



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Humberto Delgado David

Transferência de oxigénio em dispersões aquoso-orgânico

Relatório de Estágio

Orientador:

Doutor Henrique Pinho

Co-orientador:

Doutor Sebastião Alves

Relatório de Estágio apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Química

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular de Trabalho Final de Mestrado, integrante do Mestrado em Tecnologia Química do Instituto Politécnico de Tomar. Foi realizado nos laboratórios do Instituto Superior Técnico de Lisboa entre Fevereiro e Julho de 2013, na modalidade de estágio. O trabalho consistiu na determinação experimental do coeficiente volumétrico de transferência de massa do lado do líquido (k_{La}) em sistemas gás-líquido-líquido num tanque agitado, e visou avaliar o efeito da adição de uma fase orgânica e de um agente de superfície sobre o coeficiente de transferência de massa de oxigénio. Numa primeira etapa, de adaptação às práticas experimentais baseadas no método dinâmico de “salto de pressão”, procedeu-se à determinação do k_{La} num sistema tradicional gás-líquido (ar-água). Numa segunda etapa, e que consistiu numa evolução de trabalhos anteriores neste campo, avaliou-se o efeito da presença de uma fase orgânica. Os ensaios foram realizados sob condições operacionais constantes: volume de fase líquida 9,8 L, caudal de gás de 5,2 L/min, velocidade de agitação de cerca de 400 rpm, e *holdup* da fase orgânica (ϕ) de 1 %. Numa terceira etapa, numa abordagem ainda nunca tentada, estudou-se o efeito da presença de um agente de superfície no sistema gás-líquido-líquido. Nos ensaios a concentração do agente de superfície Triton X-100 no tanque foi de cerca de $5,4 \times 10^{-4}$ M. Verificou-se que a adição de uma mistura dodecano-heptano a uma dispersão ar-água nas condições testadas aumenta a transferência de oxigénio na gama de fração de heptano entre os 0 % e os 90 % e diminui para uma fração superior aos 90 % de heptano. Na gama em que a fase orgânica é rica em heptano a adição do Triton X-100 faz aumentar o k_{La} enquanto que para frações de heptano inferiores a 90% provoca a sua diminuição. As observações experimentais reforçam a importância do coeficiente de espalhamento nos sistemas gás-líquido-líquido.

Palavras-chave: transferência de massa, coeficiente de transferência de massa (k_{La}), transferência de oxigénio, coeficiente de espalhamento, sistemas multifásicos, dispersões ar-água-orgânico.

ABSTRACT

The work presented here was developed under curricular unit Master`s Final Work, of the Master degree in Chemical Technology, of the Instituto Politécnico de Tomar. It was carried out in the laboratories of the Instituto Superior Técnico, Lisbon, between February and July 2013. The objective was to study the liquid side volumetric coefficient of mass transfer (k_{La}) in a gas-liquid-liquid system in a stirred tank and to evaluate the effect of adding an organic phase and/or a surfactant on the oxygen mass transfer coefficient in air-water dispersions. The tests were carried out under constant operating conditions: volume of liquid phase 9.8 L, gas flow rate (Q_G) 5,2 L / min, stirring speed (N) approximately 400 rpm, and the organic phase holdup (ϕ) approximately 1%. The concentration of Triton X-100 in the tank was about $5,4 \times 10^{-4}$ M. It has been found that the addition of a mixture of dodecane and heptane to the air-water dispersion under the tested conditions increases the transfer of oxygen for heptane fractions between 0 % to 90% and decreases for heptane fractions higher than 90% of heptane. The Addition of triton X-100 increases k_{La} for heptane fractions below 90%, and decreases k_{La} for heptane fractions above 90%.

Keywords: mass transfer, mass transfer coefficient (k_{La}), oxygen transfer, spreading coefficient, multiphase systems, air-water-organic systems.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer especialmente aos meus orientadores o Doutor Henrique Pinho e o Doutor Sebastião Alves pela oportunidade de realizar este trabalho e pelo apoio e dedicação durante a elaboração do mesmo. Ao Instituto Superior Técnico e ao Instituto Politécnico de Tomar que juntos colaboraram na disponibilização dos meios indispensáveis à realização deste trabalho. Também quero agradecer a todos os meus professores, que de uma forma geral sempre me ajudaram durante todo o meu percurso académico.

Aos meus pais, irmãos, e de uma forma geral todos os meus familiares, amigos e todas as pessoas que fizeram e continuam a fazer parte da minha vida e que sempre me apoiaram (principalmente nos momentos mais difíceis), um agradecimento especial.

Índice

RESUMO	1
ABSTRACT	vii
AGRADECIMENTOS	ix
Índice de figuras	xiii
Nomenclatura	xv
1 Introdução	1
1.1 Transferência de massa.....	1
1.2 Efeito da adição de uma segunda fase não aquosa	2
1.3 Importância dos Sistemas gás-líquido-líquido	4
1.4 Agentes de superfície.....	8
1.5 Sistemas de contacto multifásicos (gás-líquido)	11
1.6 Coeficientes de transferência de massa	13
1.6.1 Métodos para determinar o $k_L a$	15
1.7 Teorias explicativas	16
1.7.1 Teoria dos dois filmes	16
1.8 Mecanismos propostos para justificar os efeitos observados na presença da segunda fase líquida.....	19
1.8.1 Solubilidade do soluto na emulsão líquido-líquido.....	20
1.8.2 Percurso relevante do soluto entre a fase gasosa e a fase líquida	20
1.8.3 Efeito de “vaivém” (shuttle-effect)	21
1.8.4 Efeito de permeabilidade.....	22
1.8.5 Mecanismo de cobertura das bolhas.....	23
1.8.6 Efeito hidrodinâmico.....	24

1.9 Modelos explicativos dos efeitos da presença do óleo	25
1.10 Descrição do estágio	26
1.10.1 Estrutura do relatório de estágio	27
2 Materiais e métodos.....	29
2.1 Reagentes.....	29
2.2 Instalação experimental	30
2.3 Método experimental de medição do k_{La}	32
2.3.1 Sistema ar-água	34
2.3.2 Sistema gás-líquido-líquido.....	37
2.3.3 Estudo do efeito de um agente de superfície	40
2.3.4 Calibração do eletrodo e determinação da constante de tempo.....	41
3 Resultados.....	43
3.1 k_{La} no sistema ar-água	43
3.1.1 Resultados obtidos.....	44
3.1.1 Comparação com resultados obtidos anteriormente e correlações.....	45
3.2 k_{La} no sistema gás-líquido-líquido	47
3.3 Efeito do agente de superfície.....	49
3.3.1 Ar-água	49
3.3.2 Comparação com literatura	50
3.3.3 Gás-líquido-líquido.....	51
Conclusão	55
Referências bibliográficas	57

Índice de figuras

Figura 1 – Estrutura de um agente de superfície.....	8
Figura 2 – Representação esquemática da teoria dos dois filmes.....	17
Figura 3 – Percursos possíveis do oxigênio entre a fase gasosa e a fase líquida.....	20
Figura 4 – Efeito de vaivém.....	22
Figura 5 – Mecanismo de cobertura das bolhas.....	24
Figura 6 – Variação de $k_L a$ em função do coeficiente de espalhamento.....	26
Figura 7 – Montagem laboratorial.....	31
Figura 8 – Esquema da montagem experimental usada.....	32
Figura 9 - Exemplo de um ensaio de salto de pressão.....	37
Figura 10 – Exemplo de determinação do coeficiente de transferência de oxigênio.....	43
Figura 11 – Coeficiente de transferência de massa, em função do caudal volumétrico da fase gasosa e da velocidade de agitação.....	44
Figura 12 – $k_L a$ em função da velocidade de agitação.....	46
Figura 13 – $k_L a$ em função da fração molar de heptano na mistura dodecano-heptano.....	48
Figura 14 – Efeito da adição de Triton X-100 ao sistema ar-água sobre o $k_L a$	50
Figura 15 – Valores de $k_L a$ experimental corrigido e o ajuste.....	52
Figura 16 – $k_L a$ em função da fração de heptano quando está presente o Triton X-100.....	53
Figura 17 – Efeito da adição de Triton X-100 ao sistema ar-água-orgânico sobre o $k_L a$	53

Índice de tabelas

Tabela 1 – Estudos em sistemas com adição de uma fase não aquosa para aumentar a transferência de massa.	3
Tabela 2 – Exemplos de processos fermentativos com adição de uma fase orgânica e os efeitos observados..	5
Tabela 3 – Exemplos de outros processos onde foi utilizado uma fase orgânica e os efeitos observados.....	7
Tabela 4 – Exemplos de processos onde se utilizou agentes de superfície e seus efeitos sobre o sistema.	10
Tabela 5 – Propriedades dos produtos químicos utilizados no estudo da transferência de massa.	29
Tabela 6 – valores de k_La em função da fração molar de heptano.	47
Tabela 7 – k_La em função de X de heptano na presença do agente de superfície.	52

Nomenclatura

a – Área interfacial específica, referida ao volume da fase líquida (m^{-1});
ou atividade (mol m^{-3}).

a^G – Atividade da fase gasosa (mol m^{-3}).

a^L – Atividade da fase líquida (mol m^{-3}).

A – Área interfacial gás-líquido (m^2).

C – concentração do soluto relevante na fase líquida (mol m^{-3}).

C_0 – Concentração de oxigênio na fase aquosa, no instante inicial (mol m^{-3}).

C_∞ – Concentração de oxigênio na fase aquosa, para t suficientemente elevado (mol m^{-3}).

C^* – Concentração hipotética do soluto relevante na fase líquida, que corresponde ao equilíbrio com a pressão parcial desse mesmo soluto na fase gasosa (mol m^{-3}).

C_E – Concentração de oxigênio na fase aquosa medida pelo eletrodo de oxigênio (mol m^{-3}).

C_{Gi} – concentração da fase gasosa na interface (mol m^{-3}).

C_i – Concentração do soluto relevante na interface gás-líquido (mol m^{-3}).

C_{in} – Concentração de heptano na fase gasosa, à entrada do tanque (mol m^{-3}).

C_{Li} – concentração da fase líquida na interface (mol m^{-3}).

C_o – Concentração do soluto relevante na fase orgânica (mol m^{-3}).

Q_G – Caudal volumétrico da fase gasosa ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$).

H – Constante de Henry do soluto relevante ($\text{mol}^{-1} \text{Pa m}^{-3}$).

k_{Ga} – Coeficiente volumétrico parcial de transferência gás-líquido do soluto relevante, com referência à fase gasosa ($\text{mol Pa}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$).

K_{Ga} – Coeficiente volumétrico global de transferência gás-líquido do soluto relevante, com referência à fase gasosa ($\text{mol Pa}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$).

k_L – Coeficiente parcial de transferência gás-líquido do soluto relevante, com referência à fase líquida (m s^{-1}).

K_L – Coeficiente global de transferência do soluto relevante, com referencia à fase líquida (m s^{-1}).

k_{La} – Coeficiente volumétrico parcial de transferência gás-líquido do soluto relevante, com referência à fase líquida (s^{-1}).

K_{La} – Coeficiente volumétrico global de transferência gás-líquido do soluto relevante, com referência à fase líquida (s^{-1}).

m_R – Razão de solubilidade do soluto relevante no óleo e na água (-).

N – Velocidade de agitação (s^{-1}).

N_A – Fluxo do soluto relevante através da interface gás-líquido ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

N_i^G – Fluxo de matéria na interface gasosa ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

N_i^L – Fluxo de matéria na interface líquida ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

p – Pressão parcial do soluto relevante na fase gasosa (Pa).

P – Pressão total (Pa).

p^* – Pressão parcial do soluto relevante na fase gasosa, em equilíbrio hipotético com a concentração na fase líquida (Pa).

p_i – Pressão parcial do soluto relevante na interface gás-líquido (Pa).

R – Constante dos gases perfeitos ($\text{mol}^{-1} \text{Pa m}^3 \text{K}^{-1}$)

S – Coeficiente de espalhamento (*spreading coefficient*), que represente a tendência de um óleo se espalhar ou não na interface gás-líquido (N m^{-1}).

t – Tempo (s).

T – Temperatura (K).

V_A – Volume da fase aquosa no tanque (m^3).

V_G – Volume da fase gasosa dispersa na fase líquida no tanque (m^3).

V_L – Volume da fase líquida no tanque (m^3).

V_O – Volume da fase orgânica no tanque (m^3).

V_S – Velocidade superficial da fase gasosa (m s^{-1}).

W_A – Trabalho de adesão entre o óleo e a água (N m^{-1}).

W_C – Trabalho de coesão do óleo (N m^{-1}).

X – Fração molar de heptano na fase orgânica (-).

Letras gregas

γ – Coeficiente de atividade (-).

γ^G – Coeficiente de atividade da fase gasosa (-).

γ^L – Coeficiente de atividade da fase líquida (-)

μ_i^G – Potencial químico na interface gasosa (J/mol)

μ_i^L – Potencial químico na interface líquida (J/mol)

μ^{OG} – Potencial químico de referencia na fase gasosa (J/mol)

μ^{oL} – Potencial químico de referência na fase líquida (J/mol)

σ_W – Tensão superficial da água ou da fase aquosa (N m^{-1}).

σ_O – Tensão superficial do óleo (N m^{-1}).

σ_{OW} – Tensão interfacial entre a água ou fase aquosa e o óleo (N m^{-1}).

δ_G – Espessura do filme gasoso (m^{-1}).

δ_L – Espessura do filme líquido (m^{-1}).

ϕ – Fração volumétrica (*holdup*) da fase orgânica (óleo) no tanque, em relação ao volume total da fase líquida (-).

1 Introdução

O trabalho desenvolvido teve como objetivo avaliar o efeito do coeficiente de espalhamento (S) sobre o coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$). Para o efeito foram usados dois líquidos com coeficientes de espalhamento diferentes no sistema ar-orgânico-águas: *n*-dodecano, com S negativo; *n*-heptano, com S positivo. Em estudos anteriores verificou-se um comportamento distinto dos dois líquidos orgânicos, quando adicionados ao sistema ar-água e avaliada a transferência gás-líquido de oxigênio (Pinho, 2012). Nesses estudos foram usados os líquidos puros, pelo que neste trabalho se avaliou o efeito quando a fase orgânica é composta por misturas dos dois líquidos, para diferentes relações heptano/dodecano (referidas em termos da fração molar de heptano na mistura). Nos ensaios efetuados manteve-se um holdup de fase orgânica (ϕ) constante e igual a 1%. As experiências foram realizadas num tanque agitado, com caudal de ar de 5,2 L/min e velocidade de agitação de 400 rpm. Também foi objeto de estudo o efeito sobre o $k_L a$ da adição de um agente de superfície em quantidades vestigiais.

1.1 Transferência de massa

A transferência de massa é a base de muitos processos (químicos) e dos vários subjacentes processos de separação, onde um ou mais componentes migram dentro de uma fase ou de uma fase para outra através da interface. A transferência ocorre no sentido de um potencial químico decrescente. O mecanismo de transferência depende da dinâmica dos sistemas envolvidos. A transferência pode ser feita por dois modos distintos de transporte: *transporte de massa molecular* e *transporte de massa por convecção* (Hamborg et al., 2010; Griskey, 2002). Sempre que uma mistura contém dois ou mais compostos moleculares nas diferentes composições relativas de ponto para ponto, um processo natural ocorre no sentido de diminuir as desigualdades das composições até se atingir o equilíbrio. Este transporte macroscópico, independente de qualquer convecção dentro do sistema, é definido como transferência de massa molecular (Hamborg et al., 2010; Benítez, 2009).

A transferência de massa entre misturas de fases imiscíveis, e misturas parcialmente miscíveis é frequentemente uma consequência da dinâmica do movimento do ou no

sistema, designado de transferência de massa por convecção e depende tanto das propriedades de transporte como das características dinâmicas dos componentes a migrar.

Existem dois tipos de transferência convectiva: se o movimento for provocado por um dispositivo (bomba, rotor, etc.), o processo chama-se transferência por *convecção forçada*; se por outro lado, a transferência for devido a diferenças de densidade, o processo é designado de transferência por *convecção natural* (Hamborg et al, 2010; Wankat, 2012). A transferência de massa de um composto que migra entre uma fase gasosa e uma fase líquida deve ser igual em condições de funcionamento idênticas durante o processo de absorção e desabsorção. Isso geralmente é assumido e aceite, no entanto, a validação experimental na literatura é extremamente limitada (Hamborg et al., 2010).

1.2 Efeito da adição de uma segunda fase não aquosa

Embora a maior parte dos resultados relatados na literatura apontam para um efeito positivo da adição de uma segunda fase líquida sobre a transferência de massa gás-líquido-líquido, estão também publicados estudos em que se observa um efeito negativo – a presença da segunda fase líquida provoca uma diminuição da velocidade de transferência de massa. Verifica-se mesmo em alguns sistemas que o efeito pode variar entre positivo e negativo, conforme as condições operacionais e as propriedades físicas das fases envolvidas. Os sistemas baseados em hidrocarbonetos são os mais frequentes, seguidos pelos sistemas em que o óleo consiste de um perfluorcarboneto.

A presença de partículas sólidas ou gotículas de líquido dispersas (vetores) pode melhorar significativamente a taxa de transferência do soluto da fase gasosa para a fase líquida contínua. A solubilidade do gás no líquido da fase dispersa é maior que na fase contínua e os líquidos são imiscíveis (Dumont e Delmas, 2003; Brilman et al., 2000).

