a concentração de 3%, pode ser visualizado na Figura 5.12. Nota-se a estabilidade do processo para velocidades superficiais de gás saturado até 4,0 cm/s. Acima dessa velocidade, tem-se uma instabilidade da fluidodinâmica da formação de espuma, onde o estado estacionário será alcançado em tempos superiores aos 20 minutos, usados nos experimentos. Resultados posteriores mostraram que essas velocidades estabilizam-se após 25 minutos. Esse aumento no tempo não influenciou a variação da concentração de n-propanol, que manteve-se na faixa de 5% da concentração inicial, cujas medidas foram realizadas através da análise picnométrica.

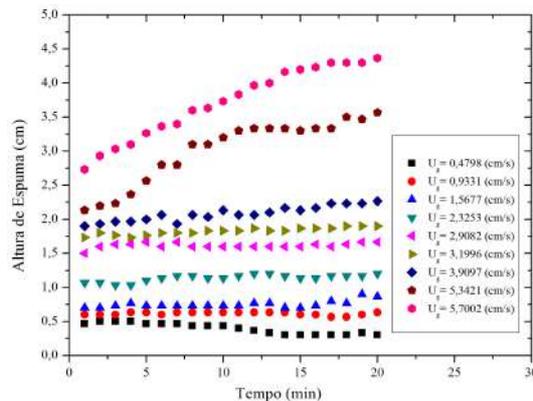


Figura 5.12: Variação da altura de espuma ao longo do tempo para uma solução de 3% (p/p) de n-propanol

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam a variação da altura de espuma em função do tempo. Para as concentrações de 6% e 9%. Assim como para a concentração de 3% p/p, observa-se que para maiores velocidades, necessita-se de um tempo maior para a estabilização da altura de espuma.

5.2.1 Estimação de Parâmetros

A Equação 3.12 foi utilizada com os dados experimentais para a estimação dos parâmetros k e n da correlação proposta por Pilon et al. [2001]. Ressalta-se que as medidas de tensão superficial

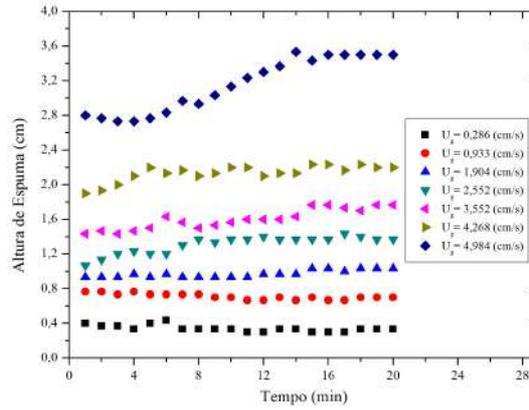


Figura 5.13: Variação da altura de espuma ao longo do tempo para uma solução de 6% (p/p) de n-propanol

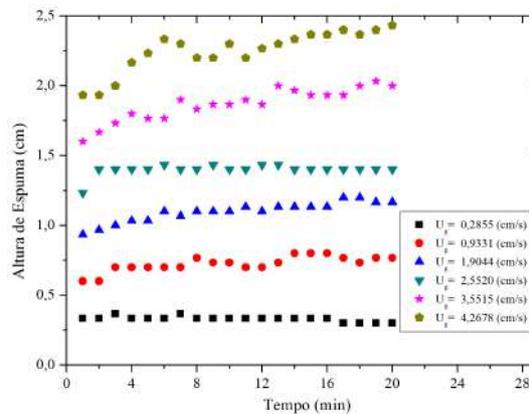


Figura 5.14: Variação da altura de espuma ao longo do tempo para uma solução de 9% (p/p) de n-propanol

e viscosidade foram extraídas de Vazquez et al. [1995] e Pang et al. [2007] (ver Apêndice B). A densidade da solução foi obtida através da calibração do picnômetro (ver Apêndice A.2). E para a medida da vazão a ser alimentada na coluna, fez-se necessário a calibração dos rotômetros, cujas equações e curvas encontram-se no Apêndice A.1.

