



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Contribuição para a Modelização Dinâmica
do Processo de Decantação de Biodiesel**

Ana Sofia Ramos Brásio

DSSERTAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Coimbra
Julho de 2010



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Contribuição para a Modelização Dinâmica do Processo de Decantação de Biodiesel

Ana Sofia Ramos Brásio

DISSERTAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Orientação: Natércia Fernandes (DEQ-FCTUC)
Lino Santos (DEQ-FCTUC)
Andrey Romanenko (Ciengis, S.A.)

Coimbra
Julho de 2010

"The best way to predict the future is designing it."
(Anónimo)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus orientadores Dr.^a Natércia Fernandes e Dr. Lino Santos pela paciência, disponibilidade e todo o conhecimento e métodos de trabalho que me transmitiram.

Ao Dr. Andrey Romanenko, pela oportunidade de realizar o meu estágio na Cien-gis - Sistemas de Controlo Avançado, pelo conhecimento e por todos os meios que sempre colocou à minha disposição.

À Dr.^a Lúgia Ribeiro, pelo exemplar da sua tese, tão importante à realização do presente trabalho, disponibilizado à biblioteca do Departamento de Engenharia Química, bem como por autorizar a utilização de uma figura da sua tese de doutoramento na presente dissertação (Figura 4.3(b)).

À minha família, por todo o amor e ensinamentos que tornaram a pessoa que hoje sou.

Ao Marco, pela ajuda e presença nos bons e maus momentos.

A todos o meu Obrigado!

Resumo

O presente trabalho visa contribuir para o desenvolvimento de um modelo dinâmico capaz de traduzir o processo de separação entre o biodiesel e o glicerol nos equipamentos mais comumente usados para este fim: os decantadores gravíticos.

Após um estudo aprofundado de trabalhos prévios de modelização de decantadores gravíticos desenvolveu-se um modelo algo complexo que assenta em balanços populacionais e que contempla um conjunto constituído por um misturador seguido de um decantador. O misturador corresponde ao vaso reaccional onde o biodiesel, que vai sendo produzido por reacção química, vai ficando instantaneamente disperso em pequenas gotas por acção mecânica das pás que equipam o vaso. O modelo prevê a distribuição de gotas no misturador. Trata-se de um modelo em estado transiente constituído por um conjunto de equações integro-diferenciais e algébricas. O decantador foi abordado apenas em estado estacionário, por falta de tempo para levar o estudo mais além. O modelo que lhe corresponde é também constituído por um conjunto de equações integro-diferenciais e algébricas e prevê a evolução da altura da banda de dispersão ao longo do decantador em estado estacionário.

Fizeram-se várias implementações independentes e compararam-se os respectivos desempenhos. Os tempos de computação encontrados provaram ser bastante reduzidos relativamente aos tempos de Ribeiro (1994) quando usadas conjuntamente as linguagens de programação Octave/C++.

Este trabalho é ainda preliminar requerendo, por exemplo, uma adequada parametrização para o sistema biodiesel-glicerol-álcool. A modelação do misturador-decantador sugerido aqui não foi ainda aplicado ao processo de produção de biodiesel, demonstrando a originalidade e a inovação do presente trabalho.

A implementação do modelo do decantador não está ainda concluída, uma vez que actualmente se verificam algumas discrepâncias significativas entre o comportamento previsto pela actual implementação e os publicados previamente por outros autores. Os perfis longitudinais da fracção volumétrica e da velocidade das gotas foram semelhantes aos apresentados por Ruiz (1985). Os perfis obtidos para a altura da banda de dispersão e o volume médio de gotas apresentam ainda algumas discrepâncias relativamente ao trabalho de Ruiz (1985), apesar dos valores serem da mesma ordem de grandeza.

A implementação do modelo do misturador apresentou resultados concordantes com os apresentados por Ruiz (1985). Os testes mostraram que o modelo, na presença dos fenómenos de coalescência e quebra de gotas, prevê bem a evolução da distribuição de volumes da população de gotas. Na presença de coalescência, o

volume das gotas tende a aumentar enquanto o seu número tende a diminuir. O fenómeno de quebra conduz a uma diminuição do volume de gotas mas a um aumento do seu número. No misturador, devido à acção mecânica das pás, o principal fenómeno a ocorrer é a quebra a qual reduz o volume médio de gotas ao longo do tempo. Os resultados mostraram-se bastante próximos dos conseguidos por Ribeiro (1994) podendo concluir-se que o modelo captura bem o comportamento do misturador.

Abstract

This paper aims to contribute to the development of a dynamic model to describe the process of separation between biodiesel and glycerol with the equipment most commonly used for this purpose: the gravitational settlers.

After a thorough review of previous works in modeling gravitational settlers, a complex model has been developed based on population balances, that considers a mixer followed by a decanter. The mixer corresponds to the reaction vessel where the biodiesel, which is being produced by chemical reaction, instantaneously gets dispersed into small droplets by mechanical means. The model predicts the distribution of drops in the mixer. This is a transient state model consisting of a set of integro-differential and algebraic equations. The decanter was addressed only in steady-state, for lack of time to take the study further. The corresponding model is also composed of a set of integro-differential and algebraic equations and predicts the evolution of the height of the band dispersion along the steady-state settler.

Different implementations of the model were made and their performances compared. Using a simulation framework based on Octave/C++, the computation times encountered proved to be small relative to the time of Ribeiro (1994).