A presença de vetores melhora a transferência global de oxigênio, independentemente da concepção dos reatores ALR (Air Lift Reactor) ou STR (Stirred Tank Reactor). Quijano e co investigadores obtiveram melhorias na transferência de massa (171% e 225% para

STR e ALR respectivamente) usando como fase orgânica Desmopan, enquanto que para Kraton e Elvax as melhorias variaram de 8% e 29% para STR e ALR (Quijano et al., 2009). Na tabela 1 incluem-se alguns estudos sobre o efeito da presença de uma segunda fase líquida na transferência de massa gás-líquido.

Tabela 1 – Estudos em sistemas com adição de uma fase não aquosa para aumentar a transferência de massa.

Referência	Composto alvo	Sistema(s)
Van Groenestijn e Lake (1999)	Hexano	Óleo de silicone (5%). “Biotrickling filter”
Daugulis et al. (2003)	Benzeno	Polímero sólido. STR
Djeribi et al. (2005)	Estireno	Óleo de silicone (20%). “Biotrickling filter”
Littlejohns e Daugulis (2008)	BTEX	Óleo de silicone e esferas (10%). ALR.
Quijano et al. (2009)	Oxigênio	Óleo de silicone; (FC40TM); Heptametilnonano; Kraton; Elvax e Desmopan. STR e ALR..
Montes et al. (2010)	Alfa-pineno	Óleo de silicone (5%). “Biotrickling Filter”
Rocha-Rios et al. (2010)	Metano	Óleo de silicone (1;5; 10%). STR.
Rocha-Rios et al. (2012)	Metano	Óleo de silicone (5;10%). Bioreator Capilar.

1.3 Importância dos Sistemas gás-líquido-líquido

As reações que envolvem sistemas multifásicos são frequentemente encontradas na indústria de processos químicos. Um caso muito estudado e já bem dominado são os sistemas bifásicos muito frequentes nas operações de separação. Nos sistemas onde existe uma fase líquida e uma fase gasosa, como na destilação o processo já está completamente dominado e o dimensionamento desses equipamentos é feito através de estimativas da área superficial disponível e dos coeficientes de transferência de massa.

Porém, os sistemas com mais de duas fases presentes ainda não estão tão bem compreendidos, como é o caso dos sistemas trifásicos gás-líquido-líquido, daí surge a necessidade de estudar melhor esses sistemas para a sua compreensão e modelação (Dumont e Delmas, 2003).

Em geral a terceira fase (líquida ou sólida) dispersa num sistema gás-líquido pode ser um reagente ou um catalisador. Embora a maioria dos trabalhos são dedicados às reações gás-líquido-sólido, os sistemas gás-líquido-líquido estão a ganhar importância (Pinho, 2012).

O interesse nos sistemas gás-líquido-líquido nos últimos anos é devido à introdução de catálise homogênea bifásica em vários sistemas de reação (hidroformilação, hidrogenação, carbonilação e oligomerização) e ao aumento de aplicações na indústria de bioprocessos, onde a absorção de gás em dispersões líquido-líquido é importante e de fundamental interesse. A principal vantagem destes sistemas ao longo de uma fase de catálise é a de facilitar a separação do catalisador e os reagentes ou produtos. Aplicações industriais importantes são, por exemplo, o processamento e hidroformilação de propeno para butiraldeído (Cents et al., 2001).

A difusão de gás para a fase líquida é crítica para a eficácia dos processos envolvendo sistemas gás-líquido-líquido. Por exemplo, para resolver o problema de fornecimento de oxigênio a bioprocessos, devido ao desequilíbrio entre a taxa de absorção de oxigênio fisiológica dos microrganismos e a taxa de transferência de oxigênio para a fase aquosa adiciona-se um líquido orgânico inerte onde o oxigênio é mais solúvel, aumentando assim a transferência de oxigênio para o meio aquoso (Dumont e Delmas, 2003).

Os sistemas gás-líquido-líquido são ainda encontrados em sistemas reacionais que inerentemente consistem em três fases devido a dois (ou mais) reagentes imiscíveis, produtos de reação ou de catalisador e nas áreas em que a fase líquida inerte é adicionada de propósito a um sistema gás-líquido para aumentar a taxa de transferência de massa (Brilman et al., 2000; Cents et al., 2001; Dumont e Delmas, 2003; Chawla et al., 2008; Pinho, 2012).

A tabela 2 mostra exemplos de processos fermentativos onde foi adicionada uma fase orgânica e os efeitos observados no sistema.

Tabela 2 – Exemplos de processos fermentativos com adição de uma fase orgânica e os efeitos observados.

Referência	Fermentação aeróbia	Fase orgânica	Efeitos
Elibol e Mavituna (1995)	Cultura de <i>Streptomyces coelicolor</i> imobilizados.	Perfluorodecalina (Flutec PP6)	Aumento da taxa de transferência de oxigênio e melhoria na atividade celular.
Jia et al. (1997)	Produção de levedura	<i>n</i> -Dodecano ou perfluorcarboneto.	Aumento do rendimento da produção e do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio.
Giridhar e Srivastava (2000)	Produção de L-sorbose	<i>n</i> -Hexadecano.	Aumento da produtividade e diminuição do tempo de fermentação.
Jialong (2000)	Produção de ácido cítrico.	<i>n</i> -Dodecano.	Aumento da produtividade.
Jung et al. (2001)	Produção de poli-hidroxi-alcanatos.	<i>n</i> -Octano.	A fase orgânica é um dos substratos.
Xu et al. (2006)	Produção de licopeno e β -caroteno.	<i>n</i> -Heptano ou <i>n</i> -Dodecano.	Aumento do rendimento da produção.
Silva et al. (2008)	Produção de biomassa.	<i>n</i> -Dodecano.	Aumento da produtividade e do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio.

O atual interesse no desenvolvimento de bioprocessos baseados em alcanos levantou a questão de uma transferência adequada de oxigênio nestes meios. Oxigênio suficiente para satisfazer a necessidade dos organismos, rendimento e produtividade ótimos é fundamental em qualquer processo aeróbio, assim, a taxa de transferência de oxigênio é tradicionalmente o critério chave na concepção e amplificação de escala de bioprocessos aeróbicos (Clarke e Correia, 2007).

Em bioprocessos baseados em alcanos, a dificuldade no fornecimento de oxigênio adequado é agravada pela deficiência de oxigênio na estrutura molecular do substrato. Isto significa que a exigência de oxigênio tem que ser encontrada exclusivamente por meio de transferência para o meio de cultura, ao contrário de bioprocessos a base de hidratos de carbono onde o substrato fornece cerca de 66% da necessidade de oxigênio. O requisito proporcionalmente maior para a transferência de oxigênio, em relação aos processos de hidratos de carbono, continua a ser uma característica comum do metabolismo dos alcanos e é suscetível de influenciar todos os bioprocessos a base de alcanos, independentemente do comprimento da cadeia (Clarke e Correia, 2007).

A utilização de n-Dodecano como um vetor de oxigênio é de grande importância para um grande número de processos de fermentação, em particular os que dependem fortemente da concentração de oxigênio. Pode ser usado na produção de ácido cítrico, por ser barato, biologicamente inerte, não tóxico e reutilizável (Jialong, 2000).

A adição de uma fase orgânica imiscível, não biodegradável e biocompatível num processo biológico abre uma nova e eficiente via para aumentar as taxas de transporte de substratos gasosos pouco solúveis para uma fase aquosa contendo os microrganismos. Estes sistemas são especialmente vantajosos tanto nas fermentações industriais limitadas pelo oxigênio como durante o tratamento biológico dos compostos orgânicos voláteis hidrofóbicos (COVH), tais como hexano, metano e α -pineno (Bordel et al., 2009).

A fase orgânica melhora a transferência do poluente alvo a partir da fase gasosa para os microrganismos e a fase aquosa apoia a atividade biológica através do fornecimento de nutrientes e a atividade da água necessários para o crescimento microbiano (Bordel et al., 2009).

A tabela 3 mostra alguns processos onde se utilizou uma fase orgânica e os efeitos observados no processo.

Tabela 3 – Exemplos de outros processos onde foi utilizado uma fase orgânica e os efeitos observados.

Referência	Processo	Fase orgânica	Efeitos da fase orgânica
Cruickshank et al. (2000)	Biodegradação de fenol.	2-undecanona.	Reservatório do substrato.
Davidson e Daugulis (2003)	Biodegradação de benzeno.	Hexadecano.	Reservatório do substrato e melhoria na biodegradação.
Muñoz et al. (2008)	Biodegradação de α -pineno.	Óleo de silicone, FC40, HMN e HMS.	Aumento do transporte de massa da fase gasosa para a fase líquida.
Littlejohns e Daugulis (2008)	Biodegradação de BTEX.	Polímero de borracha de silicone.	Proteger as células e sequestrar os BTEX para posterior degradação.
Montes et al. (2010)	Biodegradação de α -pineno.	Óleo de silicone.	Aumento da taxa de degradação.
Rocha-Rios et al. (2010)	Biodegradação de metano.	Óleo de silicone, Desmopan.	Aumento da biodegradação e aumento do coeficiente volumétrico de transferência de massa.
Mahanty et al. (2010)	Biodegradação de pireno.	Silicone.	Reservatório do substrato.
Rocha-Rios et al. (2010)	Biodegradação de metano.	Óleo de silicone.	Aumento do coeficiente volumétrico de transferência de massa.
Rene et al. (2011)	Remoção biológica de estireno.	Óleo de silicone.	Melhoria na transferência do estireno da fase gasosa para o biofilme e melhoria na remoção.

No caso de gases residuais que contêm compostos hidrofóbicos que possuem baixa solubilidade em água, a eficiência do tratamento biológico é limitada pela transferência de massa pobre do poluente da fase gasosa para a fase aquosa. Para ultrapassar esse problema já foram desenvolvidos biorreatores multifásicos usando misturas de solvente orgânico não biodegradável e água, para permitir a absorção do poluente. A emulsão água-orgânico, com os poluentes absorvidos principalmente na fase orgânica, é transportada para um biorreator onde os microrganismos degradam o poluente dissolvido na fase aquosa (Dumont et al., 2006). Além dos processos referidos anteriormente, os sistemas gás-

líquido-líquido são importantes também em tratamento biológico de águas residuais, biotratamento de petróleo bruto e águas contaminadas por fuel óleo (Asgharpour et al., 2010; Deront et al., 1998).

1.4 Agentes de superfície

Os agentes de superfície, também designados por surfatantes ou tensioativos, são compostos químicos que reduzem a tensão superficial de um líquido. Têm afinidade para interfaces de polaridades diferentes (ar-líquido, ou líquido-líquido) e são solúveis em solventes orgânicos (não polares) e fase aquosa (polar). Essas propriedades são originárias de estruturas anfifílicas ou anfipáticas, que compreendem os grupos hidrofílico (cabeça) e hidrofóbico (cauda) (Luna et al., 2012).

A figura 1 ilustra a estrutura de um agente de superfície.



Figura 1 – Estrutura de um agente de superfície.

Os sistemas gás-líquido, com o gás como fase dispersa, são tão importantes como complexos, onde a velocidade de subida das bolhas de ar depende fortemente do grau de pureza do líquido. Tanto a velocidade de ascensão das bolhas como a transferência de massa são retardadas através de contaminantes (Alves et al., 2004). Os dois fenômenos são relacionados, sendo ambos devido ao acumular de surfatantes na superfície da bolha (Alves et al., 2004). A presença de agentes de superfície tem um grande efeito sobre o diâmetro da bolha e afeta o processo de geração de bolhas, e por isso, a área interfacial específica e os diferentes parâmetros de transferência de massa, tais como o coeficiente volumétrico de transferência de massa referente à fase líquida ($k_L a$) e o coeficiente de transferência de massa do lado do líquido (k_L) (Sardeing et al., 2006).

Numerosas tecnologias físicas, químicas e biológicas como por exemplo extração do solo por vapor, lixiviação química *ex situ* e biorremediação têm sido desenvolvidas para eliminar compostos orgânicos hidrofóbicos de solos contaminados. A biodisponibilidade fraca e a presença de compostos orgânicos persistentes tornam difícil o tratamento dos solos poluídos (Ji e Zhou, 2010). A literatura recente indica uma tecnologia de eluição utilizando uma solução de Triton X-100 (um tensoativo não iônico), como método viável e de baixo custo para a reparação de solos contaminados por esses compostos (Ji e Zhou, 2010).

O Triton X-100 tem a vantagem de uma pequena concentração micelar crítica não formar sabões com Ca^{2+} ou Mg^{2+} , diminuindo muito a tensão limite líquido-líquido, entre as fases de óleo e água e a tensão limite das fases líquida-sólida (Ji e Zhou, 2010). Além disso, os efeitos de distribuição de micelas podem aumentar significativamente a solubilidade dos compostos orgânicos hidrofóbicos na fase aquosa e tipicamente eficazes na solubilização de hidrocarbonetos (Ji e Zhou, 2010).

Um mecanismo paralelo para aumentar a taxa de transferência de massa envolve alterações nas propriedades da superfície de células microbianas, que resultam no aumento da afinidade para hidrocarbonetos. Como consequência, a adesão microbiana para a fase orgânica aumenta e pode ocorrer a adsorção direta de compostos derivados do petróleo (Wyrwas et al.,2011).

Na literatura existem relatos que os agentes de superfícies são responsáveis por um aumento da área de superfície para a colonização de bactérias, o que conduziria a uma taxa mais elevada de utilização de hidrocarbonetos dispersos. Numerosos investigadores observaram o aumento na eficiência da biodegradação de hidrocarbonetos na presença de agentes de superfície, no entanto, existem muitos outros que sugerem a inibição da taxa de degradação (Wyrwas et al.,2011).

A tabela 4 mostra alguns processos onde se utilizou agentes de superfície e os efeitos observados nos processos.

Tabela 4 – Exemplos de processos onde se utilizou agentes de superfície e seus efeitos sobre o sistema.

Referências	Processo/ Sistema	Agente(s) de superfície	Notas e efeitos observados
Jiang et al. (1997)	Pervaporação de solos contaminados por COVs.	Triton X-100.	Redução no desempenho da pervaporação devido ao aumento da viscosidade da solução.
Sahoo e Smith, (1997).	Dessorção de tricloroeteno em solos contaminados.	Triton X-100.	Aumento significativo do coeficiente de transferência de massa.
Sardeing et al.(2006)	Estudo do efeito de surfatantes sobre a transferência de massa.	Lauril sulfato de sódio, lauril benzil, álcoois graxos C12/C18.	Diminuição dos coeficientes de transferência de massa.
Saien e Akbari (2010)	Tolueno/Água Cumeno/água.	Triton X-100 e CTAB.	Redução significativa da tensão interfacial em ambos sistemas.
Saien e Asadabadi (2011)	Adsorção sinérgica em Tolueno-Água.	CTAB e Triton X-100.	Redução significativa da tensão interfacial.
Wyrwas et al (2011).	Biodegradação de óleo diesel.	Triton X-100 e polietilenoglicol.	Diminuição da eficiência da degradação do óleo diesel durante o crescimento aeróbico causada pela utilização preferencial dos surfatantes.
Luna et al, (2012)	Biorremediação na indústria de petróleo.	Surfatante produzido por fermentação de <i>C. sphaerica</i> UCP0995	Redução da tensão superficial. Capacidade de emulsionar diferentes substratos hidrofóbicos a altas temperaturas, diferentes condições de salinidade e pH.
Arca-Ramos et al, (2012).	Degradação de antraceno	Triton X-100.	Aumento da solubilidade e facilidade de degradação do antraceno. Melhoria da transferência de massa.
Mohanty e Mukherji, (2012).	Degradação de hidrocarbonetos derivados de petróleo.	Triton X-100 e biossurfatante Ramnolipido JBR-515.	Triton X-100 favorece a adsorção direta pelos microrganismos, enquanto que JBR-515 não. O triton X-100 provou ser melhor em termos de melhoria de degradação.

Os agentes de superfície são capazes de melhorar a transferência de massa de poluentes hidrofóbicos de fase sólida ou líquida não aquosa para a fase aquosa através da diminuição da tensão interfacial e pela acumulação de compostos hidrofóbicos nas micelas. Por isso têm sido estudados intensivamente nos últimos anos para melhorar a biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos que são muito hidrofóbicos e de baixa solubilidade em água. Pelo contrário têm uma forte tendência para serem sorvidos sobre o solo e incorporar nos micro poros do solo. Por isso a biodegradação desses compostos envolvem duas etapas, uma que envolve a mobilização do composto do estado sólido (solo) para a fase líquida e subsequente catabolismo por microrganismos (Li e Chen, 2002).

1.5 Sistemas de contacto multifásicos (gás-líquido)

Os reatores multifásicos agitados desempenham um importante papel numa grande variedade de processos, no campo de engenharia de reação química (hidrogenação, cloração, oxidação, alquilação, amonólise), mas também em engenharia bioquímica incluindo fermentações e tratamento de águas, onde está envolvida a dispersão de uma fase gasosa e de uma fase líquida para fins de transferência de massa. Tendo em conta a complexidade do sistema é muito importante perceber estes processos e o efeito na hidrodinâmica do sistema quando se projeta um reator. Compreender e modelar a transferência de massa entre fases é importante, porque muitas vezes pode ser o passo crítico a determinar na realização de uma dada aplicação, portanto, pode dar as primeiras indicações sobre o design e scale-up em que o processo será baseado. A quantidade de massa transferida depende da solubilidade do soluto na fase líquida, mas acima de tudo da área interfacial (a) e do coeficiente de transferência de massa da fase líquida (k_L). Menor tamanho da bolha fornece maior área de superfície para a exposição do gás, de modo a obter a melhor taxa de transferência do soluto gasoso.

Reações catalíticas em tanques agitados envolvem processos como transferência de massa (gás-líquido e sólido-líquido), difusão intra particular, adsorção, reação na superfície do catalisador e dessorção de produtos, tornando o processo muito complexo.