Relembrando a correlação:

$$H_{\infty} = k\sigma r_b^{(1+2n)}(g\rho)^{(n)}[\mu(u_g - u_m)]^{(-1-n)} \quad (5.6)$$

Para a estimação dos parâmetros utilizou-se o *software Statistica*®. A Figura 5.15 apresenta a correlação dos números adimensionais para os 20 pontos experimentais realizados neste trabalho. De acordo com os resultados anteriores, u_m foi considerado igual a zero.

Conforme observado na Equação 3.11, vê-se uma característica exponencial nos dados experi-

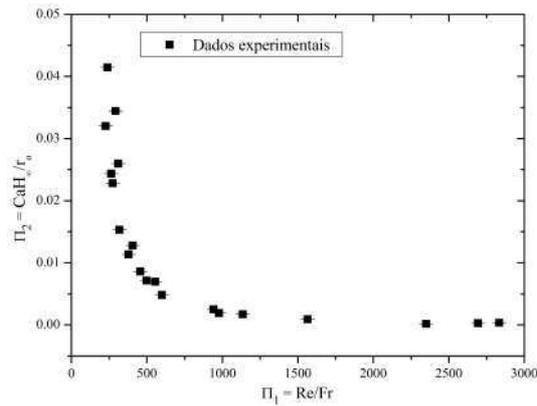


Figura 5.15: Correlação dos números adimensionais Π_2 e Π_1

mentais deste trabalho com o modelo de Pilon et al. [2001]. Os parâmetros adimensionais podem ser comparados observando a Tabela 5.4:

Origem dos parâmetros	Π_1	Π_2	Viscosidade (<i>mPas</i>)
Pilon et al. [2001]	80 a 5030	5×10^{-4} a 0,76	46 a 12100
Este trabalho	226,7 a 2842,1	$9,09 \times 10^{-4}$ a $4,14 \times 10^{-2}$	1,01 a 1,25

Tabela 5.4: Comparação dos parâmetros adimensionais de Pilon et al. [2001] aos obtidos no presente trabalho

Observa-se que, tanto os parâmetros Π_1 e Π_2 deste trabalho possuem uma faixa muito estreita, quando comparados aos valores obtidos por Pilon et al. [2001], devido à pequena faixa das propriedades físico-químicas abordadas, principalmente para os valores de viscosidade, densidade e raio da bolha investigados. Lembrando que este trabalho somente avaliou três valores de concentração de n-propanol, enquanto que o trabalho de Pilon et al. [2001] teve uma maior abrangência de dados extraídos da literatura.

A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros estimados, e a Figura 5.16 representa uma comparação dos dados experimentais obtidos com aqueles resultantes da Equação 5.6. Pode-se ver que para valores de altura de espuma maiores que 2,5 cm, a correlação apresenta maiores erros, não conseguindo prever bem esses pontos, o que corresponde às velocidades superiores a 5,0 cm/s.

Os resultados acima possuem o erro aleatório na fixação da velocidade superficial de gás (u_g) embutidos na altura medida da espuma. Pode-se ver que o parâmetro n concorda com o valor obtido por Pilon et al. [2001], enquanto que para o parâmetro k existe uma grande discrepância devido ao grande desvio padrão obtido em sua estimativa, este grande desvio pode ser explicado devido ao considerar-

$R^2 = 0.88$	Parâmetros obtidos por Pilon et al. [2001]
k 1053,33 \pm 766,2	2905
n -1,9103 \pm 0,13	-1,8

Tabela 5.5: Parâmetros estimados utilizando o *software Statistica*®, para uma altura inicial fixa de solução

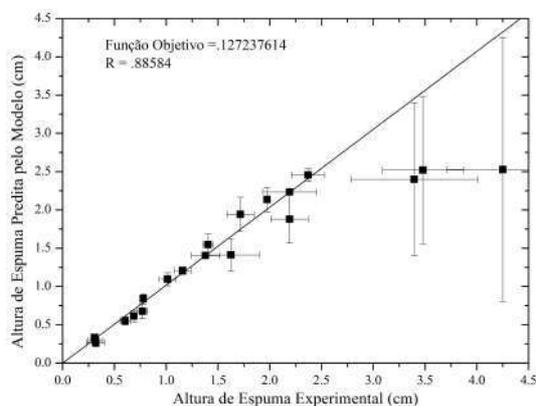


Figura 5.16: Comparação dos valores preditos pela correlação de altura estacionária de espuma com os dados experimentais obtidos neste trabalho