This is still a preliminary work, requiring, for example, an appropriate model for the system biodiesel–glycerol–alcohol. The modeling of the mixer-settler suggested here has not yet been applied to the process of biodiesel production, showing the originality and innovation of the present work.

The implementation of the decanter model is not yet complete, since there are currently some significant discrepancies between the behavior provided by the current implementation and those published previously by other authors. The longitudinal profiles of the volume fraction and of the velocity of the droplets were similar to those presented by Ruiz (1985). The profiles obtained for the height of the dispersion band and the average volume of drops still present some discrepancies relatively to the work of Ruiz (1985), although the values are of the same magnitude.

The results predicted by the mixer model present a good degree of agreement with those presented by Ruiz (1985). The tests showed that the model, in the presence of coalescence and breakage phenomena between drops, predicts well the evolution of the volume distribution of the population of drops. In presence of coalescence, the volume of the droplets tend to increase while their number tend to decrease. The phenomena of breakage leads to a decrease in the volume drops, and to an increase of their number. In the mixer, due to the mechanical action of the blades, the main phenomena occurring is the breakage, which reduces the volume average drop over

time. The results were very close to those obtained by Ribeiro (1994), and it can be concluded that the model captures well the behavior of the mixer.

Conteúdo

Resumo	ix
Abstract	xi
Conteúdo	xii
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Figuras	xvi
Lista de Algoritmos	xvii
Nomenclatura	xix
1. Introdução	1
1.1. Sinopse	1
1.2. Enquadramento	1
1.3. Motivação	3
1.4. Revisão de conceitos	3
1.4.1. Sistemas de fase dispersa	4
1.4.2. Misturadores-decantadores	6
1.4.3. Balanços de população	6
2. Estado da arte	15
2.1. Modelos simples	15
2.2. Modelos de maior complexidade	16
3. Simulador do misturador-decantador	21
3.1. Descrição do sistema	21
3.2. Modelo matemático	22
3.2.1. Misturador	22
3.2.2. Decantador	25
3.2.3. Funções de interação	31
3.3. Algoritmo	31
3.3.1. Discretização do modelo	31
3.3.2. Implementação	33
3.3.3. Software utilizado	39

4. Resultados e discussão	41
4.1. Misturador	41
4.1.1. Convergência	42
4.1.2. Conservação de massa	44
4.1.3. Tensão interfacial	46
4.1.4. Domínio da propriedade volume de gota	46
4.1.5. Tempo de residência	48
4.1.6. Potência de agitação	49
4.1.7. Número de classes de volumes	50
4.1.8. Quebra pura	51
4.2. Decantador	51
4.2.1. Solução numérica	52
4.2.2. Altura da banda de dispersão e volumes médios de gotas	54
4.2.3. Conservação de massa	55
4.2.4. Caudal de fase dispersa	56
4.2.5. Fração volumétrica da fase dispersa	56
4.2.6. Coalescência pura	56
5. Conclusões e trabalho futuro	61
5.1. Contribuições	61
5.2. Trabalho futuro	62
Bibliografia	71
A. Discretização dos modelos	75
A.1. Misturador	75
A.2. Decantador	77
B. Potência de agitação	79
C. Funções de interacção	81
D. Conceitos matemáticos	89
D.1. Regra de Leibniz	89
D.2. Teorema da divergência ou teorema de Gauss	89
D.3. Teorema do valor médio ou teorema de Cauchy	89

Lista de Tabelas

2.1. Resumo dos modelos existentes na literatura relativamente à hidrodinâmica e transferência de massa no misturador e decantador.	17
4.1. Parâmetros usados na simulação do misturador (Ribeiro, 1994).	41
4.2. Parâmetros usados na simulação do decantador (Ruiz, 1985)*.	53
4.3. Resultados obtidos para diferentes grelhas de volumes de gota para $\theta = 60$ s e $\epsilon_m = 0.05$ W.kg ⁻¹ (Caso A).	60

Lista de Figuras

1.1. Fenómeno de coalescência: entre duas gotas (à esquerda) e entre uma gota e a interface de uma camada (à direita).	5
1.2. Misturador–decantador com controlo de operação. Adaptado de Wallas (1990).	7
2.1. Esquema da modelização para cada uma das fases do decantador. Adaptado de Wilkinson e Ingham (1983).	16
2.2. Esquema da modelização para cada uma das fases do decantador. Adaptado de Moreno <i>et al.</i> (2009).	16
3.1. Sistema misturador-decantador.	21
3.2. Coalescência das gotas v_i e v_{i^*} seguida da distribuição da gota resultante v_{i,i^*} pelas classes vizinhas v_{j-1} e v_j	38
4.1. Função de distribuição da densidade de gotas da alimentação do misturador segundo Ribeiro (1994).	42
4.2. Função de densidade volumétrica de gotas (Caso A).	43
4.3. Função de distribuição da densidade volumétrica de gotas aos 83, 166 e 1200 s.	45
4.4. Fracção volumétrica da fase dispersa (Caso A).	46
4.5. Variação das gotas devido ao fenómeno de coalescência (Caso A).	47
4.6. Função de distribuição da densidade volumétrica de gotas para diferentes domínios (Caso A). Repare-se na diferença das escalas dos eixos verticais.	48
4.7. Função de distribuição da densidade volumétrica de gotas em $t=1200$ s para os tempos de residência 60, 120 e 300 s (Caso A).	48
4.8. Função de distribuição da densidade volumétrica de gotas em $t=1200$ s para as potências de agitação de 0.05, 0.15 e $0.25 W.kg^{-1}$ (Caso A).	49
4.9. Taxas de quebra e coalescência (Caso A). O gráfico (a) foi construído a partir dos dados reportados em Ribeiro (1994).	50
4.10. Comportamento do misturador para a existência de quebra pura (Caso A).	52
4.11. Caudal numérico de gotas da alimentação do decantador segundo Ruiz (1985).	53
4.12. Caudal numérico de gotas ao longo do decantador.	54