Muitas vezes a capacidade de produção dos reatores é controlada pela taxa interfacial de transferência de um gás num líquido, daí o uso generalizado de tanques agitados em processos químicos ou bioquímicos devido as suas capacidades de proporcionar áreas interfaciais elevadas e intensa mistura. O scale-up bem-sucedido de um reator de tanque agitado requer o conhecimento do comportamento do fluido em termos do regime de funcionamento do sistema gás-líquido, de modo que os coeficientes de transferência de massa sejam determinados em equipamentos de bancada e projetados para sistemas de escala industrial. A velocidade superficial do gás é uma variável importante no transporte de massa gás-líquido e deve estar incluída no scale-up de um reator de tanque agitado, uma vez que fornece a quantidade real de gás dispersa no tanque (Kapic e Heindel, 2006; Hassan et al., 2012).

A agitação cria uniformidade de bolhas de gás no meio líquido. O tamanho das bolhas de gás e a sua dispersão ao longo do tanque são parâmetros críticos e estão relacionados principalmente com o tipo de rotor utilizado para a agitação (Najafpour, 2007).

Os fatores que influenciam tal operação da unidade (em particular k_La) são muitos, incluindo a geometria e dimensões do tanque, o tipo de impulsor, dimensões e velocidade de rotação do rotor, sistema de aeração e caudal de gás, propriedades físicas e reológicas das fases líquida e gasosa, temperatura e pressão. Existe por isso interesse permanente nos coeficientes volumétricos de transferência de massa do lado do líquido (k_La), que é um parâmetro dominante na concepção do reator (Linek et al., 1996; Kapic e Heindel, 2006).

A previsão dos coeficientes de transferência de massa principalmente o k_La , é extremamente difícil devido à complexidade da hidrodinâmica dos sistemas gás- líquido. Vários investigadores têm correlacionado valores de k_La a densidade de potência (p_g/V) e velocidade superficial do gás V_S de tanques semelhantes com tamanhos diferentes (Linek et al., 1996; Fishwick et al., 2003; Kapic e Heindel, 2006; Najafpour, 2007; Hassan et al., 2012).

Em reatores trifásicos de leito fluidizado, o gás disperso sobe ao longo de uma fase contínua de líquido, onde se encontram sólidos em suspensão ou fluidizados. Esta suspensão é alcançada simplesmente pela força ascendente exercida pela ascensão das

bolhas, ou mais frequentemente, pela circulação da fase líquida. Assim o efeito da concentração de sólidos depende muito da velocidade do gás e do líquido (Pereira, 2010).

As colunas de bolhas são reatores intensamente utilizados como meio de contacto entre fases e como reator multifásico em operações industriais gás-líquido. São exemplos, processos que envolvem reações de oxidação e polimerização, agitação por injeção de gás, fermentadores, entre outros, em processos químicos, bioquímicos, petroquímicos, metalúrgicos, devido a sua simples construção, baixo custo de operação e elevada eficiência energética. São simples tanques cilíndricos com distribuidor de gás no fundo, através do qual se dá a dispersão contínua de gás numa fase fluida sob a forma de bolhas. O seu projeto e scale-up dependem geralmente das condições de mistura, das condições cinéticas do sistema reacional e das características de transferência de massa e de calor (Pereira, 2010).

1.6 Coeficientes de transferência de massa

Em operações unitárias de separação e reação química, é habitual a existência de transferência de massa entre duas fases, isto é, através de uma interface que não é mais que a fronteira entre essas fases. Nestas interfaces, que podem ser sólido-líquido (por exemplo lixiviação), líquido-líquido (por exemplo extração) e gás-líquido (por exemplo absorção gasosa, destilação, humidificação, torres de arrefecimento, etc.), os mecanismos de transferência são complexos e de difícil descrição. Nestas circunstâncias, o cálculo do fluxo de massa é feito através de coeficientes de transferência de massa (Pinho e Prazeres, 2008). Esses coeficientes representam uma medida da velocidade com que um sistema transfere o soluto de uma fase onde a sua concentração é maior para outra onde a concentração é menor e são função das propriedades físico-químicas do soluto, das propriedades do meio, das características internas do reator e das condições de funcionamento do sistema no reator (Kraakman et al., 2011).

Considerando as definições dos coeficientes parciais:

$$N = k_G(C_G - C_{Gi}) = k_L(C_{Li} - C_L) \quad (1)$$

a resistência total à transferência de massa ($1/K_L$) é dada por:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{mk_G} + \frac{1}{k_L} \quad (2)$$

De acordo com a equação 2, esta resistência é a soma de duas resistências parciais que se encontram em série, uma localizada no filme gasoso de espessura δ_G , ($1/mk_G$) e outra localizada no filme líquido de espessura δ_L , ($1/k_L$), o parâmetro m é formalmente igual à constante de Henry, (H).

O coeficiente global de transferência de massa referente à fase líquida (K_L) é uma combinação dos coeficientes de transferência de massa parciais, do lado do líquido (k_L) e do lado do gás (k_G):

$$K_L = \frac{k_L k_G H}{k_L + k_G H} \quad (3)$$

Enquanto o coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$) é uma combinação entre o coeficiente parcial de transferência de massa do lado do líquido (k_L) com a área específica de transferência (a), (Pinho e Prazeres, 2008; Kraakman et al., 2011).

$$k_L a = k_L \times a \quad (4)$$

Os fatores que influenciam o $k_L a$ são muitos, nomeadamente a geometria e as dimensões do tanque, dimensões e velocidade de rotação do rotor, sistema de aeração e o caudal de gás, tipo de impulsor, propriedades físicas e reológicas do gás e das fases líquidas, temperatura e pressão (Kapic e Heindel, 2006; Kraakman et al., 2011).

Compreender e modelar a transferência de massa entre as fases é importante, porque muitas vezes pode tornar-se o passo crítico a determinar para a realização de uma aplicação, portanto, pode ser a base para orientar no design e scale-up do processo (Hassan et al., 2012; Fishwick et al., 2003).

1.6.1 Métodos para determinar o k_La

Os métodos para a determinação do k_La podem ser divididos em métodos “químicos” e métodos “físicos”. O método é escolhido dependendo da sua fiabilidade, simplicidade do processo e das condições de operação estudadas. Tipicamente estes métodos são baseados na avaliação na fase líquida (usando uma sonda ou amostragem). (Poughon et al., 2003)

A medição na fase gasosa é uma técnica menos comum e menos desenvolvida, principalmente porque requer instrumentação precisa e fiável para a medição da taxa de fluxo e composições do gás. No entanto, é aplicada em processos de fermentação de substratos sólidos ou em reatores trifásicos em que a medição da fase líquida é difícil (Poughon et al., 2003).

Os métodos químicos foram os primeiros a serem amplamente aceites, embora para a determinação do k_La em reatores com arejamento não sejam recomendados devido às alterações das propriedades físico-químicas dos líquidos, especialmente a coalescência produzida pela adição de produtos químicos. Estes métodos podem dar valores mais elevados do que os reais porque a velocidade de transferência pode ser melhorada através de reações químicas rápidas na fase líquida, se as condições experimentais não forem mantidas dentro de certos limites (Garcia-Ochoa e Gomez, 2009; Poughon et al, 2003).

Os métodos físicos são mais vulgarmente utilizados para estimar a transferência de oxigênio. Baseiam-se na medição da concentração de oxigênio dissolvido no líquido durante a absorção ou desabsorção do mesmo na solução. Empregam a resposta de uma sonda à variação de concentração de oxigênio disperso no meio líquido, em condição transiente (Garcia-Ochoa e Gomez, 2009).

1.7 Teorias explicativas

Têm sido desenvolvidos modelos teóricos para descrever os fenômenos que acontecem nas interfaces fluído-fluído, onde em contraste com as interfaces sólido-fluído a turbulência pode persistir na interface. Entre essas teorias está a teoria dos dois filmes, que é a mais utilizada, a teoria de renovação de superfície e a teoria de penetração (Seader et al., 2011; Kraakman et al., 2011).

1.7.1 Teoria dos dois filmes

A transferência de massa entre as fases líquida e gasosa é frequentemente descrita pela teoria dos dois filmes, a mais antiga e mais simples de todas, descrita por Lewis e Whitman em 1924 (Seader et al., 2011). Esta teoria postula que a resistência à transferência de massa de uma dada fase do fluido turbulento é uma fina região (filme), relativamente estagnada na interface (Seader et al., 2011).

Assume-se que apenas na interface existe equilíbrio das fases, e a concentração do soluto está relacionada com a sua pressão parcial através da lei de Henry. O soluto movimenta-se de ou para a interface a uma velocidade dependente do tipo de composto e das propriedades das fases líquida e gasosa. Essas velocidades são definidas como coeficientes de transferência de massa (Seader et al., 2011; Kraakman et al., 2011).

A extensão da teoria do filme considera dois filmes em série, onde cada filme apresenta uma resistência à transferência de massa e as concentrações dos dois fluidos na interface estão em equilíbrio. Isto é, não existe qualquer resistência interfacial adicional para a transferência de massa (Seader et al., 2011).

A suposição de equilíbrio das fases na interface, embora amplamente utilizada, pode não ser válida quando existe gradientes de tensão interfacial, gradientes esses que originam turbulência interfacial, resultando, na maioria das vezes, num aumento considerável dos coeficientes de transferência de massa (Seader et al., 2011).

O transporte de oxigênio do ar para o meio líquido faz-se do seio da fase gasosa para a interface onde se estabelece um equilíbrio, de seguida é transferido da interface para o seio da fase líquida (Pinho e Prazeres, 2008).

A figura 2 exemplifica o modelo ou teoria dos dois filmes.

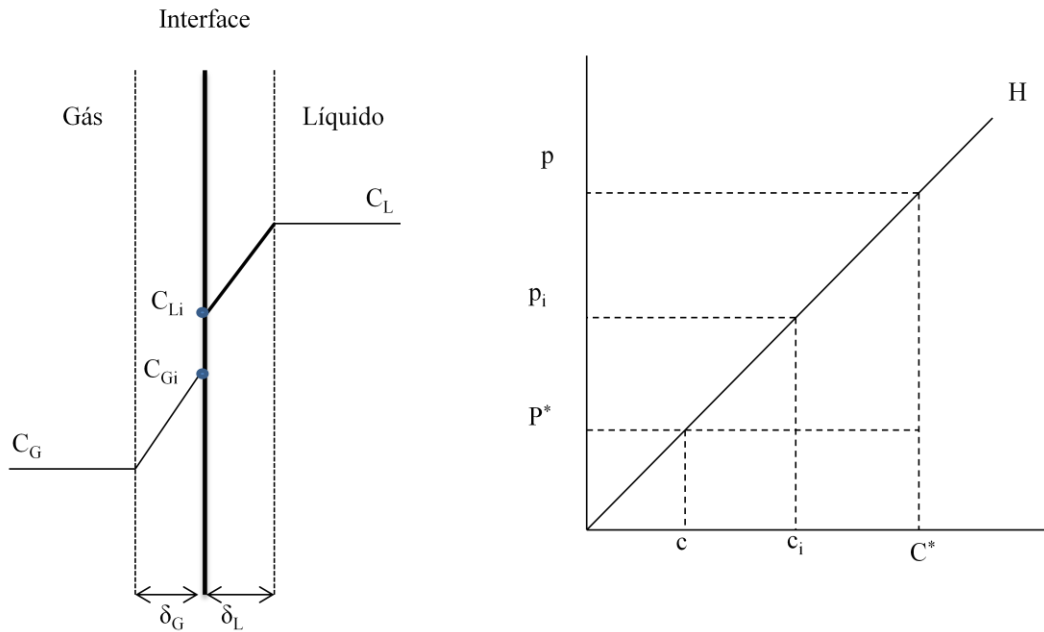


Figura 2 – Representação esquemática da teoria dos dois filmes. Adaptado de Pinho, 2012.

Na interface, o equilíbrio termodinâmico é expresso pela igualdade dos potenciais químicos na fase gasosa (G) e na fase líquida (L):

$$\mu_i^G = \mu_i^L \quad (5)$$

ou

$$\mu^{0G} + RT \ln a^G = \mu^{0L} + RT \ln a^L \quad (6)$$

onde μ_i^G , μ_i^L , representam respetivamente o potencial químico do oxigênio nas interfaces gasosa e líquida; μ^{0G} , μ^{0L} , o potencial químico de referência do oxigênio nas fases gasosa e líquida e a^G , a^L a atividade do oxigênio nas fases gasosa e líquida.

As atividades são expressas como o produto do coeficiente de atividade (γ) pela concentração (C) (Pinho e Prazeres, 2008).

$$a = \gamma C \quad (7)$$

Se os coeficientes de atividades forem aproximadamente iguais à unidade nas duas fases então:

$$C_{Gi} = mC_{Li} \quad (8)$$

com

$$m = \frac{\gamma^L}{\gamma^G} \exp\left(\frac{\mu^{oL} - \mu^{oG}}{RT}\right) \quad (9)$$

O parâmetro m é uma função da concentração, podendo ser obtido de uma curva de equilíbrio. Muitas vezes assume-se que é constante para pequenas gamas de concentração.

A equação 9 pode ser simplificada se as condições de referência forem escolhidas de modo a que o potencial químico de referência na fase gasosa seja igual ao potencial químico na fase líquida (Pinho e Prazeres, 2008).

$$m = \frac{\gamma^L}{\gamma^G} \quad (10)$$

Se considerarmos que não existe resistência à transferência na interface e se estivermos em estado estacionário, não há acumulação de material na interface e os fluxos na interface são iguais, dados por:

$$N_i^G = N_i^L \quad (11)$$

Ao assumir válida a lei de Raoult (soluções ideais) e a condição de equilíbrio na interface, a equação (11) resulta em:

$$yP = xp_v \quad (12)$$

onde x e y são frações molares nas fases líquida e gasosa respectivamente; P é a pressão total e p_v é a pressão de vapor do soluto.

Para gases diluídos como é o caso do oxigênio pode ser aplicada a lei de Henry:

$$yP = Hx \quad (13)$$

onde H é a constante de Henry; y e x são as frações molares de oxigênio nas fases gasosa e líquida respectivamente (Pinho e Prazeres, 2008).

1.8 Mecanismos propostos para justificar os efeitos observados na presença da segunda fase líquida

Em reatores trifásicos, gás-líquido-sólido e gás-líquido-líquido, frequentemente a velocidade de absorção (moderada) de um reagente solúvel em fase gasosa para a fase de reação é determinante da velocidade (Brilman et al., 2000).

A taxa de transferência de massa gás-líquido pode ser aumentada significativamente pela presença de um líquido ou um sólido dispersos no seio da fase líquida. Isto foi demonstrado experimentalmente por Kars, Best e Drinkeunburg em 1979, e por Alper, Deckwer e outros autores em 1981, em sistemas gás-líquido-sólido (Brilman et al., 2000).

O aumento da taxa de absorção específica do gás, a força motriz e a área interfacial, devido à presença da fase dispersa pode ser caracterizada por um fator de amplificação, definido como a razão entre o fluxo de absorção na presença de partículas sólidas ou gotículas de óleo, para o fluxo de absorção nas mesmas condições hidrodinâmicas e de força motriz para a transferência de massa, sem partículas respectivamente (Brilman et al., 2000; Chawla et al., 2008).

1.8.1 Solubilidade do soluto na emulsão líquido-líquido

Uma das justificações usuais para a melhoria da transferência de massa gás-líquido é o facto de uma maior solubilidade do soluto gasoso no óleo contribuir para aumentar a solubilidade global na fase líquida (Dumont e Delmas, 2003; Clarke e Correia, 2008).

A solubilidade da maior parte dos solutos gasosos relevantes é diminuta em água, pelo que a solubilidade no óleo face à solubilidade na fase aquosa pode atingir razões elevadas. O indicador de solubilidade normalmente usado é a razão de solubilidades no óleo e na fase aquosa, m_R (Pinho, 2012).

1.8.2 Percurso relevante do soluto entre a fase gasosa e a fase líquida

Os percursos 1 e 2 da figura 3 representam os possíveis percursos associados à absorção do oxigénio, num sistema do tipo gás-líquido-líquido.

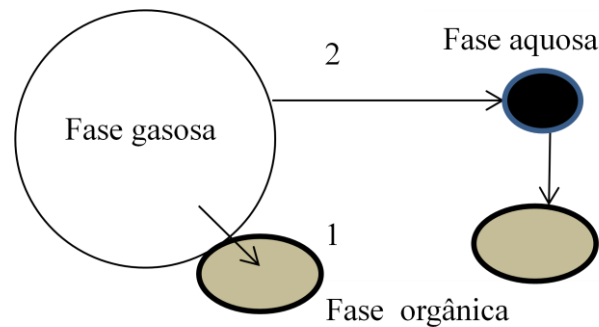


Figura 3 – Percursos possíveis do oxigénio entre a fase gasosa e a fase líquida. *Adaptado de Pinho, 2012.*

No caso do percurso 1, em que se verifica contacto entre as gotas da fase orgânica e as bolhas de ar, a transferência de massa é direta. No percurso 2, a transferência é indireta, o soluto é transferido primeiro para a fase líquida contínua (aquosa), e posteriormente desta para a fase líquida dispersa, designado por transferência em série.

Na maior parte dos sistemas deste tipo, ambos os percursos podem coexistir, sendo normalmente o mais relevante o segundo, em série. Quando ambos são relevantes, o processo é designado por transferência de massa em paralelo.

Caso a solubilidade do soluto gasoso seja desprezável na fase aquosa contínua e muito elevada no óleo, poderá ser relevante a transferência direta, mesmo que a probabilidade de contacto entre as gotas de óleo e as bolhas de gás seja pequena (Pinho, 2012).