mos um erro de $\pm 5\%$ para a velocidade superficial de gás, pois um erro operacional foi identificado no controle da pressão a 4 bar no rotâmetro, conforme já explicado anteriormente. Incluindo a este erro, devem-se adicionar às perdas de carga ocasionadas pela altura de solução contida na coluna de saturação, pelo distribuidor da coluna de borbulhamento. Assim, esse erro está incluso na determinação do parâmetro k . Vale lembrar que as propriedades termofísicas, como a viscosidade e tensão superficial não foram medidas mas estimadas através de relações (Pang et al. [2007] e Vazquez et al. [1995]) e o raio da bolha também não foi medido mas estimado (Jamialahmadi et al. [2001]). Essas propriedades poderiam ser medidas experimentalmente, e assim, ter maior acurácia sobre os dados de alturas de espuma experimentais.

Capítulo 6

Conclusão

O presente trabalho teve um caráter investigativo em sua abordagem inicial, realizando testes experimentais e montagem de equipamentos. Através destes testes, chegou-se a uma configuração experimental ótima para as faixas de estudo propostas. Incluiu um conhecimento de técnicas experimentais, que abrange o planejamento experimental, abordagem de correlações para o raio da bolha e testes dessas correlações através de experimentos e, ainda, estimação de parâmetros e reconhecimento e análise dos seus erros. Para, enfim, comparar dados experimentais extraídos deste trabalho com um modelo proposto pela literatura.

De acordo com observações experimentais, obteve-se um sistema de borbulhamento homogêneo em todas as medidas realizadas, ou seja, bolhas de tamanho uniforme e distribuídas de maneira homogênea.

Avaliando o modelo de Pilon et al. [2001] para altura de espuma estacionária em condições isotérmicas utilizando colunas de borbulhamento, os dados experimentais deste trabalho foram utilizados para encontrar os parâmetros empíricos da correlação, obtendo a seguinte equação:

$$H_{\infty} = 1053\sigma r_b^{(-2,82)}(g\rho)^{(-1,91)}[\mu(u_g - u_m)]^{(0,91)} \quad (6.1)$$

Esta relação é válida para as seguintes propriedades termofísicas e condições experimentais, em distribuidor de gás multi-orifício, considerando que a velocidade superficial mínima de formação de espuma (u_m) é igual zero:

- $1,128 < r_b < 1,309 \text{ mm}$;
- $0 < u_g < 5,66 \text{ cm/s}$;
- $1,01 < \mu < 1,25 \text{ mNs/m}^2$;
- $35,8 < \sigma < 53,9 \text{ mN/m}$;
- $986,73 < \rho < 994,81 \text{ Kg/m}^3$.

O parâmetro n está bem correlacionado, diferentemente do parâmetro k , cujo desvio padrão encontrado em sua estimação está na faixa de $\pm 70\%$. O que nos faz remeter a importância em controlar todas as variáveis do problema, ou seja, não utilizar correlações para as propriedades termofísicas, muito menos para o raio da bolha, pois não sabemos o erro embutido nessas correlações, além do problema operacional de controle da vazão de gás e a correção deste procedimento, conforme descrito no capítulo anterior. Ainda, cita-se que, enquanto os parâmetros de Pilon et al. [2001] abrangem líquidos altamente viscosos, este trabalho procura explorar líquidos poucos viscosos, conforme visualizado na Tabela 5.4. Porém, a correlação extraiu uma grande quantidade de dados, o que garante a abrangência dos parâmetros correlacionados por eles.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se dizer que a correlação de Pilon et al. [2001] aplica-se aos dados deste trabalho, ou seja, também é válido para soluções pouco viscosas. Os dados dos parâmetros adimensionais Π_1 e Π_2 estão dentro da faixa avaliada por Pilon et al. [2001], mesmo que os valores da viscosidade não estejam na faixa avaliada por eles.