4.13. Altura da banda de dispersão e volumes médios das gotas ao longo do comprimento do decantador.	55
4.14. Caudal de gotas devido a cada fenómeno ao longo do decantador. . .	56
4.15. Caudal volúmico e velocidade da fase dispersa que atravessa a banda de dispersão.	57
4.16. Variação da fracção volumétrica da fase dispersa no interior da banda de dispersão.	57
4.17. Influência da coalescência entre gotas pura na altura da banda de dispersão e nos volumes médios das gotas ao longo do decantador. . . .	58
4.18. Influência da coalescência entre gotas e interface activa pura na altura da banda de dispersão e nos volumes médios das gotas ao longo do decantador.	58
A.1. Função de densidade numérica.	76
C.1. Frequência de quebra $g(v)$ para $C_1 = 0.48 \times 10^{-2}$, $C_2 = 0.80 \times 10^{-1}$, $\sigma = 0.032 \text{ J.m}^{-2}$, $\epsilon_m = 0.10 \text{ W.kg}^{-1}$ e $\rho = 860 \text{ kg.m}^{-3}$ (valores usados para a representação gráfica de Ribeiro (1994, página 3.11)).	82
C.2. Distribuição de gotas $\beta(v, v')$	83
C.3. Distribuição de gotas $\beta(v)$ para a gota-mãe $v' = 0.1 \text{ cm}^3$	84
C.4. Frequência de colisão de gotas $h(v, v')$ para $C_3 = 0.165 \times 10^{-2}$ e $\epsilon_m = 0.15 \text{ W.kg}^{-1}$	85
C.5. Eficiência de coalescência de gotas $\lambda_m(v, v')$ para $C_4 = 0.474 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$, $\epsilon_m = 0.15 \text{ W.kg}^{-1}$, $\mu_c = 0.001 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $\rho_c = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ e $\sigma = 0.032 \text{ J.m}^{-2}$	86
C.6. Frequência de coalescência de gotas $a_{gg}(v, v')$ para $a_0 = 0.0040 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$	87
C.7. Elemento de volume δx com projecção da interface activa.	88

Lista de Algoritmos

3.1. Definição da grelha geométrica.	35
3.2. Correção da função de distribuição dos volumes das gotas-filhas resultantes da quebra $\beta(v, v')$	36
3.3. Definição do termo de nascimento por coalescência, $e3$	38
3.4. Definição e correção da alimentação $f_{entra}(v)$ utilizando a distribuição normal.	39
3.5. Determinação do índice da classe onde a gota v_{i,i^*} se encontra.	39

Nomenclatura

Símbolo	Designação	Unidades
$a(v, v')$	Frequência modificada de coalescência gota-gota no misturador	$m^3.s^{-1}$
$\bar{a}(v, v')$	Frequência de coalescência gota-gota no misturador	s^{-1}
A_0	Área da entrada da dispersão no decantador	m^2
a_0	Constante usada na definição de frequência de coalescência gota-gota no misturador	$m^2.s^{-1}$
$A_P(x)$	Área média projectada de gotas na interface activa	m^2
$a_{gg}(v, v')$	Frequência de coalescência gota-gota no decantador	s^{-1}
$a_{gi}(v fase\ leve, x)$	Frequência modificada de coalescência gota-interface activa (ou fase leve) na posição x do decantador	$s^{-1}.m^{-1}$
$B(v, t)$	Termo de nascimento de gotas de volume v e no tempo t no misturador	$m^{-3}.m^{-3}.s^{-1}$
$B(v, x)$	Termo de nascimento de gotas de volume v e posição x no decantador	$m^{-3}.m^{-3}.s^{-1}$
$B_{coal, gg}(v, x)$	Termo de nascimento de gotas de volume v e posição x por coalescência gota-gota no decantador	$m^{-3}.m^{-3}.s^{-1}$
c	Constante usada para cálculo da velocidade longitudinal de gotas	m^{-1}
$D(v, t)$	Termo de morte de gotas de volume v e no tempo t no misturador	$m^{-3}.m^{-3}.s^{-1}$
$D(v, x)$	Termo de morte de gotas de volume v e posição x no decantador	$m^{-3}.m^{-3}.s^{-1}$
$D_{coal, gg}(v, x)$	Termo de morte de gotas de volume v e posição x por coalescência gota-gota no decantador	$m^{-3}.m^{-3}.s^{-1}$
$D_{coal, gi}(v, x)$	Termo de morte de gotas de volume v e posição x por coalescência gota-gota no decantador	$m^{-3}.m^{-3}.s^{-1}$
$\tilde{f}(\zeta)$	Função de distribuição de densidade de probabilidade	apropriadas
$f(\zeta)$	Função de distribuição de densidade numérica	apropriadas
$f(v, t)$	Função de distribuição de densidade numérica da gota de volume v no tempo t	$m^{-3}.m^{-3}$
$f(v, x)$	Função de distribuição de densidade numérica da gota de volume v na posição x	$m^{-3}.m^{-3}$
$f_1(v v', t)$	Número médio de pares distintos de gotas de volume v e v' no tempo t no misturador	$m^{-6}.m^{-6}$
$f_1(v v', x)$	Número médio de pares distintos de gotas de volume v e v' na posição x do decantador	$m^{-6}.m^{-3}$
$f_2(v fase\ leve, x)$	Número médio de pares distintos de gotas de volume v e a fase leve na posição x do decantador	m^{-3}
F_η	Momento de ordem η da função $f(\eta)$	apropriadas
$g(v)$	Frequência de quebra de gotas de volume v no misturador	s^{-1}