1.8.3 Efeito de “vaivém” (shuttle-effect)

O efeito de vaivém envolve a absorção do soluto gasoso pelas gotículas da fase orgânica no filme de difusão e circulação subsequente destas gotículas “carregadas” através do meio líquido deficiente no soluto gasoso. Devido ao movimento das bolhas, preferencialmente de ascensão em direção à superfície do líquido, e ao movimento aleatório das gotas, estas podem penetrar e percorrer o filme de transferência de massa na região do líquido fronteira à interface gás-líquido.

Durante este percurso as gotas contactam uma região rica em soluto, verificando-se a transferência do soluto para o óleo. Depois de regressarem ao seio da fase dispersa estas gotas transferem o soluto para a fase líquida. A suposição principal desse mecanismo é que as gotículas de óleo são menores do que a espessura do filme. Por conseguinte, as gotículas de óleo são capazes de penetrar na camada altamente concentrada, proporcionando uma área interfacial líquido-líquido grande. Este tipo de mecanismo observa-se em óleos cujos coeficientes de espalhamento são negativos, em que o óleo tende a formar gotículas, como é o caso do dodecano (Dumont e Delmas, 2002; Chawla et al., 2008; Pinho, 2012).

A figura 4 representa o efeito de “vaivém”.

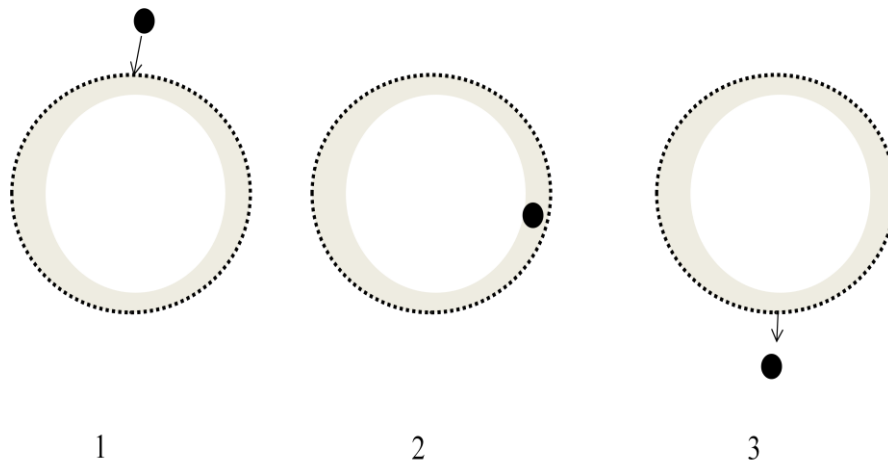


Figura 4 – Efeito de vaivém: 1-devido à agitação e ao movimento de ascensão das bolhas as gotas de óleo podem entrar no filme de transferência de massa junto à interface gás-líquido; 2- ao percorrerem a zona do filme rica em soluto gasoso, as gotas acumulam soluto; 3- ao saírem da zona do filme as gotas ricas em soluto regressam ao seio da fase contínua. *Adaptado de Pinho (2012).*

1.8.4 Efeito de permeabilidade

Embora a importância da solubilidade do gás nos sistemas “óleo-água” tem sido sugerido por diversos investigadores através da razão de solubilidade, m_R , a importância da difusividade do gás tem sido geralmente desprezada.

A permeabilidade do gás, leva em conta tanto a solubilidade como a difusividade, por isso é um índice mais preciso da capacidade de transporte do soluto que apenas a solubilidade. Com efeito, no caso de óleos de alta viscosidade, o efeito de alta solubilidade do gás pode ser limitado devido a baixa difusividade do óleo.

Alguns autores, aceitando que as gotas de óleo podem aproximar-se da superfície gás-líquido, quer exista ou não contacto com esta, defendem que por a velocidade de difusão do soluto ser maior ou menor no óleo podem justificar-se as observações de amplificação ou redução da transferência gás-líquido, conforme o óleo utilizado (Dumont e Delmas, 2002; Pinho, 2012).

1.8.5 Mecanismo de cobertura das bolhas

Este mecanismo é um caso extremo de transferência de massa diretamente gás-óleo e verifica-se quando o óleo tem tendência de se espalhar sobre a superfície gás-líquido. É o principal mecanismo envolvido no aumento da taxa de transferência de oxigênio em sistemas gás-óleo-água com óleo de coeficiente de espalhamento positivo, como é o caso do heptano. Requer a coalescência das bolhas de ar e gotas de óleo, seguido por coalescência do filme de óleo e das gotas de óleo. O fenômeno de coalescência resulta da instabilidade hidrodinâmica provocada pelas colisões bolha-gota, criando turbulência na camada limite do líquido.

A ideia básica do mecanismo é que quando a bolha é submersa na emulsão, o líquido orgânico cobre parcial ou totalmente a superfície da bolha de gás, e possivelmente, o filme formado é carregado com oxigênio desde que a bolha não colapsa. Este filme torna-se cada vez mais carregado com oxigênio devido a elevada solubilidade do gás no óleo.

A criação de um filme de óleo na interface gás-líquido promove a transferência do soluto.

O comportamento dos óleos na interface gás-líquido, em termos de tendência para se espalharem ou não sobre a interface, está associado ao coeficiente de espalhamento (*spreading coefficient*, S), que depende da tensão superficial dos três fluidos envolvidos.

$$S = W_A - W_C = \sigma_w - (\sigma_o + \sigma_{wo}) \quad (14)$$

Na equação de definição do coeficiente de espalhamento S , e considerando o sistema gás-água-óleo, W_A representa o trabalho de adesão entre o óleo e a água, W_C o trabalho de coesão do óleo, σ_w a tensão superficial da água, σ_o a tensão superficial do óleo, σ_{wo} a tensão interfacial entre o óleo e a água.

Nos sistemas em que se verifica um coeficiente de espalhamento positivo o óleo tem tendência a espalhar-se na interface gás-líquido, criando um filme. Nos sistemas em que o coeficiente de espalhamento é negativo, o óleo tende a ficar na forma de lentes sobre a superfície da água, se esta for plana, e de modo equivalente manter a forma de gotas num sistema disperso (Dumont e Delmas, 2002; Chawla et al., 2008; Pinho, 2012).

A figura 5 exemplifica esse tipo de mecanismo.

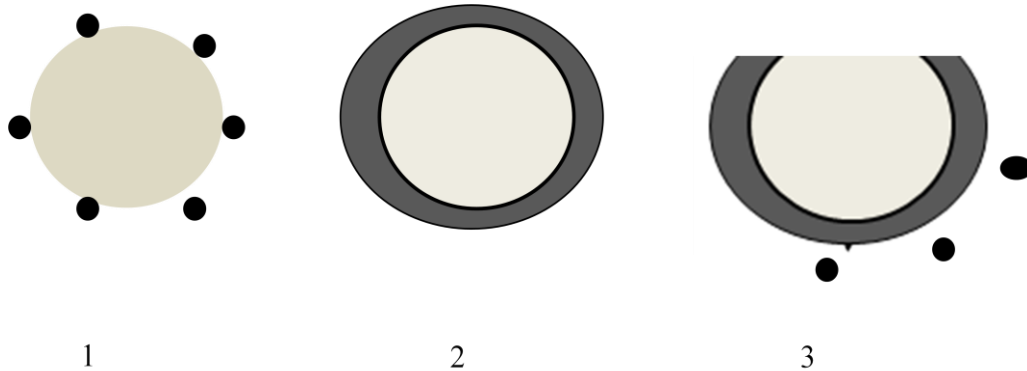


Figura 5 – Mecanismo de cobertura das bolhas: 1-devido à agitação e ao movimento de ascensão das bolhas as gotas de óleo podem colidir com a interface gás-líquido; 2- se as propriedades do sistema favorecerem o espalhamento do óleo na interface gás-líquido, o óleo produz um filme que cobre a bolha, e que contacta diretamente com o gás; 3- durante a ascensão ou quando as bolhas colapsam na superfície do líquido, libertam-se gotículas ricas em soluto gasoso para o seio da fase contínua. *Adaptado de Pinho, (2012).*

1.8.6 Efeito hidrodinâmico

O efeito hidrodinâmico é proposto, principalmente, para sistemas de bolhas (colunas de bolhas e tanques agitados). De acordo com este efeito, a presença de partículas dispersas (sólidas ou líquidas) pode afetar o comportamento hidrodinâmico dos sistemas trifásicos. As partículas colidem e podem interagir com a interface gás-líquido ou podem induzir a turbulência perto ou na interface gás-líquido, levando a uma diminuição da camada de difusão efetiva (Zang et al., 2005).

A difusão do gás para o filme de líquido e a mistura de gás no seio do líquido pode, por conseguinte, ser aumentada por partículas dispersas, levando a um aumento do coeficiente de transferência de massa (k_L). No entanto, algumas partículas pequenas com baixa capacidade de adsorção podem diminuir o k_L devido a uma diminuição do volume de líquido efetivo disponível para a difusão do gás na interface (Zang et al., 2005).

1.9 Modelos explicativos dos efeitos da presença do óleo

Desde as primeiras observações do impacto de uma segunda fase líquida na transferência de massa gás-líquido diversos autores têm vindo a propor modelos explicativos, tendo por base um ou mais dos mecanismos ou efeitos anteriormente descritos (Dumont e Delmas, 2002).

Os modelos que explicam o comportamento dos sistemas gás-líquido-líquido podem ser classificados em modelos homogêneos, ou heterogêneos (Pinho, 2012). Os homogêneos ignoram os efeitos geométricos, o posicionamento relativo das três fases e gradientes de concentração na fase dispersa. Supõem-se a fase dispersa uniformemente distribuída na interface gás-líquido e o seio do líquido. A vantagem destes modelos reside na sua simplicidade numérica e rapidez computacional.

Os modelos heterogêneos já levam em conta a geometria local da superfície gás-líquido e a distância das gotas entre si e à interface gás-líquido. Estes podem ser divididos em unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D), de acordo com as direções em que é assumida ter lugar a difusão.

Embora os modelos heterogêneos apresentem uma visão mais realista da situação física prevalente nos sistemas gás-líquido-líquido, a sua utilidade é seriamente comprometida devido a complexidade numérica e dificuldade em obter os dados experimentais necessários (Brilman et al., 2000; Chawla et al., 2008).

1.10 Descrição do estágio

Os objetivos gerais do estágio consistiam em adquirir competências no campo da transferência de massa em processos químicos, e no seu estudo experimental à escala laboratorial. O trabalho desenvolvido inseriu-se em estudos mais amplos no âmbito da transferência de solutos gasosos ou voláteis, em sistemas gás-líquido e gás-líquido-líquido de interesse industrial e ambiental, e parcialmente já publicados (Pinho, 2012; Morão, 1977).

Nos estudos anteriores mais recentes, demonstrou-se que o efeito da presença de uma segunda fase líquida (um líquido orgânico) em sistemas gás-água, sobre a transferência de oxigênio, é muito dependente do comportamento do líquido orgânico na interface gás-líquido. Nesses estudos verificou-se que o efeito da segunda fase líquida é praticamente antagónico consoante o líquido orgânico tem afinidade pela interface gás-líquido (líquido com coeficiente de espalhamento positivo), ou não tem afinidade pela mesma interface (líquido com coeficiente de espalhamento negativo), conforme se exemplifica na figura 6.

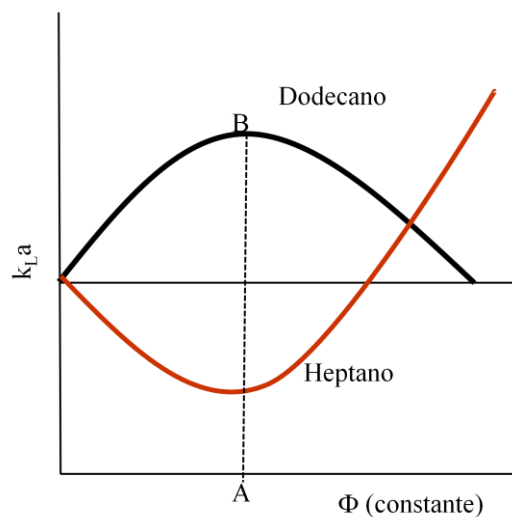


Figura 6 – Variação de $k_{L}a$ em função do coeficiente de espalhamento. *Reproduzida de Pinho, 2012.*

Face a este contexto, o estágio tinha como objetivo específico avaliar o efeito da composição da fase orgânica, e conseqüente variação do coeficiente de espalhamento,

pretendendo-se determinar como varia o efeito ao longo da linha A-B da figura (*holdup* constante da fase orgânica). Também foi objetivo desse estágio avaliar qual seria o efeito da contaminação com quantidades vestigiais de um agente de superfície sobre o sistema gás-líquido-líquido em estudo.

O estágio iniciou-se com o estudo da determinação do k_{La} ar-água, para desenvolvimento de competências e afinação de procedimentos, visto que o k_{La} foi obtido experimentalmente através de uma técnica relativamente recente.

1.10.1 Estrutura do relatório de estágio

Visto que, conforme descrito na seção anterior, o estágio consistiu no desenvolvimento de trabalho experimental com um objetivo específico, optou-se por estruturar o relatório incluindo os capítulos de materiais e métodos e de resultados.

2 Materiais e métodos

2.1 Reagentes

Nas experiências de transferência de massa, quando estava presente uma fase orgânica, os líquidos utilizados foram *n*-heptano (anidro, 99 %) e *n*-dodecano (Reagent Plus, >99%), O agente de superfície utilizado foi o Triton X-100. Todos estes materiais foram adquiridos à firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Alemanha).

As principais propriedades dos solventes e do agente de superfície encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades dos produtos químicos utilizados no estudo da transferência de massa (dados do fornecedor).

Propriedade	<i>n</i> -heptano	<i>n</i> -dodecano	Triton X-100
Temperatura de fusão (°C)	-90,6	-9,6	6
Temperatura de ebulição (°C)	98,5	216,3	270
Massa específica (kg m ⁻³) a 25°C	684	750	1007
Pressão de vapor (mm Hg) a 25°C	40	0,135	1
Solubilidade em água (mg L ⁻¹) a 25°C	3,4	< 0,005	Totalmente solúvel.

2.2 Instalação experimental

As experiências de transferência de massa foram realizadas em um vaso fermentativo (SET20B da Setric Genie Industriel, França); que consiste em um tanque cilíndrico com um diâmetro interno de 232 mm, agitado por uma turbina de discos tipo “Rusthon” com 6 pás e 90 mm de diâmetro.

O arejamento é feito com ar comprimido da rede (com redutor regulado para 1 bar) através de um distribuidor semi-anelar de 88 mm de diâmetro, com 14 orifícios de 0,6 mm de diâmetro. O ar é primeiro filtrado por um conjunto de 2 filtros (Atlas Copco, Suécia, Modelos DD9 e PD9) e pode ser regulado entre $0,5 \text{ L min}^{-1}$ ($8,1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) e $9,5 \text{ L min}^{-1}$ ($1,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) por um rotâmetro (Brooks Instruments, Holanda, Modelo 1357/D1E1A3B5A).

Para manter uma mistura mais homogênea e evitar a formação de vórtice foram colocadas 4 chicanas com 28 mm de largura.

O tanque com capacidade total de 20 L, foi mantido a um nível de 9,8 L de volume de líquido durante o trabalho experimental, para manter a relação entre o nível de líquido e o diâmetro do tanque próximo da unidade. A parede do tanque é constituída por vidro de borosilicato com espessura de 8 mm. O fundo e o topo são planos, constituídos por aço inoxidável e são mantidos unidos por quatro tirantes e parafusos de aperto na tampa. O fundo tem uma altura de 115 mm, onde o corpo cilíndrico de vidro assenta sobre um vedante. O topo consiste numa tampa com vedante e ligações para acessórios.

O agitador, montado num eixo concêntrico com o tanque, é propulsionado por um motor elétrico (MBR, França, Modelo CF80.125F38, com 290 W) acoplado através do fundo do tanque, possuindo um dispositivo eletrônico de variação de velocidade, regulável entre 50 e 1100 rpm. O distribuidor de gás é colocado no fundo do tanque, ao centro e por baixo do agitador.

A figura 7 representa a instalação experimental onde foi realizado o trabalho laboratorial de transferência de oxigênio.

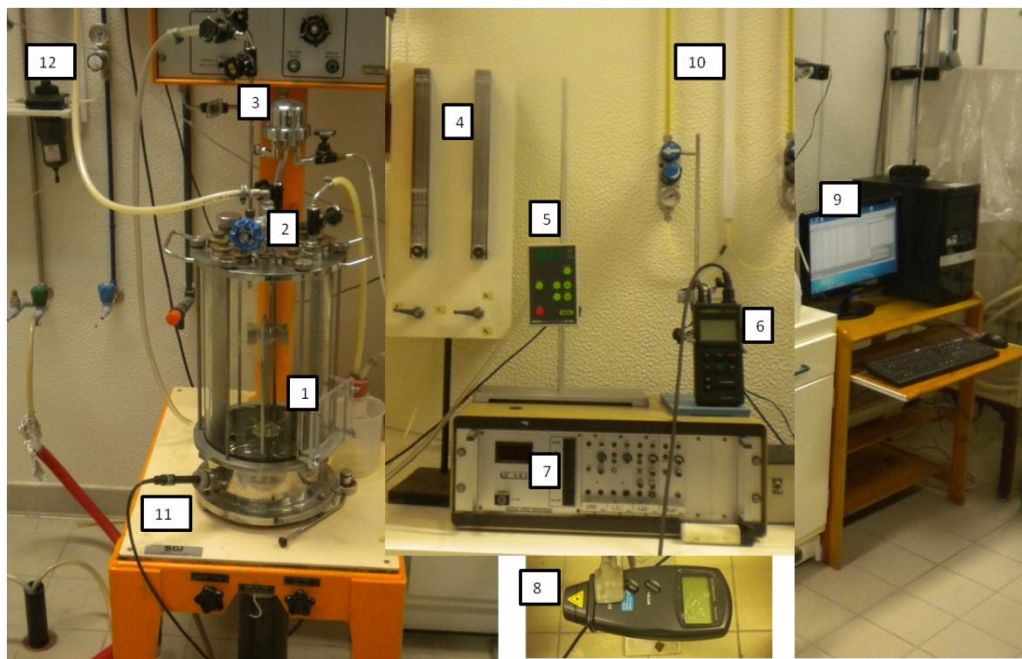


Figura 7 – Esquema da montagem laboratorial. Elaboração própria (Julho de 2013).