Um ponto importante a considerar é o fato da correlação de Pilon et al. [2001] não considerar o efeito da altura inicial de líquido e o tipo de gás injetado. Esses efeitos ainda permanecem por serem explorados. Além disso, os erros experimentais e aqueles referentes aos parâmetros também não foram fornecidos por ele.

Poderia-se dizer que um terceiro parâmetro adimensional pode ser incluído, que dependeria das propriedades da fase gasosa, como por exemplo: solubilidade de gás na fase líquida, difusividade do gás e etc.

Referências Bibliográficas

- Adamson, A. W., Gast, A. P., 1997. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley-Interscience, New York.
- Atkins, P., 1990. *Physical Chemistry* 4. ed. Great Britain: Oxford University Press, New York.
- Bhakta, A., Ruckenstein, E., 1997. *Adv. Colloid Interface Sci.* 70, 1–124.
- Bikerman, J., 1973. *Foams*. Springer, New York.
- Bikerman, J. J., 1938. *Trans. Faraday Soc.* 38, 634–638.
- Bisperink, C. G. J., Ronteltap, A., Prins, A., 1992. Bubble-size distributions in foams. *Advances in Colloid and Interface Science* 23, 13–32.
- Carey, V. P., 1992. *Liquid-Vapor Phase Change Phenomena*. Taylor e Francis.
- Christiano, S. P., Fey, K. C., 2003. Silicone antifoam performance enhancement by nonionic surfactants in potato medium. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 30, 13–21.
- Degaleesan, S., Ramaswami, S., Hartland, S., Dudukovic, M. P. Y., Jeelani, S. A. K., 2001. Experimental study of gas induced liquid–flow structures in bubble columns. *AIChE J* 47, 1913–1931.
- Drost-Hansen, W., 1965. *Ind. Eng. Chem.* 57, 19–37.
- Everett, D. H., 1989. *Basic Principles of Colloid Science*. Royal Society of Chemistry, London.
- Fan, L., 1989. *Gas–Liquid–Solid Fluidization Engineering*. Butterworths, Boston.
- Gaddis, E. S., Vogelpohl, A., 1986. Bubble formation in quiescent liquids under constant flow conditions. *Chemical engineering science* 41 (1), 97–105.

- Garrett, P. R., 1993. Recent developments in the understanding of foam generation and stability. *Chemical Engineering Science* 48 (2), 367–392.
- Ghag, S. S., Hayes, P. C., Lee, H. G., 1998. *ISIJ Int.* 38, 1201–1207.
- Glinski, J., Chavepeyer, G., Platten, J., 1999. *Colloids Surf. A* 162, 233–238.
- Godbole, S. P., Deckwer, W. D., Shah, Y. T., 1982. Design parameters estimations for bubble column reactors. *AIChE J* 9, 353–379.
- Guy, C., Carreau, P., Paris, J., 1986. Mixing characteristics and gas hold-up of a bubble column. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64 (1), 23–25.
- Hartland, S., Barber, A., 1974. *Trans; Inst. Chem. Eng.* 52, 43–52.
- Hartland, S., Bourne, J. R., Ramaswami, S., 1993. *Chem, Eng. Sci.* 8, 1723–1733.
- Hebrard, G., Bastoul, D., Roustan, M., 1996. Influence of the gas sparger on the hydrodynamic behaviour of bubble columns. *Chemical Engineering Research and Design* 74 (A3), 406–414.
- Hideo, M., Hideshi, S., Akira, S., Inoue, N., feb 2007. Batch foam separation of a soluble protein. *Water Research* 41 (3), 710–718.
- Hills, J. H., 1974. Radial non-uniformity of velocity and voidage in a bubble column. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20, 540–545.
- Hoke, B., Chen, J., 2001. *J. Chem. Eng. Data* 36, 322–326.
- Hoke, B., Patton, E., 1992. *J. Chem. Eng. Data* 37, 331–333.
- Houaiss, A., Mauro, S. V., 2001. *Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa, Vol 1. Objetiva, Rio de Janeiro.*
- Hrma, P., 1990. *J. Colloid Interface Sci.* 134 (1), 161–168.
- Hédreul, C., Frens, G., 2001. Study of bubble formation under constant flow conditions. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 186, 73.