Símbolo	Designação	Unidades
$h(v, v')$	Frequência modificada de colisão das gotas de volume v e v' no misturador	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\bar{h}(v, v')$	Frequência de colisão das gotas de volume v e v' no misturador	s^{-1}
$H(x)$	Altura da banda de dispersão do decantador na posição x	m
L_M	Comprimento da banda de dispersão até ao qual existe variação de fracção volumétrica de fase dispersa	m
$N(v)$	Densidade numérica de gotas de volume v	m^{-3}
$N(x)$	Densidade numérica de gotas na posição x do decantador	m^{-3}
N_T	Número total de entidades no volume de controlo	1
N_c	Número de classes de volumes	1
$P(a < \zeta < b)$	Probabilidade de encontrar ζ no intervalo [a,b]	1
Q	Caudal volumétrico de dispersão	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Q_d	Caudal volumétrico da fase dispersa	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
t	Coordenada temporal	s
$U(x)$	Velocidade longitudinal das gotas na posição x	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
U_0	Velocidade longitudinal inicial das gotas	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$U_{D,0}$	Velocidade inicial da dispersão	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$v, v', v'', v - v'$	Volume de gota	m^3
V	Volume da dispersão	m^3
x_V	Fracção volumétrica da fase dispersa	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$
$x_{V,M}$	Fracção volumétrica máxima da fase dispersa atingida na banda de dispersão	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$
$x_{V,0}$	Fracção volumétrica inicial da fase dispersa	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$
x, y, z	Coordenadas espaciais ordinárias	m
w	Largura do decantador	m
$z(v, x)$	Função de distribuição numérica de gotas de volume v por unidade de tempo	$\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$Z(v, x)$	Caudal numérico de gotas de volume v na posição x	s^{-1}
α	Fracção de distribuição das gotas nascidas por coalescência pelas classes vizinhas	1
$\beta(v v')$	Função de distribuição de gotas-filhas de volume v devido à quebra da gota-mãe de volume v'	m^{-3}
$\eta^*(x)$	Fracção superficial de fase dispersa na interface activa	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$
δ	Número de vezes que pares de gotas de volume v e v' se repetem no intervalo de integração considerado	1
δx	Comprimento do elemento de volume do decantador	m
ϵ_m	Potência de agitação	$\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$
η	Ordem do momento $F(\eta)$	1
$\lambda^*(v, \text{fase leve}, x)$	Frequência de colisão gota-interface activa no decantador	s^{-1}
λ_0^*	Constante usada para cálculo da frequência de colisão gota-interface activa	s^{-1}
$\lambda_m(v, v')$	Eficiência de coalescência entre as gotas de volume v e v' no misturador	1
$\nu(v)$	Número médio de gotas formadas pela quebra de uma única gota de volume v	1
σ	Tensão interfacial da mistura no misturador	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
σ_c	Tensão superficial da fase contínua no decantador	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
σ_d	Tensão superficial da fase dispersa no decantador	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$

Símbolo	Designação	Unidades
μ_c	Viscosidade da fase contínua no decantador	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
μ_d	Viscosidade da fase dispersa no decantador	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
ρ_c	Massa volúmica da fase contínua	kg.m^{-3}
ρ_d	Massa volúmica da fase dispersa	kg.m^{-3}
θ	Tempo de residência	s
ζ	Propriedades internas e externas da entidade	apropriadas
$\psi(v faseleve, x)$	Eficiência modificada de coalescência da gota de volume v com a fase leve na posição x	m^{-3}
$\bar{\psi}(v faseleve, x)$	Eficiência de coalescência da gota de volume v com a fase leve na posição x	1

1. Introdução

Neste capítulo enquadra-se e justifica-se o objectivo desta tese e descreve-se a forma como está organizada. Finalmente, faz-se uma revisão dos conceitos necessários à compreensão do estudo elaborado no presente trabalho.

1.1. Sinopse

O presente trabalho está organizado em cinco capítulos aos quais se anexam apêndices com informação complementar.

No primeiro capítulo enquadra-se a existência do trabalho realizado e desenvolvem-se conceitos fundamentais para a sua compreensão que, devido à especificidade, não são usados comumente em Engenharia.

O segundo capítulo consiste numa revisão da bibliografia relativa à modelização matemática sobre o sistema misturador-decantador.

O terceiro capítulo, depois da descrição pormenorizada do sistema, mostra toda a modelização desenvolvida assim como os detalhes mais importantes da implementação.

O quarto capítulo mostra e justifica os resultados conseguidos através do modelo desenvolvido para o misturador e decantador.