Legenda da figura 7:

- | | |
|-------------------------|-----------------------------------|
| 1 - Tanque agitado | 7 - Controlador do tanque |
| 2 - Válvula V1 | 8 - Tacómetro |
| 3 - Válvula V2 | 9 - Recolha e tratamento de dados |
| 4 - Rotâmetros | 10 - canal de gás |
| 5 - Medidor de pressão | 11 - Eléctrodo de oxigénio |
| 6 - Medidor de oxigénio | 12 - Saída de gases |

2.3 Método experimental de medição do $k_L a$

O coeficiente de transferência de massa ($k_L a$), respeitante ao transporte de oxigênio entre a fase líquida e a fase gasosa, foi determinado pelo método dinâmico do salto de pressão (Linek et al., 1989, 1993, 1994).

O procedimento consiste em avaliar a evolução da concentração de oxigênio dissolvido no líquido ao se provocar a variação de pressão no tanque, sem interromper nem o arejamento nem a agitação, nem modificar o gás alimentado ao sistema.

A concentração do oxigênio dissolvido na fase líquida é medida por um eletrodo de oxigênio, tal como nos métodos dinâmicos tradicionais (Sobokta et al., 1982). O aumento de pressão no tanque é provocado simplesmente pelo fecho e regulação do caudal da linha de saída dos gases, válvulas V1 e V2 das figuras 7 e 8.

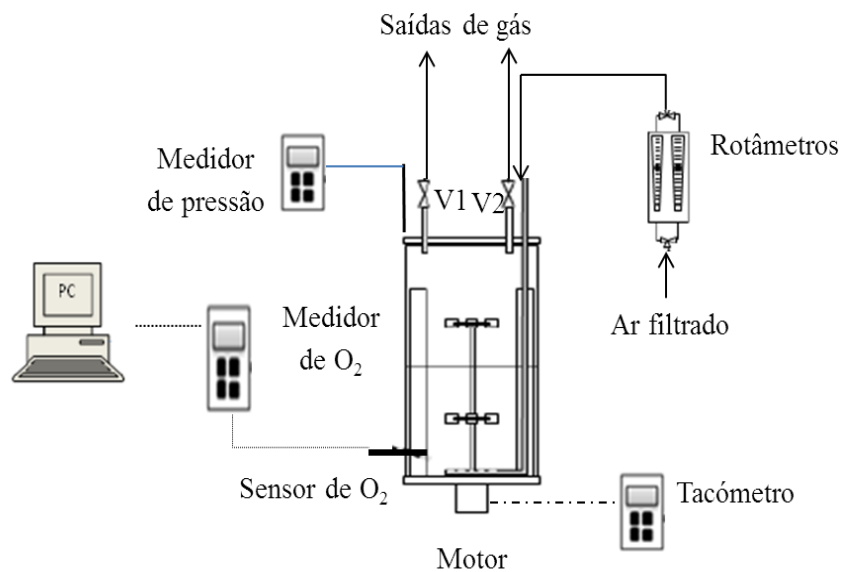


Figura 8 – Esquema da montagem experimental usada na determinação do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio. *Reproduzida de Pinho, 2012.*

A concentração de oxigénio dissolvido na fase aquosa foi determinada por um eletrodo polarográfico WTW Cell Ox 325 (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Alemanha), associado a um medidor dotado de interface de comunicação com computador (WTW Oxi 340, do mesmo fabricante do eletrodo), o que permite o registo das medições em intervalos de 5 segundos.

O eletrodo, dotado de uma membrana de FEP (Poli-tetrafluoroetileno co-hexafluoropropileno) de 13 μ m de espessura, foi colocado no tanque num acesso próprio para o efeito, na zona de descarga do agitador.

A pressão do sistema foi medida por um controlador de pressão Büchi B-720 (Büchi Labortechnik AG, Suíça), e varia entre a pressão atmosfera típica de 980 mbar e pressão de 1250 mbar. A velocidade de rotação do motor do agitador foi controlada por um tacómetro digital (Digital Tachometer). O tanque não tem medidor de temperatura, mas esta é registada pelo medidor de oxigénio. Nos ensaios efetuados a temperatura variou entre os 17 °C e os 25 °C.

Para obter o k_La a pressão no tanque é elevada cerca de 20% acima da pressão inicial (pressão atmosférica), por fecho da válvula V1 e regulação da válvula V2 (figura 7 e 8). Ao atingir um estado estável de pressão e de leitura do medidor de oxigénio dissolvido, a válvula V1 é rapidamente aberta, e a pressão no tanque decresce quase instantaneamente para a pressão atmosférica.

A partir da abertura da válvula V1 procede-se ao registo do decréscimo da concentração na fase líquida. O k_La é obtido pelo ajuste dos valores registados da concentração ao longo do tempo aos obtidos pelo modelo que descreve teoricamente o comportamento do sistema.

O ajuste foi efetuado por regressão não linear, com base no método dos mínimos quadrados, recorrendo à função solver (solucionador) do Excel® 2007 (Microsoft, Estados Unidos da América).

2.3.1 Sistema ar-água

Para estudar o efeito da agitação (N) e do caudal de arejamento (Q_G) sobre o k_La , foram realizadas várias experiências com diferentes caudais de arejamento entre $7,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ a $1,58 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e diferentes velocidades de agitação: 300, 400 e 500 rpm.

Os procedimentos usuais consistiram no enchimento do tanque com água até ao nível de trabalho (9,8 L), e nos seguintes passos: (1) início do arejamento e da agitação, dando-se também início à recolha de dados através do computador (concentração do oxigênio dissolvido); (2) aguardar por um lapso de tempo de 5 a 10 minutos para estabilizar a dispersão ar-água e a concentração de oxigênio dissolvido no líquido; (3) fecho da válvula V1 e regulação da válvula V2 do esquema da figura 8, de modo a controlar a pressão do tanque a cerca de 20 % acima do valor antes de se fechar a válvula, verificando o aumento gradual da concentração a medida que aumentava a pressão; (4) após se atingir um patamar (valor constante da concentração e de pressão), abre-se rapidamente a válvula V1 e anota-se o instante em que foi aberta a válvula; a partir da abertura da válvula a pressão cai instantaneamente para a pressão atmosférica e nota-se a queda progressiva da concentração do oxigênio no meio líquido até atingir o valor inicial; (5) deixa-se estabilizar a concentração e termina-se a recolha de dados anotando o momento em que isto aconteceu. De seguida para-se a agitação e o arejamento, e faz-se a descarga do reator procedendo de seguida ao tratamento dos dados.

Para a determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa através do método utilizado, considera-se a teoria dos dois filmes como o modelo que descreve a variação da concentração de oxigênio na fase líquida, para assim poder ajustar os dados experimentais. A taxa de transferência de oxigênio entre a fase gasosa e líquida é dada pela equação 15, onde N_A é o fluxo interfacial de oxigênio ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$), A é a área interfacial gás-líquido (m^2), V_L o volume da fase líquida (m^3), k_La e K_La os coeficientes volumétricos de transferência de massa referidos à fase líquida, parcial e global respetivamente (s^{-1}), e k_Ga e K_Ga os coeficientes volumétricos de transferência de massa referidos à fase gasosa, parcial e global respetivamente ($\text{mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$).

A concentração de oxigênio no seio da fase líquida, na interface gás-líquido e hipoteticamente em equilíbrio com a pressão parcial na fase gasosa, é representada

respetivamente por C , C_i e C^* (mol m^{-3}). A pressão parcial de oxigênio no seio da fase gasosa, na interface e hipoteticamente em equilíbrio com a concentração na fase líquida é dada respetivamente por p , p_i e p^* (Pa).

$$\begin{aligned} N_A A &= k_L a (C_i - C) V_L = k_G a (p - p_i) = K_L a (C^* - C) V_L \\ &= K_G a (p - p^*) V_L \end{aligned} \quad (15)$$

Ao se desprezar a resistência na fase gasosa (assumindo $p_i \approx p$), vem que $k_L a \approx K_L a$. Efetuando um balanço de massa ao oxigênio dissolvido no líquido, tendo em conta a transferência para a fase gasosa e considerando o volume da fase líquida constante,

$$\frac{dC}{dt} = k_L a (C^* - C) \quad (16)$$

e o efeito do atraso do elétrodo, considerando uma resposta de primeira ordem,

$$\frac{dC_E}{dt} = K_P (C - C_E) \quad (17)$$

onde C_E representa a concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido registada pelo elétrodo e K_P a constante de tempo deste. O sistema dado pelas equações 16 e 17 pode ser resolvido com as condições iniciais: para $t=0$, $C=C_0$ e $C=C_E$. Segundo Pinho 2012, a solução é dada por (Fuchs et al., 1971; Manfredini e Truilli, 1984; Sobokta et al., 1982):

$$\frac{C^* - C_E}{C^* - C_0} = \frac{1}{K_P - k_L a} (K_P e^{-k_L a t} - k_L a e^{-K_P t}) \quad (18)$$

As equações não contemplam os efeitos resultantes da variação da pressão de oxigênio no gás à saída devido à transferência a partir da fase líquida, da acumulação de oxigênio no volume das bolhas de gás, e da difusão de azoto.

Tendo em conta a variação da pressão parcial de oxigênio no gás à saída, devido à transferência a partir da fase líquida, e considerando a temperatura do gás a saída igual à temperatura à entrada, e o caudal de gás constante, Q_G ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), o balanço de massa ao oxigênio na fase gasosa resulta na equação 19, em que p_{in} e p_{out} representam a pressão parcial do oxigênio, respetivamente à entrada e à saída do tanque, e (ϵ) o *holdup* de fase gasosa, R a constante dos gases ($\text{mol}^{-1} \text{Pa m}^3 \text{K}^{-1}$) e T a temperatura (K):

$$Q_G(p_{in} - p_{out}) = \varepsilon V_L \frac{dp_{out}}{dt} + RTV_L \frac{dC}{dt} \quad (19)$$

Desprezando a contribuição do oxigénio acumulado na fase gasosa da dispersão gás-líquido, na equação 19, obtém-se por resolução em ordem a p_{out} :

$$p_{out} = p_{in} - \frac{V_L RT}{Q_G} \frac{dC}{dt} \quad (20)$$

Substituindo a equação 20 na equação 16, e considerando aplicável a lei de Henry ao oxigénio ($C^* = \frac{p_{out}}{H}$), obtém-se:

$$\frac{dC}{dt} = k_L a \left(\frac{p_{out}}{H} - C \right) = k_L a \left(\frac{p_{in}}{H} - \frac{V_L RT}{Q_G H} \frac{dC}{dt} - C \right) \quad (21)$$

Explicitando a equação 21 em termos de dC/dt , e fazendo $C_\infty = p_{in}/H$ que é constante (representa a concentração final do oxigénio na fase líquida), obtém-se a equação 22.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_L a}{1 + k_L a \frac{V_L RT}{Q_G}} (C_\infty - C) \quad (22)$$

O sistema constituído pelas equações 23 e 17 tem uma solução semelhante a equação 18, em que o $k_L a$ tem um valor aparente $(k_L a)_{ap}$ dado por:

$$(k_L a)_{ap} = \frac{k_L a}{1 + k_L a \frac{V_L RT}{Q_G H}} \quad (23)$$

onde o $k_L a$ real é dado por:

$$k_L a = \frac{(k_L a)_{ap}}{1 - (k_L a)_{ap} \frac{V_L RT}{Q_G H}} \quad (24)$$

Os dados experimentais podem ser ajustados pela equação 18, e o $k_L a$ obtido (aparente) convertido em real pela equação 24, o que representa uma alternativa à resolução simultânea das equações 17 e 22.

A figura 9 mostra o exemplo de um ensaio de salto de pressão (A) e o respetivo ajuste (B) para o cálculo de $k_L a$ no sistema ar-água, com $N = 400$ rpm e $Q_G = 5,2$ L/min.

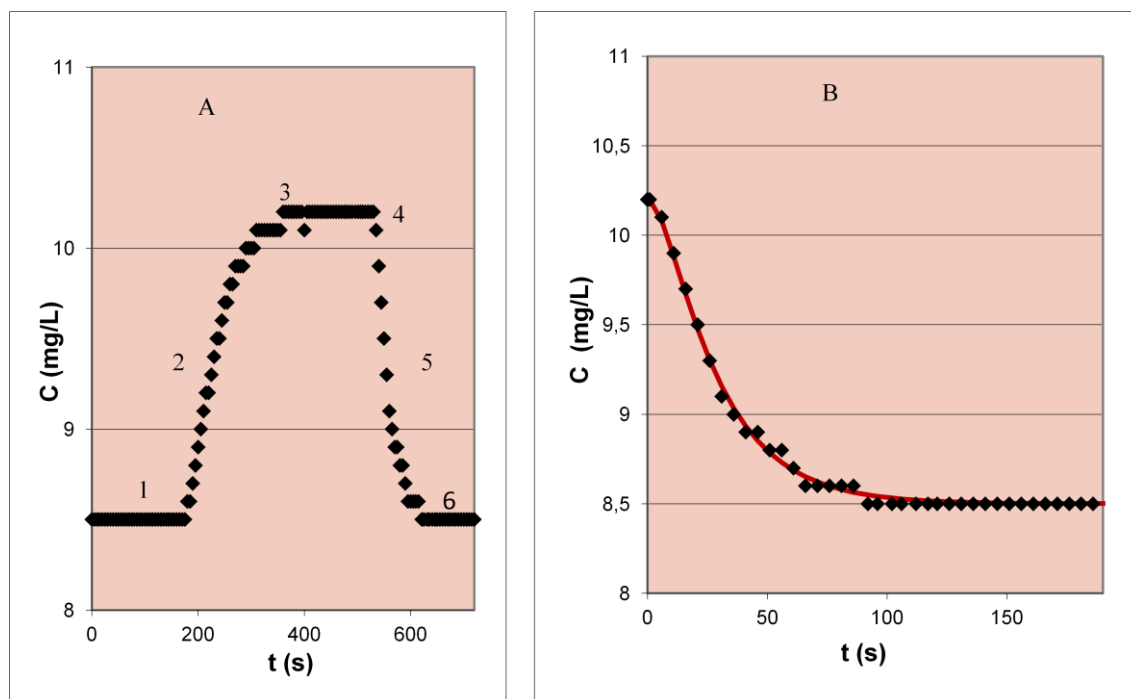


Figura 9 - Exemplo de um ensaio de salto de pressão (A): 1 –estabilização da concentração (patamar inferior) e fecho da válvula; 2 – aumento da concentração do oxigênio na água com o aumento da pressão no tanque; 3 – estabilização da concentração e da pressão (patamar superior); 4 – abertura da válvula; 5 – consequente diminuição da concentração com o decréscimo da pressão no tanque; 6 – estabilização da concentração (patamar inferior); B: determinação do k_{La} ; — ajuste pelo modelo, \blacklozenge pontos experimentais.

2.3.2 Sistema gás-líquido-líquido

Com o objetivo de verificar a influência do dodecano e heptano, (líquidos com coeficiente de espalhamento negativo e positivo, respetivamente) sobre o k_{La} em dispersões ar-água, foram realizadas algumas experiências onde se fez variar a fração molar dos dois óleos nas dispersões ar-água, mantendo constante o volume da fase orgânica (100 mL), ou seja, $\phi = 1\%$, a velocidade de agitação (cerca de 400 rpm) e o caudal de arejamento constante (cerca de 5,2 L/min). Para isso preparou-se 100 mL de solução conforme a fração desejada (medindo uma quantidade de um dos líquidos previamente calculada e perfazendo o volume de 100 mL).

Depois de se preparar a solução, encheu-se o tanque com 9,7 L de água, introduzindo de seguida a solução orgânica, colocou-se a tampa no tanque e apertou-se bem, iniciou-se a agitação e a recolha de dados pelo computador, deixou-se estabilizar a dispersão.

Tendo em atenção quando estiver presente o heptano, a fase mais crítica é o momento de ligar o ar porque uma vez que o heptano é muito volátil a medida que se liga o ar ele começa a evaporar perdendo assim parte dele, pelo que deve-se deixar estabilizar a dispersão apenas com a agitação e assim que se ligar o ar deve-se fechar imediatamente a válvula e fazer estabilizar a pressão o mais rapidamente possível.

Assim que se estabilizar a dispersão ar-água-orgânico (cerca de 5 minutos), e a concentração de oxigênio dissolvido no líquido, liga-se o arejamento, fecha-se a válvula V1 e regula-se a válvula V2 do esquema da figura 8 de modo a controlar a pressão do tanque cerca de 20 % acima do valor inicial.