- Isenberg, C., 1992. *The science of soaps films and soap bubbles*. Dover Publications Inc., New York.
- Ito, K., Fruehan, R. J., 1989. *Mettall. Mater. Trans.* 20, 509–514.
- Jacqueline, H., Emma, H., Bruce, J., Wells, J. D., Angove, M. J., nov 2007. The effect of filamentous bacteria on foam production and stability. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*In Press, Corrected Proof, Available online 4 November 2007.
- Jamialahmadi, M., Zehtaban, M. R., Muller-Steinhagen, H., Sarrafi, A., Smith, J. M., 2001. Study of bubble formation under constant flow conditions. *Trans. IChemE* 79, part A.
- Janssen, A. J. H., Lettinga, G., de Keizer, A., 1999. Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur. *colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp* 151, 389–397.
- Jeelani, S. A. K., Ramaswami, S., Hartland, S., 1990. *Trans. Inst. Chem. Eng. A* 68, 271–277.
- Jiang, R., Fruehan, R. J., 1991. *Mettall. Mater. Trans.* 22, 481–489.
- Jung, S. M., Fruehan, R. J., 2000. *ISIJ Int.* 40, 248–354.
- Laimbock, P. R., 1998. *Foaming of glass melts*. Ph.D. thesis, Technical University of Eindhoven, Eindhoven, The Netherlands.
- Lee, S., Tsui, Y., 1999. Succeed at gas/liquid contacting. *Chemical Engineering Progress* 95 (7), 23–49.
- Leja, J., 1981. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Plenum Press, New York.
- Lin, Z., Guthrie, R. I. L., 1995. *Iron Steelmaker* 22(5), 67–73.
- Lockett, M. J., 1986. *Distillation tray fundamentals*. Editora Universidade de Cambridge, EUA.
- McElroy, R., 1978. *Air release from mineral oils*. Ph.D. thesis, Department of Pure and Applied Chemistry.
- Miller, D. N., 1980. Gas holdup and pressure drop in bubble column reactor. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 19, 371–377.

- Mrestani, Y., Neubert, R., Ruttinger, H. H., 2000. Hydrodynamics and local heat transfer measurements in a bubble column with suspension of yeast. *Journal Chromatogr. (A)*868, 317.
- Nagel, O., Kürten, H., Sinn, R., 1970. Jet loop reactors part i: Application of the ejector principle for gas absorption enhancement in bubble columns. *Chemie-Ingenieur-Technik* 42, 474–479.
- Narsimhan, G., 1991. *J. Food Eng.* 14, 139–165.
- Pang, F.-M., Seng, C.-E., Teng, T.-T., M.H., I., 2007. Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 k to 333.15 k. *Journal of Molecular Liquids* 136, 71–78.
- Pilon, L., Fedorov, A. G., Viskanta, R., 2001. Steady-state thickness of liquid-gas foams. *Journal of Colloid and Interface Science* 242, 425–436.
- Prakash, A., Margaritis, A., Li, H., 2001. Hydrodynamics and local heat transfer measurements in a bubble column with suspension of yeast. *Biochem. Eng. J.* 9, 155–163.
- Ross, S., 1969. Study of bubble formation under constant flow conditions. *Ind. and Eng. Chem* 61, 48.
- Ruzicka, M., Zahradník, J., Drahos, J., Kastánek, F., Thomas, N., 2001a. Homogenous-heterogeneous regime transition in bubble columns. *Chem. Eng. Sci.* 56, 4609–4626.
- Schick, C., 2004. A mathematical analysis of foam films. Ph.D. thesis, Universit at Kaiserslautern.
- Shah, Y. T., Joseph, S., Smith, D., Ruether, J., 1985. On the behaviour of the gas phase in a bubble column with ethanol-water mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 24 (4), 1140–1148.
- Shnip, A. I., Kolhatkar, R. V., Swamy, D., Joshi, J. B., 1992. Criteria for the transition from the homogeneous to the heterogeneous regime in two-dimensional bubble column reactors. *Int. Journal of Multiphase Flow* 18 (5), 705–726.
- Syeda, S. R., Afacan, A., Chuang, K. T., 2002. Prediction of gas holdup-up in a bubble column filled with pure and binary liquids. *The Canadian Journal Chemical Engineering* 80, 44–50.