Por fim, o quinto capítulo encerra com as principais conclusões e avança com sugestões para trabalho futuro.

1.2. Enquadramento

O custo crescente dos combustíveis fósseis, a maior preocupação ambiental e a possibilidade recente da utilização de terrenos para produção de culturas para uso não alimentar originou uma maior utilização de combustíveis de origem natural no sector dos transportes. Devido à sua grande biodegradabilidade, renovação e contribuição para a diminuição de emissões de gases de efeito estufa, o biodiesel tem ganho uma grande importância e significado como combustível alternativo. Daí que entidades, como a União Europeia, tenham desenvolvido variadas acções de modo a que o biodiesel seja usado como um combustível comum (Almeida, 2009).

O biodiesel consiste numa mistura de ésteres de ácidos gordos de cadeia longa e é produzido a partir de fontes renováveis de lípidos como é o caso do óleo vegetal

virgem (de palma, soja, etc.) e do óleo resultante da fritura de alimentos (Srivastava e Prasad, 2000).

O processo de produção de biodiesel assenta em 3 grandes etapas: transformação química do óleo em biodiesel, separação do biodiesel e glicerol e purificação individual do biodiesel, glicerol e álcool ainda presente (Gerpen, 2005). Na primeira destas etapas, o óleo é modificado através de uma reacção de transesterificação. O rendimento do processo é bastante limitado por esta fase sendo a temperatura, o tipo e quantidade de catalizador, o grau de mistura e o tipo de álcool usados os factores que mais a influenciam (Srivastava e Prasad, 2000). A mistura resultante da reacção é então encaminhada a uma unidade de separação onde é realizada uma primeira remoção de glicerol e álcool do biodiesel produzido. Estas duas primeiras fases são de extrema importância para a definição da qualidade do biodiesel e dos custos do processo (Srivastava e Prasad, 2000; Gerpen, 2005).

Devido à diferença de densidades entre os componentes da mistura resultante da reacção, os equipamentos mais usados como primeira forma de separação são os sedimentadores, podendo funcionar segundo o princípio gravitacional, em que a força da gravidade faz deslocar a fase mais pesada no sentido descendente, ou o princípio centrípeto, em que o próprio sedimentador produz uma força que leva à separação da fase pesada (Coulson e Richardson, 2002).

As quatro maiores fornecedoras de tecnologias de produção de biodiesel: Westfalia, Desmet-Ballestra, Lurgi e Crown Iron, utilizam nos seus processos como primeira forma de separação duas diferentes tecnologias de separação: o decantador gravitacional ou a centrífuga.

A sedimentação gravitacional, através do uso do decantador gravitacional longo, foi a primeira operação a ser utilizada como primeira fase de separação e é ainda utilizada pelas fornecedoras Crown Iron, Desmet-Ballestra e Lurgi. Já a sedimentação centrífuga começou a ser introduzida pela fornecedora Westfalia como forma de aumentar a eficiência da separação (Westfalia, 2010).

As centrífugas, apesar da sua elevada eficiência de separação e reduzidos tempos de residência, implicam elevados custos de aquisição e manutenção e são altamente dispendiosos do ponto de vista da energia requerida para o seu funcionamento. Os decantadores gravíticos, pelo contrário, têm custos de aquisição e manutenção bastante reduzidos e não necessitam de qualquer energia no seu funcionamento (Coulson e Richardson, 2002).

Ao realizar a comparação entre o reactor-decantador do processo de produção de biodiesel e o misturador-decantador largamente referido em estudos prévios (embora sempre aplicado a outras indústrias que não a do biodiesel) constatou-se a existência de muitas semelhanças. Surgiu assim a ideia de modelizar o conjunto e não apenas o equipamento decantador como inicialmente se tinha pensado. Além disso, o modelo do próprio decantador iria exigir sempre uma definição à priori da distribuição da população de gotas da alimentação (obviamente dependente das características do equipamento anterior).

O presente trabalho propõe o desenvolvimento de uma base para o estudo do comportamento do sistema líquido-líquido biodiesel-glicerol-álcool no interior de sedimentadores gravíticos.

1.3. Motivação

O trabalho foi realizado no âmbito da actividade que a empresa Ciengis – Sistemas de Controlo Avançado tem desenvolvido no contexto do projecto “QREN APCFAME – Controlo avançado de produção de biodiesel a partir de óleos usados” em consórcio com a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

O projecto QREN APCFAME pretende precisamente desenvolver meios para a optimização económica das unidades de produção de biodiesel. Para isso, recorre-se ao desenvolvimento de modelos matemáticos mecanísticos das várias unidades e à utilização destes como parte integrante de um sistema de controlo preditivo não-linear e de optimização.

O estudo da fase de separação foi iniciado no trabalho de Marques (2010) que recorreu à teoria do equilíbrio de fases para prever o estado estacionário do processo de separação da fase de biodiesel da fase de glicerina por decantação em várias condições iniciais.

Este trabalho pretende dar continuidade àquele estudo proporcionando a sua aplicabilidade a processos de decantação em regimes transitórios. Sublinha-se que uma vez implementada a ferramenta, esta será útil em processos descontínuos, onde o objectivo é minimizar o tempo de um batch, bem como em decantadores contínuos, para ajustar em tempo real as condições operatórias face a perturbações na entrada.