Após atingir o patamar (valor constante da concentração e da pressão), controla-se a velocidade de rotação (com o tacómetro) e o tempo em que se abre a válvula V1 (tempo em que se inicia a transferência de massa). A pressão cai instantaneamente para a pressão atmosférica e a concentração começa a diminuir progressivamente até atingir o valor inicial ou um valor próximo do valor inicial, (tempo em que termina a transferência de massa). Neste momento desliga-se os equipamentos, faz-se a descarga do reator separando a fase orgânica para reciclagem, procede-se a lavagem do tanque com água corrente e forte agitação e depois o tratamento dos dados.

Na presença da fase orgânica deve-se ter em conta o efeito desta como depósito de oxigênio e a possibilidade do mecanismo de transferência ser alterado. Considerando a presença da fase orgânica, o balanço ao oxigênio na fase líquida é dado por:

$$V_A = \frac{dC}{dt} + V_o \frac{dC_o}{dt} = k_L a (C^* - C) V_L \quad (25)$$

onde V_A , V_o e V_L representam respetivamente o volume da fase aquosa, o volume da fase orgânica e o volume total da fase líquida, C a concentração de oxigênio na fase aquosa, C^* a concentração de oxigênio na fase aquosa supondo o equilíbrio com a fase gasosa, e C_o a concentração de oxigênio na fase orgânica.

Assumindo que existe equilíbrio líquido-líquido (equações (26) e (27), onde m_R representa o coeficiente de partição ou a razão de solubilidade do oxigénio entre a fase orgânica e aquosa), e tendo em conta a fração volumétrica da fase orgânica no tanque, em relação ao volume total da fase líquida (*holdup* da fase orgânica (ϕ)), a equação (25) é transformada na equação (28).

$$C_O = m_R C \quad (26)$$

$$\frac{dC_O}{dt} = m_R \frac{dC}{dt} \quad (27)$$

$$(1 - \phi) \frac{dC}{dt} + \phi m_R \frac{dC}{dt} = k_L a (C^* - C) \quad (28)$$

Por arranjo da equação (28) obtém-se a equação (29).

$$\frac{dC}{dt} = k_L a (C^* - C) \frac{1}{1 - \phi + \phi m_R} \quad (29)$$

Desprezando a difusão de azoto e a contribuição do *holdup* da fase gasosa, o balanço ao oxigénio dado pela equação (19) deve também ter em conta a variação da quantidade de oxigénio dissolvido na fase orgânica, pelo que nesta situação o balanço é dado pela equação 30.

$$\begin{aligned} Q_G(p_{in} - p_{out}) &= RTV_L \left(\phi \frac{dC_O}{dt} + (1 - \phi) \frac{dC}{dt} \right) \\ &= RTV_L (1 - \phi + \phi m_R) \frac{dC}{dt} \end{aligned} \quad (30)$$

Rearranjando a equação 30 em termos da pressão parcial de oxigénio à saída do tanque – equação (31) – e substituindo na equação 29 obtém-se a equação 32, que por sua vez é transformada na equação 33.

$$p_{out} = p_{in} - \frac{V_L RT}{Q_G} (1 - \phi + \phi m_R) \frac{dC}{dt} \quad (31)$$

$$\begin{aligned}
 (1 - \phi + \phi m_R) \frac{dC}{dt} &= k_L a (C^* - C) = k_L a \left(\frac{p_{out}}{H} - C \right) \\
 &= k_L a \left(\frac{p_{in}}{H} - \frac{V_L RT}{Q_G H} (1 - \phi + \phi m_R) \frac{dC}{dt} - C \right)
 \end{aligned} \tag{32}$$

$$\frac{dC}{dt} = \left(\frac{k_L a}{(1 - \phi + \phi m_R) + k_L a \frac{V_L RT}{Q_G H} (1 - \phi + \phi m_R)} \right) \left(\frac{p_{in}}{H} - C \right) \tag{33}$$

Tendo presente mais uma vez que p_{in}/H é constante, e pode ser representada por C_∞ , a equação 33 é formalmente idêntica à equação 16, pelo que a sua solução após combinação com a dinâmica do elétrodo (equação (17)) pode ser obtida pela equação 18, desde que se defina o valor aparente de $(k_L a)_{ap}$ pela equação 34.

$$(k_L a)_{ap} = \left[\frac{k_L a}{(1 - \phi + \phi m_R)} \right] \left[\frac{1}{1 + k_L a \frac{V_L RT}{Q_G H}} \right] \tag{34}$$

O $k_L a$ é então obtido pela equação 35 após se obter o $(k_L a)_{ap}$ pelo ajuste não linear da equação 30 aos dados experimentais.

$$k_L a = \frac{(k_L a)_{ap} (1 - \phi + \phi m_R)}{1 - (k_L a)_{ap} \frac{V_L RT}{Q_G} (1 - \phi + \phi m_R)} \tag{35}$$

2.3.3 Estudo do efeito de um agente de superfície

No estudo do efeito de um agente de superfície sobre o $k_L a$ foi utilizado o Triton X-100, em quantidades vestigiais. Foi efetuado um ensaio para efeitos de comparação onde se utilizou apenas a dispersão ar-água e o agente de superfície. Depois fez-se mais ensaios onde para além da dispersão ar-água e o agente de superfície também se encontrava a fase orgânica.

Para preparar a solução de Triton X-100 utilizou-se um balão volumétrico de 5 L de capacidade onde foi introduzido 5 mL de Triton X-100 concentrado e o resto do volume preenchido com água da torneira até o traço de menisco. Agitou-se bem a solução até ficar bem homogeneizada e retirou-se 5 mL desta para se adicionar ao tanque onde se encontrava a dispersão ar-água ou ar-água-orgânico, conforme o caso em estudo.

Para a determinação do k_{La} neste sistema procedeu-se de igual modo para as dispersões ar-água ou para a dispersão ar-água-orgânico, (de acordo com a presença de cada dispersão presente no estudo).

2.3.4 Calibração do eletrodo e determinação da constante de tempo

Para efetuar a calibração do eletrodo de oxigênio utilizou-se o recetáculo próprio para o efeito (WTW OxiCal-SL), do mesmo fabricante do eletrodo. O medidor corre uma rotina de fábrica para efetuar a calibração.

A constante de tempo do eletrodo de oxigênio foi determinada admitindo uma resposta de primeira ordem, e segundo o método utilizado por Morão (1997). O procedimento consistiu na medição da evolução da concentração de oxigênio após mergulhar o eletrodo numa solução de sulfito de sódio 0,5 M numa proveta de 250 mL.

Para simular as condições de agitação no tanque colocou-se uma barra magnética na proveta, movida por um agitador convencional de laboratório. A constante de resposta do eletrodo (K_p) é o inverso do tempo decorrido para o medidor de oxigênio indicar 63,2% de variação (Manfredini e Trilli, 1984).

Considerando que é aceitável desprezar o efeito da resistência à transferência de oxigênio no filme de líquido junto da membrana do eletrodo, reforçado pelo elevado grau de turbulência no tanque devido a agitação, a resposta do eletrodo de oxigênio a uma variação brusca de concentração é descrita segundo a simplificação do modelo das duas regiões, que apesar de incluir duas séries infinitas, implica a determinação de apenas três parâmetros (Pinho, 2012):

$$H(t) = 1 + 2Z \sum_{n=0}^{\infty} -1^n e^{-\pi^2 K_1 n^2 t} + 2(1 - Z) \sum_{n=0}^{\infty} -1^n e^{-\pi^2 K_2 n^2 t} \quad (36)$$

Onde $H(t)$ representa a resposta normalizada do eléctrodo:

$$H(t) = \frac{C_{E0} - C_{Et}}{C_{E0} - C_{E\infty}} \quad (37)$$

em que C_{E0} representa a leitura do eléctrodo no instante de tempo inicial, no momento que antecede a variação brusca da concentração de oxigénio, $C_{E\infty}$ o registo do eléctrodo após um lapso de tempo elevado, e que se aproxima de zero nos procedimentos utilizados, C_{Et} a leitura registada ao longo do tempo. Uma alternativa mais simples para descrever o comportamento dos eléctrodos usualmente utilizados nos estudos de transferência de oxigénio consiste na aceitação de uma resposta de primeira ordem. Supondo um modelo de primeira ordem, a dinâmica de resposta do eléctrodo é dada pela equação 38.

$$\frac{dc_E}{dt} = K_P (C - C_E) \quad (38)$$

Experimentalmente determinou-se a constante de resposta K_P por transferência do eléctrodo do ar para uma solução de sulfito de sódio. Nestas condições, em que C é aproximadamente zero, deduz-se a equação 39 por integração da equação 38. Substituindo a equação 39 na equação 37, obtém-se também por ajuste não linear os parâmetros a e b do modelo.

$$C_{Et} = ae^{-bt} \quad (39)$$

O valor de K_P foi determinado antes da realização dos ensaios, sendo o seu valor médio de 0,132.

3 Resultados

3.1 $k_L a$ no sistema ar-água

Estudou-se a transferência de oxigênio entre o ar e a água, para efeitos de referência e ajuste dos procedimentos. O coeficiente volumétrico de transferência de massa referente a fase líquida ($k_L a$) foi determinado para as diferentes condições operacionais pelo método do salto de pressão, obtido por ajuste não linear da concentração de oxigênio medida na fase líquida ao longo do tempo à equação 18 e depois corrigido pela equação 24.

A figura 10 representa um exemplo dos resultados experimentais e respetivo ajuste.

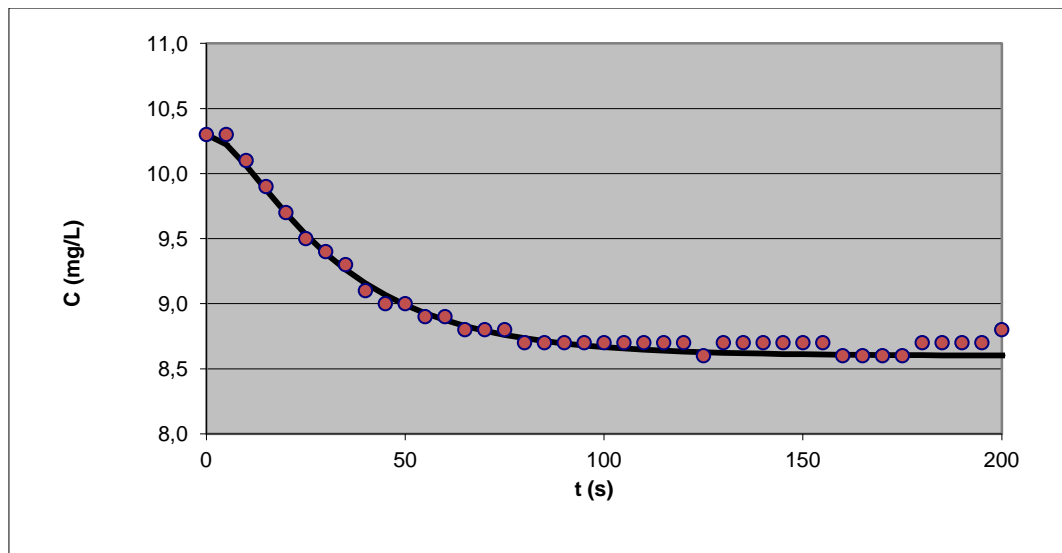


Figura 10 – Exemplo de determinação do coeficiente de transferência de oxigênio nas dispersões ar-água, por ajuste aos dados experimentais (●). $Q_G = 5,2$ L/min e $N = 400$ rpm.

3.1.1 Resultados obtidos

A figura 11 mostra a dependência de k_{La} com o caudal de arejamento e velocidade de agitação. O k_{La} é ligeiramente dependente do caudal de arejamento e fortemente dependente da velocidade de agitação.

O aumento da velocidade de agitação e da velocidade superficial das bolhas de gás faz aumentar a turbulência que por sua vez diminui a taxa de coalescência e aumenta a área superficial de transferência de massa e conseqüentemente o k_{La} , devido a diminuição do tamanho das bolhas de gás. Ainda na figura nota-se que os resultados experimentais estão um pouco abaixo dos valores previstos pelo modelo mas ambos mostram uma tendência linear.

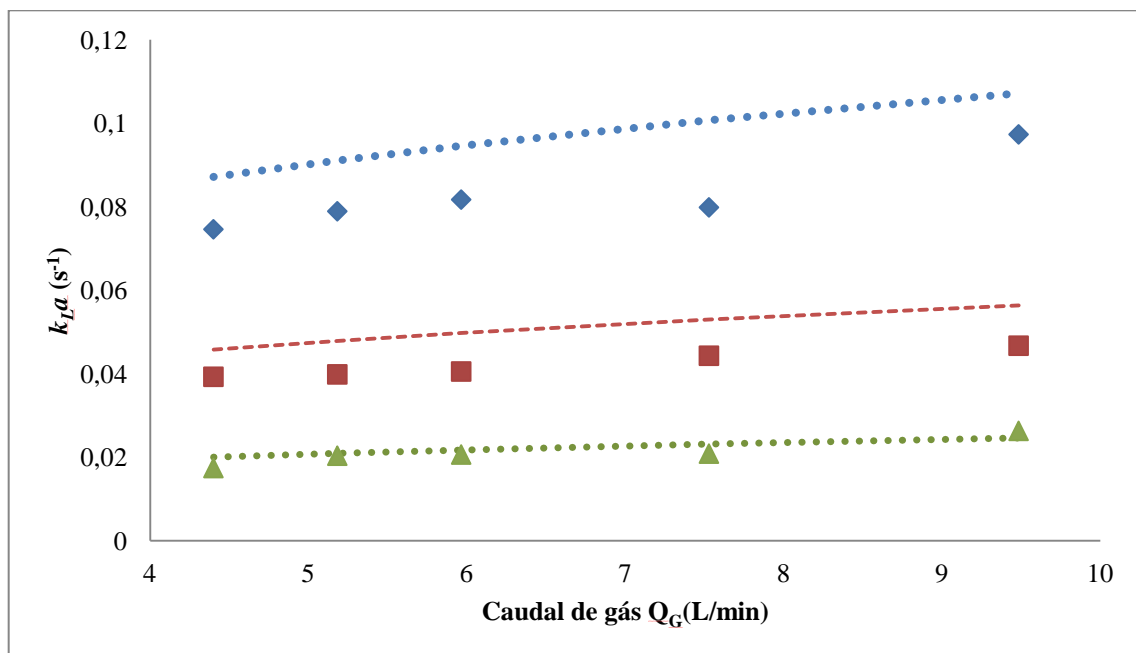


Figura 11 – Coeficiente de transferência de massa nas dispersões ar-água, em função do caudal volumétrico da fase gasosa e da velocidade de agitação: ◆500 rpm; ■400 rpm; ▲300 rpm. As linhas representam a correlação dada pela equação 40.

3.1.1 Comparação com resultados obtidos anteriormente e correlações

A partir de uma correlação usado por (Pinho, 2012) dada pela equação 40:

$$k_L a = 1,08^{-3} N^{2,88} V_S^{0,270} \quad (40)$$

anteriormente utilizada para justificar dados obtidos no laboratório em sistemas idênticos ao usado no presente trabalho, uma nova correlação foi conseguida por ajuste linear aos dados obtidos.

Partindo da expressão inicial:

$$k_L a = K N^\alpha V_S^\beta \quad (41)$$

mantendo a velocidade superficial constante e aplicando o logaritmo neperiano chega-se a expressão final:

$$k_L a = 1,72 \times 10^{-4} \times N^{2,98} \quad (42)$$

A figura 12 mostra o ajuste dos dados experimentais com a correlação usada anteriormente e a nova correlação proposta.

Nessa mesma figura pode-se ver que os dados se ajustam bem a ambas as correlações, com exceção do último ponto.

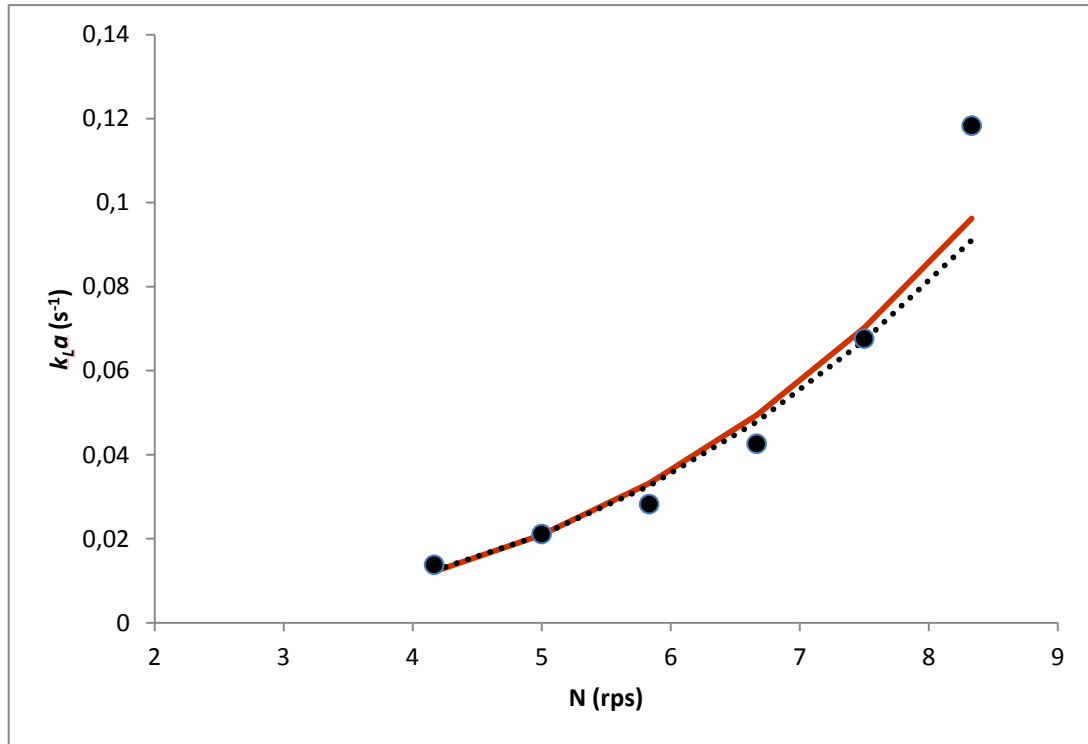


Figura 12 – $k_L a$ em função da velocidade de agitação, N (rps): • dados experimentais; Correlação anterior; — Correlação proposta.