- Takahashi, T., Miyahara, T., Shimizu, K., 1974. Experimental studies of gas void fraction and froth on a perforated plate. *Journal of Chemical Engineering* 7 (2), 75–80.
- Thorat, B. N., Joshi, 2004. Regime transition in bubble columns: experimental and predictions. *Exp. Therm. Fluid Science* 28, 423–430.
- Varley, J., Brown, A. K., Boyd, J. W. R., Dodd, P. W., Gallagher, S., 2004. Dynamic multi-point measurement of foam behaviour for a continuous fermentation over a range of key process variables. *Biochem. Eng. J* 20, 61–72.
- Vazquez, G., Antorrena, G., Navaza, J., 1995. Surface tension of alcohol + water from 20 to 50° c. *J. Chem. Eng.* 40, 611–614.
- Vial, C., Poncion, S., Wild, G., Midoux, N., 2001. A simple method for regime identification and flow characterisation in bubble columns and airlift reactors. *Chemical Engineering and Processing* 40, 135–151.
- Wairegi, T., Nguyen, T. H., Grace, J. R., 1976. Shapes and velocities of single drops and bubbles moving freely through immiscible liquids. *Trans. IChemE* 54, 167–173.
- Zahradník, J., Fialová, M., Ruzicka, M., Drahos, J., Kastánek, F., Thomas, N., 1997. Duality of the gas-liquid flow regimes in bubble column reactors. *Chem. Eng. Sci.* 52, 3811–3826.
- Zhang, Y., Fruehan, R. J., 1995. Effect of the bubble size and chemical reactions on slag foaming. *Mettall. Mater. Trans.* 26, 803–812.
- Zhu, M. Y., Sichen, D., 2000. *Steel. Res.* 71(3), 76–82.

Apêndice A

Curvas de Calibração

A.1 Rotômetros

Na unidade experimental existem dois tipos de rotômetros. O primeiro (ver Figura A.1) trabalha na seguinte faixa de vazões nominais (V_N): 0 a 1000 L/H; o segundo (ver Figura A.2) possui uma faixa de trabalho que vai de 800 a 8000 L/H. Em ambos a calibração foi realizada a 25° C e 4 bar.

Para cada figura, a linha contínua representa a curva de calibração, cuja equação foi obtida por regressão linear usando-se o método dos mínimos quadrados. No caso do primeiro rotômetro, 0 a 1000 L/H, obtemos a seguinte Equação A.1:

$$V_R = -5,60475 + 0,47434V_N \quad (\text{A.1})$$

onde V_N é vazão nominal, lida no rotômetro, e V_R é a vazão real.

sendo o coeficiente de determinação (R) igual a 0,99838.

Para o segundo rotômetro, 800 a 8000 L/H, por sua vez, obteve-se a seguinte curva de calibração A.2:

$$V_R = -56,79168 + 0,52463V_N \quad (\text{A.2})$$

onde V_N é vazão nominal, lida no rotômetro, e V_R é a vazão real.

e seu coeficiente de determinação (R) igual a 0,99857.

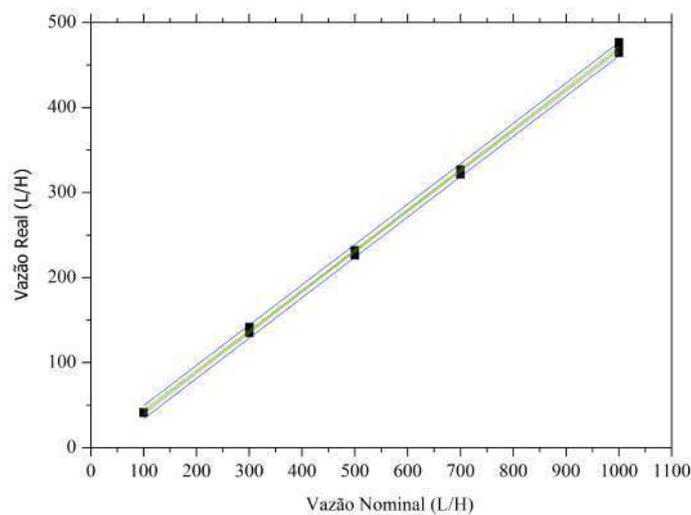


Figura A.1: Curva de calibração para o primeiro rotâmetro com o ar a 4 bar, aproximadamente