No processo de produção de biodiesel, a fase de separação dos produtos glicerina e biodiesel resultantes da reacção de transesterificação é uma fase crítica uma vez que influencia a qualidade do produto assim como os custos da fase posterior do processo, nomeadamente em termos de quantidades de utilidades usadas.

O presente trabalho visa portanto reunir o conhecimento necessário para corrigir esta lacuna e justificar a possibilidade de utilização do decantador gravitacional como forma de manter a qualidade do produto e diminuir os custos associados ao processo.

1.4. Revisão de conceitos

Seguidamente faz-se uma revisão sobre os conceitos necessários para a compreensão do estudo realizado no presente trabalho, nomeadamente acerca de sistemas líquido-líquido imiscíveis, balanços de população e modelização dos equipamentos misturador e decantador. A revisão é breve tendo-se procurado fornecer uma visão geral sobre os principais tópicos desenvolvidos ao longo da dissertação.

1.4.1. Sistemas de fase dispersa

O termo *sistema de fase dispersa* é habitualmente usado para designar um sistema formado por duas fases insolúveis entre si (Paul *et al.*, 2003).

As duas fases imiscíveis, quando juntas, designam-se por *dispersão* e são denominadas individualmente por *fase dispersa* e *fase contínua*. A fase contínua consiste numa fase líquida (aquosa normalmente) e funciona comumente como meio de transporte da fase dispersa. A fase dispersa pode ser sólida ou líquida e quando líquida é denominada também por fase das gotas. Esta fase apresenta normalmente uma menor fracção volumétrica do que a fase contínua e consiste numa substância ou solução orgânica (Paul *et al.*, 2003).

Os sistemas de fase dispersa desempenham um papel importante nas indústrias químicas, petrolíferas e farmacêuticas, nomeadamente naquelas cujos processos envolvam operações unitárias tais como a separação sólido-líquido, a separação líquido-líquido, a cristalização e a granulometria. Aqui, a distribuição dos tamanhos das partículas envolventes é requerida para o projecto de subsequentes unidades processuais e para a verificação dos parâmetros de qualidade (Gerstlauer *et al.*, 2006).

Por exemplo, em processos de polimerização, o controlo do tamanho médio e da distribuição dos tamanhos dos polímeros formados é fundamental para a definição de características dos materiais produzidos, como é o caso do poliestireno extensível (Kiparissides, 2006; Uliana, 2007; Rawatlal, 2009).

Já na indústria petrolífera, é realizada a dessalinização do petróleo bruto através de uma extracção líquido-líquido, de modo a prevenir a corrosão, obstrução e diminuição da eficiência dos equipamentos subsequentes, que depende da eficiência da coalescência entre as gotas da salmoura formada (Paul *et al.*, 2003). Também na remoção do petróleo bruto de areias estão implícitos sistemas de fase dispersa (Friesen *et al.*, 2003; Friesen e Dabros, 2004).

Ainda em outras operações unitárias como a precipitação, os sistemas de fase dispersa são imensamente relevantes (Samaras, 2006; Bas *et al.*, 2009; Niemann e Sundmacher, 2010).

Quebra e coalescência

A agitação nos sistemas líquido-líquido imiscíveis desempenha um papel de extrema importância. A magnitude, a intensidade e a direcção da agitação controlam os fenómenos que ocorrem em sistemas de líquidos imiscíveis, como é o caso da quebra e da coalescência de gotas, pois afectam de forma significativa a distribuição dos tamanhos das gotas, a uniformidade e a cinética da dispersão no vaso (Paul *et al.*, 2003).

A intensa agitação num vaso, por exemplo, conduz a regimes turbulentos que levam a atribuir maior importância a fenómenos de quebra de gotas em detrimento da coalescência de gotas (Paul *et al.*, 2003).

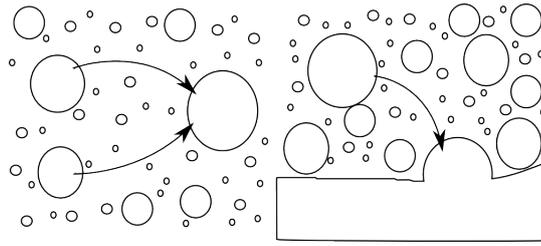


Figura 1.1.: Fenómeno de coalescência: entre duas gotas (à esquerda) e entre uma gota e a interface de uma camada (à direita).

No caso de um decantador, o fenômeno de coalescência torna-se favorecido podendo ser desprezada a quebra de gotas devido à ausência de qualquer dispositivo de mistura e à baixa turbulência (Pinto, 2004; Gomes, 2005).

A deformação de uma dada gota pode ser causada por forças mecânicas induzidas pelos componentes presentes nas vizinhanças, como as pás de um agitador. Perante esta força de deformação, a gota oferece resistência através da sua tensão de superfície e das forças viscosas internas. O fenômeno de **quebra** acontece quando as forças externas excedem as forças de resistência oferecidas pela gota (Paul *et al.*, 2003).

As colisões sofridas no impacto de uma gota podem provocar diferentes tipos de deformações. Se uma gota colidir com as paredes, pás dos misturadores ou chicanas verifica-se a produção de um efeito de deformação lenticular, as colisões em campos de forças uniformes provocam deformações em forma de cigarro e, finalmente, as colisões que ocorrem em regimes turbulentos provocam deformações com formas irregulares (Paul *et al.*, 2003).