3.2 k_{La} no sistema gás-líquido-líquido

Com o objetivo de avaliar o comportamento da mistura dodecano-heptano em diferentes composições de heptano relativamente ao coeficiente de espalhamento e o efeito deste coeficiente na transferência de oxigênio, mais precisamente sobre o k_{La} , foram efetuados vários ensaios no tanque agitado a cerca de 400 rpm e caudal de gás cerca de 5,2 L min⁻¹. Os resultados do k_{La} apresentados na tabela 6 foram obtidos por ajuste não linear aos dados experimentais pela equação 30 obtendo-se de seguida o k_{La} aparente pela equação 34 e este transformado pela equação 35 em k_{La} real ou corrigido.

Tabela 6 – valores de k_{La} em função da fração molar de heptano.

x de heptano	m_R médio	k_{La} aparente	k_{La} real (ϕ, m_R)
0	6	0,047063	0,075386
0,1	6,49	0,051758	0,086294
0,2	6,98	0,051254	0,088298
0,3	7,47	0,056409	0,101226
0,4	7,96	0,056509	0,104712
0,5	8,45	0,052891	0,100865
0,6	8,94	0,447043	0,091201
0,7	9,43	0,051684	0,104012
0,8	9,92	0,055204	0,115072
0,9	10,41	0,056858	0,122294
0,95	10,66	0,028032	0,057943
1	10,9	0,030487	0,064109

Após a realização das experiências e tratamento dos dados, obteve-se o gráfico da figura 13 (k_{La} real) versus fração de heptano na mistura.

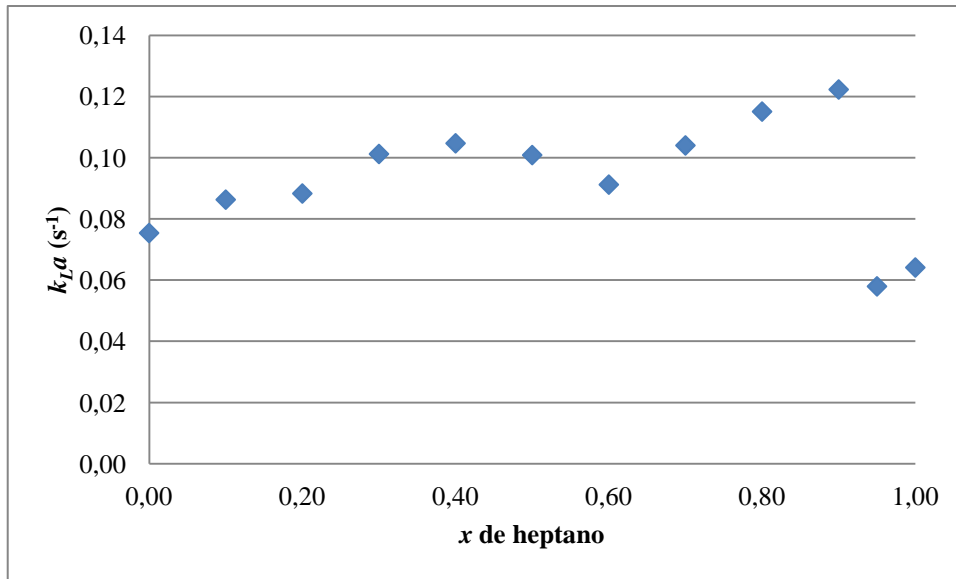


Figura 13 – k_{La} em função da fração molar de heptano na mistura dodecano-heptano.

Da análise da figura 13 constata-se que a medida que a fração de heptano aumenta, o valor do k_{La} também aumenta até aos 90% de fração de heptano, notando-se um patamar dos 30 aos 50 % de fração de heptano e uma pequena queda aos 60 %. Acima dos 90 % nota-se uma grande queda no valor do k_{La} , abaixo do valor observado quando a fase orgânica era composta apenas por dodecano. Este comportamento deve-se ao facto do coeficiente de espalhamento aumentar com o aumento da fração molar de heptano na mistura dodecano-heptano, mas mantendo este coeficiente sempre negativo na gama dos 0 % aos 90 % de fração de heptano. Assim que o coeficiente de espalhamento passa de negativo à positivo (acima de 90 % de heptano), neste caso, o k_{La} sofre um grande decréscimo.

Pode-se concluir então que na mistura dodecano-heptano com *holdup* de fase orgânica de 1 %, se o coeficiente de espalhamento for positivo terá um efeito negativo sobre a transferência de oxigênio (o k_{LA} diminui) e quando for negativo terá um efeito positivo (k_{LA} aumenta) nas condições experimentais testadas. Ainda pode-se concluir que a adição da mistura dodecano-heptano entre 0 a 90 % de heptano na dispersão ar-água nas condições testadas beneficia a transferência de oxigênio mais do que a adição de qualquer um desses líquidos puros (k_{LA} é sempre maior na mistura).

O aumento de k_{LA} na dispersão devido ao coeficiente de espalhamento ser negativo pode ser justificado pelo efeito hidrodinâmico devido ao aumento da turbulência na dispersão e pelo efeito “*vaivém*” (observado em líquidos com coeficiente de espalhamento negativo), segundo esse efeito as gotículas de óleo sendo menores que a espessura do filme podem penetrar e percorrer a camada altamente concentrada no soluto gasoso, verificando a transferência do soluto para o óleo, essas gotículas (“ricas no soluto”), ao regressarem ao seio da fase líquida dispersa transferem o soluto para a fase líquida. Para o caso da diminuição do k_{LA} devido ao coeficiente de espalhamento ser positivo pode resultar da presença de uma resistência adicional à transferência de massa, resultante da criação de um filme de líquido orgânico na superfície das bolhas.

3.3 Efeito do agente de superfície

3.3.1 Ar-água

Para o sistema ar-água foi introduzido cerca de 5 mL da solução de Triton X-100 previamente preparada na concentração de 1 mL/L. Seguindo os mesmos procedimentos anteriores para o salto de pressão efetuado nos sistemas ar-água-orgânico.

A figura 14 mostra o efeito da adição de uma quantidade vestigial de um agente de superfície sobre o coeficiente volumétrico de transferência de massa.

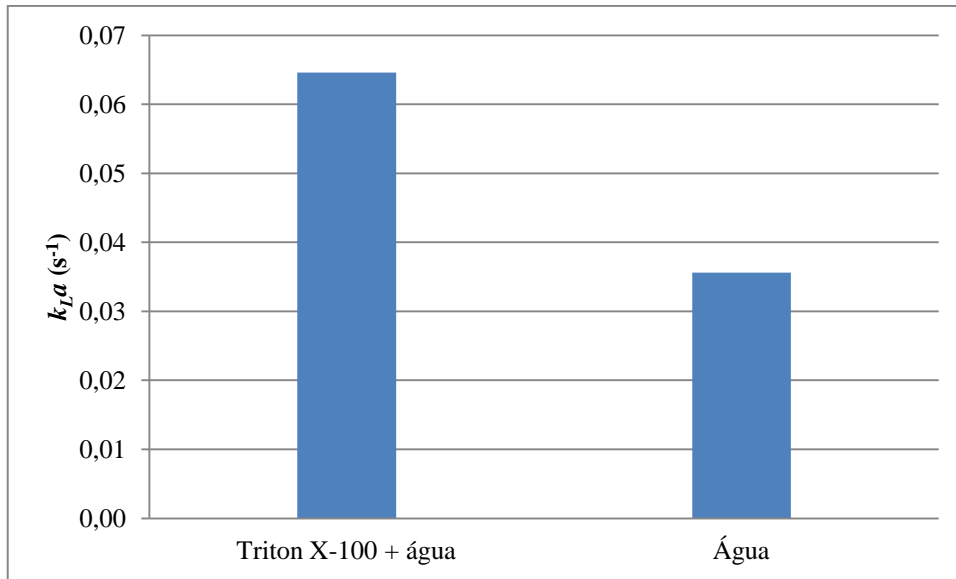


Figura 14 – Efeito da adição de uma quantidade vestigial de Triton X-100, sobre o k_{La} no sistema ar-água.

Como se pode ver pela figura 14 a adição de quantidades vestigiais de Triton X-100 no sistema ar-água provocou o aumento do k_{La} . Isto deve-se ao efeito da diminuição da tensão superficial que os agentes de superfície têm sobre os sistemas aquosos provocando a diminuição do diâmetro das bolhas de ar e conseqüente aumento da área interfacial.

Embora a adição do agente de superfície causa uma maior rigidez à interface gás-líquido, neste caso, o efeito sobre a área tem maior expressão no valor de k_{La} .

3.3.2 Comparação com literatura

Foi verificado por (Saien e Akbari, 2010) que adição de Triton X-100 em sistemas gás-líquido como tolueno-água e cumeno-água diminui significativamente a tensão interfacial. Também foi confirmado por (Saien e Asadabadi, 2011) que a adição de Triton X-100 em concentração 6×10^{-6} M diminui substancialmente a tensão superficial do sistema água-cumeno. É muito provável que a adição do Triton X-100 afeta o tamanho das bolhas e a resistência na interface gás-líquido, embora não foi estudado por esses autores o efeito da adição do Triton X-100 sobre esses parâmetros.

Ficou provado por (Sardeing et al., 2006) que a adição de agentes de superfície afeta o processo de geração de bolhas, a área interfacial e os diferentes parâmetros de transferência de massa tais como o $(k_L a)$, e o (k_L) . Diminui significativamente o coeficiente de transferência de massa (k_L) o que significa que a resistência a transferência de massa do lado do líquido aumenta, mas também aumenta a área interfacial específica em relação ao sistema contendo apenas água como fase líquida. De acordo com esse estudo as bolhas de tamanho menores são obtidas em sistemas com tensão superficial menor quando a velocidade superficial é maior que $1,5 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. O que leva a concluir que no presente estudo, onde a velocidade superficial é muito maior que esse valor (cerca de $2,0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$) as bolhas terão dimensões menores quando estiver presente o agente de superfície, causando um impacto significativo na área interfacial específica que pode justificar o aumento substancial do $k_L a$ no sistema.

3.3.3 Gás-líquido-líquido

Depois de se ter observado que o agente de superfície provoca um aumento substancial no $k_L a$, de seguida analisaremos qual será o seu efeito quando está presente a fase orgânica para além da água. Para isso foram escolhidas três composições diferentes.

Depois de transformar o $k_L a$ aparente em real a partir da razão de solubilidade e a fração volumétrica da fase orgânica através da equação 35, ajustou-se os valores de $k_L a$ real versus fração de heptano entre 0 % à 90% à uma reta. Do ajuste linear obteve-se a equação de reta: $k_L a = 0,0456X + 0,0786$.

Na figura 15 estão representados os valores do $k_L a$ real constantes da tabela 7 entre os valores de 0 % a 90 % de fração de heptano.

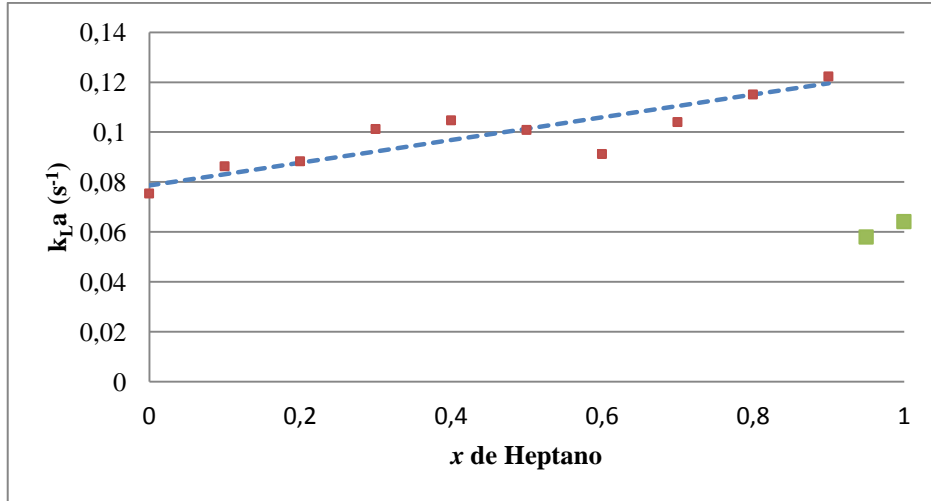


Figura 15 – Valores de k_{La} experimental corrigido ■ ajuste dos dados à uma reta ----.

Na tabela 7 apresentam-se os resultados obtidos para o k_{La} aparente e o k_{La} real ou corrigido com a razão de solubilidade (m_R) e fração de fase orgânica presente (ϕ). Os valores representam a média de sete observações obtidas para cada composição estudada.

Tabela 7 – k_{La} em função da fração de heptano na presença do agente de superfície.

x	k_{La} aparente	k_{La} real
0	0,0436	0,0694
0,7	0,0495	0,0994
1	0,0513	0,1128

Na figura 16 apresentam-se os valores de k_{La} apresentados na tabela 7 e o respectivo ajuste linear dos dados experimentais. Com o ajuste linear obteve-se a reta dado por: $k_{La} = 0,0433X + 0,0694$.

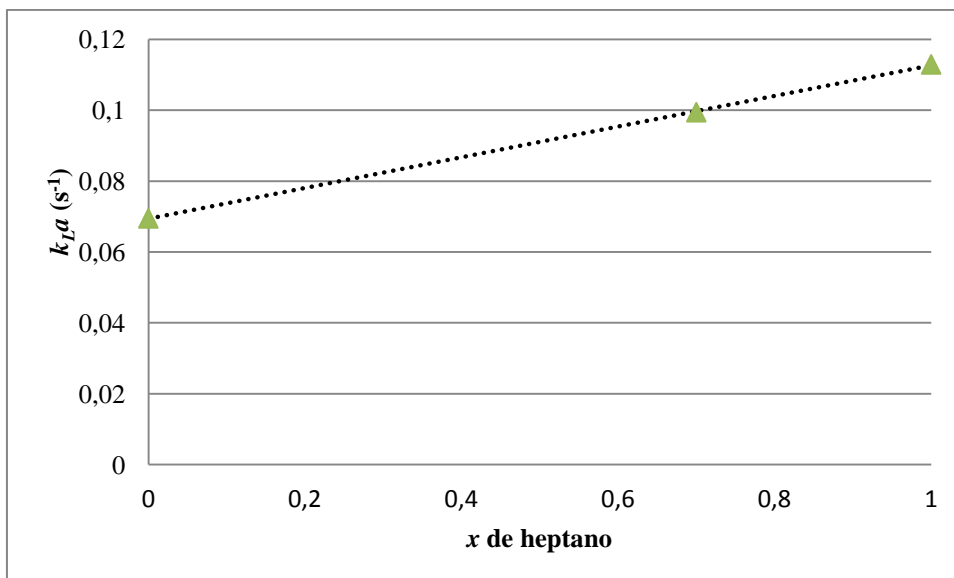


Figura 16 – k_{La} em função da fração de heptano quando está presente o Triton X-100:

▲ - dados experimentais ----- - ajuste linear aos dados experimentais.

Depois de se ajustar os valores de k_{La} entre 0 a 90 % de heptano, ajustou-se também os valores de k_{La} na presença de Triton X-100 com os três pontos observados. Os resultados estão apresentados no gráfico da figura 17.

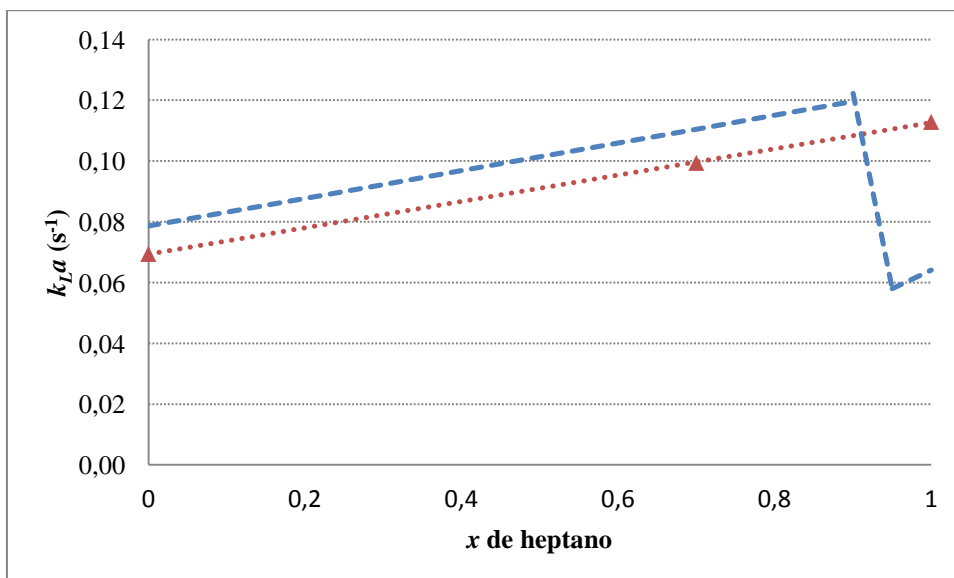


Figura 17 – Efeito da adição de Triton X-100 ao sistema ar-água-orgânico, sobre o k_{La} : ▲ dados experimentais; ----- ajuste do sistema ar-água-orgânico-agente de superfície; - - - - ajuste do sistema ar-água-orgânico.