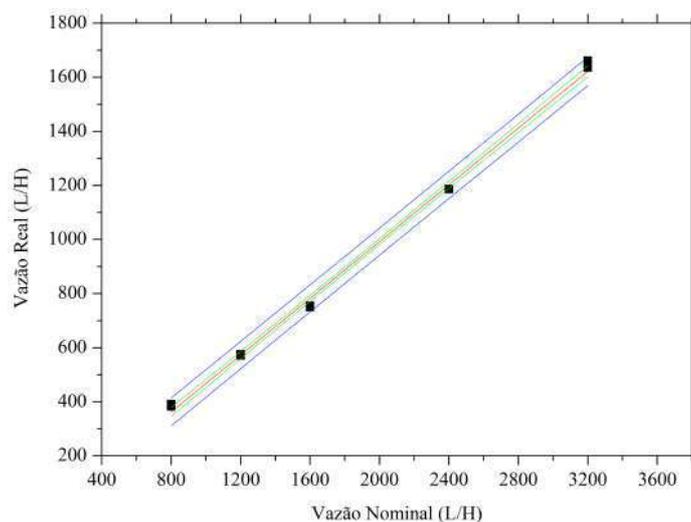


Figura A.2: Curva de calibração para o segundo rotâmetro com o ar a 4 bar, aproximadamente

A.2 Picnômetro

A Figura (A.3) a seguir mostra a curva de calibração para verificação da variação da concentração durante os experimentos. A medida de concentração encontra-se isenta de erro.

A curva de calibração está definida na Equação abaixo:

$$c = -6,84\rho + 6,84 \tag{A.3}$$

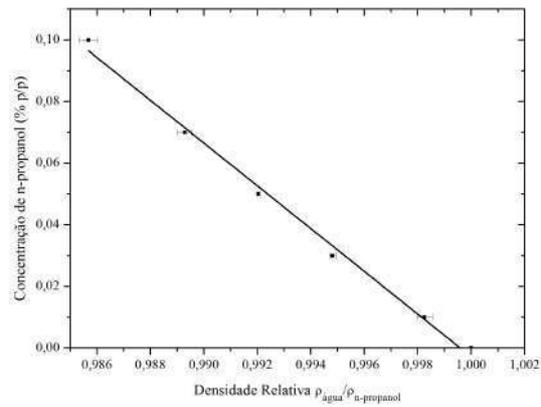


Figura A.3: Curva de calibração para a concentração em função da densidade relativa

Apêndice B

Modelos para Predição de Propriedades Físicas

A seguir apresentam-se as equações para estimativa de propriedades físicas utilizadas neste trabalho para a realização dos cálculos.

B.1 Diâmetro da Bolha

Jamialahmadi et al. [2001]

$$\frac{d_b}{d_o} = \left[\frac{5,0}{Bd_o^{1,08}} + \frac{9,261Fr^{0,36}}{Ga^{0,39}} + 2,147Fr^{0,51} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.1})$$

onde os números adimensionais Bd_o , Fr e Ga são, respectivamente, número de *Bond*, número de *Froude* e número de *Galileo*.

$$Bd_o = \frac{\rho g d_o^2}{\sigma} \quad (\text{B.2})$$

$$Fr = \frac{u_g^2}{d_o g} \quad (\text{B.3})$$

$$Ga = \frac{\rho_l^2 d_o^3 g}{\mu_l^2} \quad (\text{B.4})$$

B.2 Tensão Superficial

Foram utilizados os dados experimentais apresentados por Vazquez et al. [1995] para $0 \leq T \leq 50^\circ\text{C}$, efetuando-se interpolações lineares para qualquer temperatura na qual o dado experimental não estivesse disponível.

B.3 Viscosidade

Foram utilizados os dados experimentais apresentados por Pang et al. [2007] para $0 \leq T \leq 60^\circ\text{C}$, efetuando-se interpolações lineares para qualquer temperatura na qual o dado experimental não estivesse disponível.