Estas forças que provocam a deformação de uma gota são comumente designadas por forças de corte (*shear forces*). A presença deste tipo de forças não significa necessariamente a quebra de uma gota. Para ocorrer a quebra da gota é necessário que esta tenha atingido a chamada deformação crítica (Paul *et al.*, 2003).

A **coalescência** consiste na combinação de duas ou mais gotas ou na combinação de uma gota com a interface de uma camada já formada (Figura 1.1). O processo de coalescência é composto por dois passos distintos: colisão seguida de drenagem.

O passo de drenagem entre gotas depende da magnitude e duração da força que actua sobre ambas as gotas. Estes dois factores influenciam a espessura da interface existente entre ambas. Só após se ter atingido a espessura crítica é que ocorrerá a drenagem. No caso da drenagem entre uma gota e uma camada formada por sedimentação, a força que actua é gravítica sendo a eficiência da coalescência, neste caso, dependente da tensão interfacial e da viscosidade das fases. É óbvio então que

o facto de existir colisão não significa necessariamente a existência de coalescência. A taxa de coalescência surge como resultado da combinação entre a taxa de colisão e a eficiência de coalescência (Paul *et al.*, 2003).

1.4.2. Misturadores-decantadores

Os equipamentos usados normalmente na extracção e dissolução são capazes de realizar o contacto íntimo entre duas fases por forma a favorecer a transferência de soluto e a efectuar então a completa separação. Entre colunas de vários tipos, existem os misturadores-decantadores capazes de realizar estas tarefas com elevadas eficiências, suportar diferentes razões de solvente e permitir elevadas capacidades. Além disso, o conjunto misturador-decantador é bastante flexível, fácil de submeter a scale-up e, ainda, capaz de suportar líquidos de elevadas viscosidades (Walas, 1990; Vancas, 2003).

Apesar de, na literatura, o misturador-decantador estar intimamente associado a processos de extracção (Sklokin *et al.*, 1991; Vancas, 2003; Pinto, 2004; Gomes, 2005), na verdade, o conjunto é utilizado em diversas aplicações de misturas líquido-líquido, como no caso da produção de biodiesel. O conjunto misturador-decantador está presente numa vasta gama de processos industriais de misturas líquido-líquido e, como tal, tem merecido a atenção de alguns estudos (Sklokin *et al.*, 1991; Vancas, 2003; Pinto, 2004; Gomes, 2005). É um sistema também presente na indústria de biodiesel. Contudo, não são ainda conhecidos até ao momento quaisquer estudos desta natureza para aplicação nesta indústria.

O conceito de misturador-decantador é original e bastante simples permitindo a mistura de duas ou mais fases ao longo de um vaso e posterior separação das mesmas num outro vaso disposto em série (Figura 1.2). Duas alimentações são normalmente colocadas no vaso de mistura donde é retirada uma corrente para o segundo vaso com duas secções. Na primeira secção é separada a fase leve da fase pesada por sedimentação gravítica, sendo então a fase leve descarregada para a segunda secção. A primeira secção é bastante mais comprida de modo a facilitar a separação através do aumento do tempo de residência. Entretanto, a fase pesada é removida sob a acção de um controlador do nível da interface enquanto que a fase leve é removida sob um controlador do nível da segunda secção (Walas, 1990).

Este conjunto pode também ser disposto de várias maneiras (fluxo em série ou contra-corrente, vertical ou horizontal, etc.) de forma a garantir o grau de separação desejado.

1.4.3. Balanços de população

Como referido atrás (ver Secção 1.4.1 na página 4), os sistemas caracterizados pela existência de uma fase dispersa imiscível têm um papel fundamental num vasto número de processos industriais. A necessidade de melhorar a qualidade dos produtos

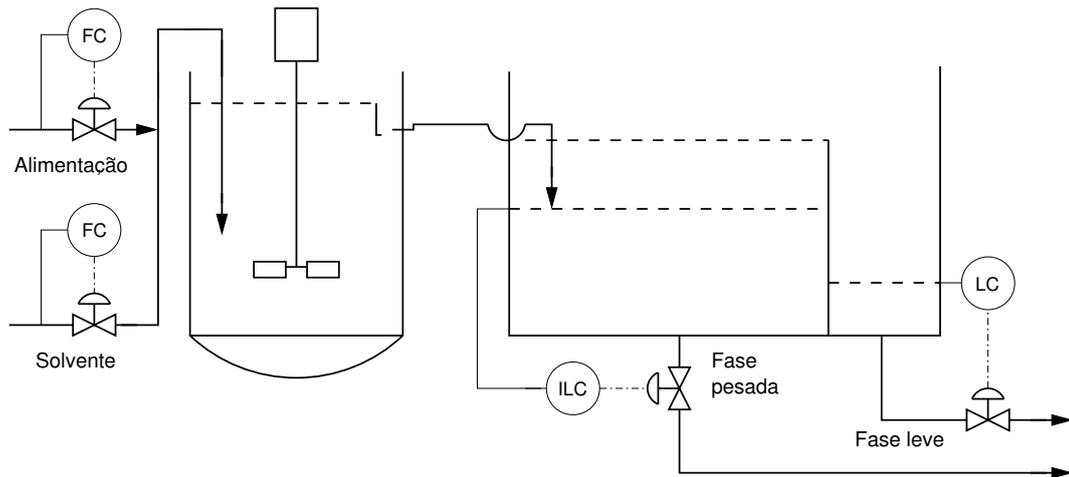


Figura 1.2.: Misturador-decantador com controle de operação. Adaptado de Walas (1990).

resultantes destes processos industriais e de minimizar os seus custos de produção requer uma melhor compreensão e otimização da distribuição dos tamanhos de partículas (Gerstlauer *et al.*, 2006).