Pela análise da figura 17 pode-se deduzir que a adição do agente de superfície apesar de causar um efeito positivo sobre o k_{La} também causa um efeito negativo sobre o mesmo. Por um lado (positivo), diminui a tensão superficial mais do que os líquidos orgânicos (o que pode diminuir o valor do coeficiente de espalhamento), diminui a coalescência e o tamanho das bolhas; por outro (negativo), faz aumentar a resistência à transferência de oxigênio do lado do líquido. Posto isto, e sabendo que o coeficiente de espalhamento varia quase linearmente com a fração de heptano e assume um valor positivo perto dos 90 % de heptano é de esperar que este coeficiente passa de um valor positivo para negativo nas frações superiores a 90 % de heptano, o que justifica o aumento neste sistema do k_{La} nessa gama de frações de heptano em relação ao sistema ar-água-orgânico, eliminando a queda brusca verificada neste sistema. Este comportamento pode ser devido ao aumento da solubilidade do heptano na fase líquida quando se adiciona o agente de superfície, assim sendo, a resistência criada pelo filme de líquido orgânico na superfície das bolhas fica pouco estável, facilitando a transferência de massa.

Foi relatado por Pinho (2012) que o coeficiente de espalhamento é ligeiramente menor na água saturada com a fase orgânica em comparação com a água e mostra uma tendência em diminuir com o aumento da fração de heptano. Isto foi explicado com o facto do heptano ser mais solúvel na água que o dodecano o que leva a acumulação daquele constituinte na interface gás-líquido. Por isso, é de esperar que a adição de um agente de superfície a esse sistema pode causar a diminuição do coeficiente de espalhamento, principalmente quando a fração de heptano é muito elevada em comparação com o dodecano.

Pode-se concluir que na gama de fração de heptano superior a 90 % o efeito provocado no coeficiente de espalhamento tenha maior expressão no k_{La} do que o aumento provocado na resistência à transferência de oxigênio, acontecendo o inverso nas outras gamas de fração de heptano. Ainda da análise do gráfico da figura 17 pode-se concluir que o agente de superfície causa a diminuição do coeficiente de espalhamento e esse sistema passa a comportar-se como um sistema com coeficiente de espalhamento negativo o que reforça a ideia de que nessa gama de concentrações o coeficiente de espalhamento tenha passado de positivo à negativo.

Conclusão

De uma maneira geral concluiu-se que o coeficiente de espalhamento tem dois efeitos contrários na transferência de oxigênio: (i) quando aquele coeficiente é positivo o k_La diminui porque o líquido orgânico cria uma resistência adicional à transferência de massa na superfície das bolhas e (ii) quando é negativo, o k_La aumenta devido não só ao efeito hidrodinâmico induzido pelas gotas de orgânico causando a diminuição da espessura do filme, mas também pelo efeito “vaivém” presente em sistemas com coeficiente de espalhamento negativo, onde as gotículas são capazes de penetrar e percorrer a camada altamente concentrada no soluto verificando a transferência do soluto para o óleo e de seguida as gotas transferem esse soluto para a fase líquida contínua.

A adição da mistura dodecano-heptano à uma dispersão ar-água nas condições testadas aumenta o k_La na gama de 0 a 90 % de fração de heptano, (onde o coeficiente de espalhamento é negativo) e diminui para uma fração superior aos 90 %, devido ao coeficiente de espalhamento ser positivo.

A adição do Triton X-100 à dispersão ar-água-orgânico faz aumentar o k_La de forma linear mas mantendo sempre menor que o k_La da dispersão ar-água-orgânico até uma fração de heptano igual a 90 %, passando a ser muito superior em relação a dispersão ar-água-orgânico para valores acima dos 90 % de fração de heptano o que leva a concluir que a adição do agente de superfície diminui o coeficiente de espalhamento e este coeficiente passa de positivo a negativo na mistura com fração de heptano superior à 90 %, e diminui a espessura do filme de orgânico na superfície das bolhas que faz aumentar de forma muito expressiva o k_La .

Referências bibliográficas

Alves, S.S., Orvalho, S.P., Vasconcelos, J.M.T. (2004). Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer. *Chemical Engineering Science*, **60**, 1-9.

Arca-Ramos, A., Eibes, G., Moreira, M.T., Feijoo, G., Lema, J.M. (2012). Surfactant-assisted two phase partitioning bioreactors for lacase-catalized degradation of anthracene. *Process Biochemistry*, **47**, 115-1121.

Asgharpour, M., Mehmia, R. M., Mostoufi, N. (2010). Effect of surface contaminants on oxygen transfer in bubble column reactors. *Biochemical Engineering Journal*, 49 (3), 351-360.

Benítez, J.(2009). *Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operations*, 2nd edition., John Wiley & Sons, Inc.

Bordel, S., Hernandez, M., Villaverde, S., Muñoz, R. (2009). Modeling gas-liquid VOCs transport in two-liquid phase partitioning bioreactors. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **53**, 1139-1145.

Brilman, D. W. F., Goldschmidt, M. J. V., Versteeg, G.F., van Swaaij, W. P. M. (2000). Heterogeneous mass transfer models for gas absorption in multiphase systems. *Chemical Engineering Science*, **55**, 2793-2812.

Cents, A. H. G., Brilman, D. W. F., Versteeg, G.F. (2001). Gas adsorption in an agitated gas-liquid-liquid systems. *Chemical Engineering Science*, **56**, 1076-1083.

Chawla, H., Khanna, R., Nigam, K. D. P., Adesina, A. A. (2008). A homogeneous model for mass transfer enhancement in gas-liquid-liquid systems. *Chemical Engineering Communications*, 195 (6), 622-643.

Clarke, K. G., Correia, L. D. C. (2007). Oxygen transfer in hydrocarbon-aqueous dispersions and its applicability to alkane bioprocesses: a review. *Biochemical Engineering Journal*, **39**, 405-429.

Coker, A. K. (2007). *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants*, 4th ed., vol.1. Gulf Professional Publishing, USA.

- Cruickshank, S. M., Daugulis, A.J., McLellan, P. J. (2000). Modelling of a continuous two-phase partitioning bioreactor for the degradation of xenobiotics. *Process Biochemistry*, **35**, 1027-1035.
- Daugulis, A. J., Amsden, B. G., Bochanysz, J., Kayssi A. (2003). Delivery of benzene to alkaligenes xylooxidans by solid polymers in a two-phase partitioning bioreactor. *Biotechnology letters* **25**, 1203-1207.
- Davidson, C. T., Daugulis, A.J. (2003). The treatment of gaseous benzene by two-phase partitioning bioreactors: a high performance alternative to the use of biofilters. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **62**, 297-301.
- Deront, M., Samb, F.M., Adler, N., Péringer, P. (1998). Volumetric oxygen mass transfer coefficient in an upflow cocurrent packed-bed bioreactor. *Chemical Engineering Science*, **53** (7), 1321-1330.
- Djeribi, R., Dezenclous, T., Pauss, A., Lebeault, J.-M. (2005). Removal of styrene from waste gas using a biological trickling filter. *Engineering Live Science*, **5**, 450-457.
- Dumont, E., Andrès, Y., Le Cloirec, P. (2006). Effect of organic solvents on oxygen mass transfer in multiphase systems: application to bioreactors in environmental protection. *Biochemical Engineering Journal*, **30**, 245-252.
- Dumont, E., Delmas, H. (2003). Mass transfer enhancement of gas absorption in oil-in water systems: a review. *Chemical Engineering and Processing*, **42**, 419-438.
- Elibol, M., Mavituna, F. (1995). Use of perfluorocarbon for oxygen supply to *immobilised Streptomyces coelicolor* A3(2). *Process Biochemistry*, **31**(5), 507-512.
- Fishwick, R. P., Winterbottom, J. M., Stitt, E. H. (2003). Effect of gassing rate on solid-liquid mass transfer coefficients and particle slip velocities in stirred tank reactors. *Chemical Engineering Science*, **58**, 1087-1093.
- Garcia-Ochoa, F., Gomez, E. (2009). Bioreactor scale-up oxygen transfer rate in microbial processes: an overview. *Biotechnology Advances*, **27**, 153-176.
- Giridhar, R., Srivastava, A. K. (2000). Productivity enhancement in L-sorbose fermentation using oxygen vector. *Enzyme and Microbial Technology*, **27**, 537-541.

- Griskey, R.G. (2002). *Transport Phenomena and Unit Operations*, Wiley-Interscience, Editor.
- Hamborg, E. S., Kersten, S. R. A., Versteeg, G. F. (2010). Absorption and desorption mass transfer rates in non-reactive systems. *Chemical Engineering Journal*, **16**, 191-195.
- Hassan, R., Loubiere, K., Legrand, J., Delaplace, G. (2012) A consistent dimensional analysis of gas-liquid mass transfer in an aerated stirred tank containing purely viscous fluids with shear-thinning properties. *Chemical Engineering Journal*, **184**, 42-56.
- Ji, G., Zhou, G. (2010). Impact of ultrasonication time on elution of super heavy oil and its biomarkers from aging soils using a Triton X-100 micellar solution. *Journal of Hazardous Materials*, **179**, 281-288.
- Jia, S., Wang, M., Kahar, P., Park, Y., Okabe, M. (1997). Enhancement of yeast fermentation by addition of oxygen vectors in air-lift bioreactor. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 84 (2), 176-178.
- Jiang, J., Vane, L.M., Sikdar, S.K. (1997). Recovery of VOCs from surfactant solutions by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, **136**, 233-247.
- Jianlong, W. (2000). Enhancement of citric acid production by *Apergillus niger* using n-dodecane as an oxygen-vector. *Process Biochemistry*, **35**, 1079-1083.
- Jung, K., Hazenberg, W., Prieto, M., Witholt, B. (2001). Two-stage continuous process development for the production of medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoates). *John Wiley & Sons, inc. Biotechnology and Bioengineering*, **72**, 19-24.
- Kapic, A., Heindel, T.J. (2006). Correlating Gas-Liquid Mass Transfer in a Stirred-Tank Reactor. *ICHEME, Part A*, 239-245.
- Kraakman, N. J. R., Rocha-Rios, J., van Loosdrecht M. C. M. (2011). Review of mass transfer aspects for biological gas treatment. *Applied Microbial and Biotechnology*, **91**, 873-886.
- Li, J. L., Chen, B.H. (2002). Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by surfactants. *Chemical Engineering Science*, **57**, 2825-2835.

- Linek, V., Benes, P., Sinkule, J., Moucha, T. (1993). Non-ideal pressure step method for k_{La} measurement. *Chemical Engineering Science*, 48 (9), 1593-1599.
- Linek, V., Benes, P., Vacek, V. (1989). Dynamic pressure method for k_{La} measurement in large-scale bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 33 (11), 1406-1412.
- Linek, V., Moucha, T., Dousová, M., Sinkule, J. (1994). Measurement of k_{La} by dynamic pressure method in pilot-plant fermentor. *Biotechnology and Bioengineering*, 43(6), 477-482.
- Linek, V., Moucha, T., Sinkule, J. (1996). Gas-liquid mass transfer in vessels stirred with multiple impellers. Gas-liquid mass transfer characteristics in individual stages. *Chemical Engineering Science*, 51 (12), 3202-3212.
- Littlejohns, J. V., Daugulis, A. (2008). Response of a solid-liquid two-phase partitioning bioreactor to transient BTEX loadings. *Chemosphere*, **73**, 1453-1460.
- Luna, J. M., Rufino, R. D., Sarubo, L. A., Campos-Takaki, G. M. (2012). Characterisation, surface properties and biological activity of a biosurfactant produced from industrial waste by *candida sphaerica* UCP0995 for application in the petroleum industry. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, **102**, 202-209.
- Mahanty, B., Pakshirajan, K., Dasu, V. V. (2010). A two liquid phase partitioning bioreactor system for the biodegradation of pyrene: comparative evaluation and cost-benefit analysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **85**, 349-355.
- Mahanty, S., Mukherji, S. (2012). Surfactant aided biodegradation of NAPLs by *Burkholderia multivorans*: comparison between Triton X-100 and rhamnolipid JBR-515. *Colloids and Surface B: Biointerface*, **102**, 644-652.
- Manfredini, R., Trilli, A. (1984). Measurement of the oxygen transfer capacity of fermenters: theory and practice. *La Chimica a L'Industria*, **66 (5)**, 358-367.
- Montes, M., Veiga, M. C., Kennes, C. (2010). Two-liquid-phase mesophilic and thermophilic biotrickling filters for the biodegradation of α -pinene. *Bioresource Technology*, **101**, 9493-9499.

Muñoz, R., Chambaud, M., Bordel, S., Villaverde, S. (2008). A systematic selection of the non-aqueous phase in a bacterial two liquid phase bioreactor treating α -pinene. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **51**, 33-41.

Morão, A.M. (1997). *O efeito das propriedades do meio na transferência de oxigênio em fermentadores*. Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Biotecnologia. Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Najafpour, G.D. (2007). *Biochemical Engineering and Biotechnology*. Elsevier Ed.

Pereira, G. (2010). *Estudo da influência de propriedades físicas do líquido e de partículas sólidas na transferência de massa em colunas de bolhas*. Dissertação para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química. Universidade do Porto, Porto.

Pinho, H. (2012). *Transferência de massa gás-líquido em dispersões gás-líquido-líquido*. Dissertação de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Pinho, M.N., Prazeres, D.M. (2008). *Fundamentos de Transferência de Massa*, IST Press, Lisboa.

Poughon, L., Duchez, D., Cornet, J. F., Dussap, C.G. (2003). $k_L a$ determination: comparative study for a gas mass balance method. *Bioprocess Biosyst Eng*, **25**, 341-348.

Quijano, G., Hernandez, M., Villaverde, S., Thalasso, F., Muñoz, R. (2009). A step-forward in the characterization and potential applications of solid and liquid oxygen transfer vectors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **85**, 543-551.

Rene, E. R., Montes, M., Veiga, M. C., Kennes, C. (2011). Styrene removal from polluted air one and two-liquid phase biotrickling filter: Steady and transient-state performance and pressure drop control. *Bioresource Technology*, **102**, 6791-6800.

Rocha-Rios, J., Kraakman, N.J.R., Kleerebezem, R., Revah, S., Kreutzer, M.T., van Loosdrecht. (2012). A capillary bioreactor to increase methane transfer and oxidation through Taylor flow formation and transfer vector addition. *Chemical Engineering Journal*, **217**, 91-98.

- Rocha-Rios, J., Muñoz, R., Revah, S. (2010). Effect of silicone oil fraction and stirring rate on methane degradation in a stirred tank reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **85**, 314-319.
- Rocha-Rios, J., Quijano, G., Thalasso, F., Revah, S., Muñoz, R. (2010). Methane biodegradation in two-phase partition internal loop airlift reactor with gas recirculation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **86**, 353-360.
- Saien, J., Akbari, S. (2010). Interfacial Tension of Hydrocarbon + Different pH Aqueous phase Systems in the Presence of Triton X-100. *Industrial Engineering and Chemical Research*, **49**, 3228-3235.
- Saien, J., Asadabadi, S. (2011). Synergistic adsorption of Triton X-100 and CTAB surfactants at the toluene + Water interface. *Fluid Phase Equilibria*. **307**, 16-23.
- Sahoo, D., Smith, J. (1997). Enhanced trichloroethene desorption from long-term contaminated soil using triton X-100 and pH increases. *Environmental Science & Technology*, 31 (7), 1910-1915.
- Sardeing, R., Painmanakul, P., Hébrard, G. (2006). Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients in gas-liquid systems: a first step modeling. *Chemical Engineering Science*, **61**, 6249-6260.
- Seader, J.D., Henley, E.J., Roper, D.K. (2011) *Separations Process Principles Chemical and Biochemical Operations*, 3th edition, John Wiley & Sons, Inc.
- Silva, T. L., Reis, A., Roseiro, J. C., Hewitt, C. J. (2008). Physical effects of the addition of *n*-dodecano as on oxygen vector during steady-state *Bacillus licheniformis* thermophilic fermentation perturbed by a starvation period or a glucose pulse. *Biochemical Engineering Journal*, **42**, 208-216.
- Sobokta, M., Prokop, A., Dunn, I.J., Einsele, A. (1982). Review of methods for the measurement of oxygen transfer in microbial systems, in *Annual Reports on Fermentation Processes* (George T. Tsao, Ed.), Vol. 5, Academic Press, pp. 127-210.
- Van Groennesteijn, J.W., Lake, M.E. (1999). Elimination of alkanes from off-gases using biotrickling filters containing two liquid phases. *Environmental Progress*, 18 (3), 151-155.

Wankat, P.C. (2012). *Separation Process Engineering*. Prentice Hall, Editor.

Wyrwas, B., Crzanowski, L., Lawniczak, L., Szulc, A., Cyplik, P., Bialas, W., Ski, A.S., Holderna-Odachowska, A. (2011). Utilization of Triton X-100 and Polyethylene glycols during surfactant-mediated biodegradation of diesel fuel. *Journal of Hazardous Materials*, **197**, 97-103.

Xu, F., Yuan, Q., Zhu, Y. (2006). Improved production of lycopene and β -carotene by *Blakeslea trispora* with oxygen-vector. *Process Biochemistry*, **42**, 289-293.

Zang, G. D., Cai, W. F., Xu, C. J. (2005). A general enhancement factor model of the physical absorption of gases in multiphase systems. *Chemical Engineering Science*, **61**, 558-568.