Com este objectivo foi realizada a modelização dos processos enumerados através de balanços de população definidos por equações diferenciais integro-parciais. Desde a década de 60, estes modelos vêm a ser desenvolvidos (Hulburt e Katz, 1964). Desde então publicaram-se alguns trabalhos relacionados com a solução de balanços de população em aspectos como a identificação paramétrica e a aplicação dos modelos a uma vasta variedade de processos (Kumar e Ramkrishna, 1996; Ramkrishna, 2000; Gerstlauer *et al.*, 2006).

Definição da função de distribuição da densidade numérica $f(\zeta)$

Para a derivação do balanço de população é fundamental entender o conceito de *função de distribuição da densidade numérica*.

É um conceito matemático referente a probabilidade e estatística. A partir de um vector de variáveis aleatórias e contínuas ζ de uma população de entidades pode ser definida a função de distribuição da densidade de probabilidade $\tilde{f}(\zeta)$ de tal modo que

$$P(a \leq \zeta \leq b) = \int_a^b \tilde{f}(\zeta) d\zeta, \quad (1.1)$$

onde $\tilde{f}(\zeta) \geq 0$ para todos os valores de ζ . Para as variáveis ζ , $P(a \leq \zeta \leq b)$ representa a probabilidade de ζ tomar um valor no intervalo $[a,b]$ (Weisstein, 2010). Deste modo, a função de distribuição da densidade de probabilidade $f(\zeta)$ é dada nas unidades

$$\frac{\text{número de entidades no intervalo } [a,b]}{\text{número total de entidades} \cdot \text{variação das propriedades } \zeta \text{ no intervalo } [a,b]}$$

Para os problemas definidos por equações resultantes de balanços de população

recorre-se, frequentemente, não uma densidade de probabilidade mas sim uma densidade numérica $f(\zeta)$ conseguida facilmente através da multiplicação da função de distribuição da densidade de probabilidade pelo número total de entidades, N_T ,

$$f(\zeta) = \tilde{f}(\zeta)N_T. \quad (1.2)$$

Ainda na continuidade desta definição, ζ pode representar um vector de diferentes coordenadas, sendo conveniente fazer distinção entre *coordenadas externas*, que denotam a posição x , y e z da entidade tendo em conta o seu centro de massa, e as chamadas *coordenadas internas*, representando as diferentes características associadas à entidade (por exemplo volume, massa, tempo de vida, etc.).

Outras propriedades dependentes de $f(\zeta)$

Considerando a função de distribuição da densidade numérica $f(\zeta)$, qualquer variável relacionada $F(\zeta)$ que defina as entidades nesse mesmo intervalo pode ser obtida através da definição de momento

$$F_\eta(\zeta) = \int_\zeta^{\zeta+d\zeta} \zeta^\eta f(\zeta) d\zeta, \quad (1.3)$$

onde η é a ordem do momento que caracteriza a propriedade $F(\zeta)$ (Kumar e Ramkrishna, 1996; Ramkrishna, 2000).

Considere o seguinte exemplo:

- não pretendendo uma distribuição espacial das entidades, isto é, pretende-se apenas os valores médios das propriedades no volume total V ,
- e considerando a coordenada espacial interna o volume v das entidades (o que, devido à não existência de variações da massa volúmica é equivalente a considerar a massa como coordenada espacial interna),

para $\eta = 0$ é definida a densidade numérica de gotas, $N(v)$, que corresponde ao número de gotas existentes no intervalo de tamanhos v a $v + dv$ por unidade de volume de dispersão (Kumar e Ramkrishna, 1996; Ramkrishna, 2000)

$$F_0(\zeta) = N(v) = \int_v^{v+dv} f(v) dv. \quad (1.4)$$

Já para $\eta = 1$ obtém-se o volume de gotas existentes no intervalo de volumes de v a $v + dv$ por unidade de volume de dispersão, $x_V(v)$, ou seja, a fracção volumétrica do intervalo de volumes v :

$$F_1(\zeta) = x_V(v) = \int_v^{v+dv} v f(v) dv. \quad (1.5)$$

Para a obtenção de qualquer propriedade F_η referente à população total, basta utilizar a respectiva equação integrada agora em todo o domínio da variável volume.

Por exemplo, para a obtenção da fracção volumétrica total da dispersão é possível definir x_V como (Ramkrishna, 2000)

$$F_{1,tot} = x_V = \int_0^{\infty} v f(v) dv. \quad (1.6)$$

Derivação matemática

Os trabalhos de Hulburt e Katz (1964), Himmelblau e Bischoff (1968), Randolph e Larson (1988), Kumar e Ramkrishna (1996) e Ramkrishna (2000) desenvolvem o balanço de população geral. Com base nestes trabalhos deriva-se, de seguida, o balanço populacional geral.

Considere-se uma distribuição de entidades contáveis, $f(x, y, z, \zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_m, t)$ onde x , y e z representam as coordenadas espaciais ordinárias, t é o tempo e ζ_i representa as propriedades internas da entidade. Por exemplo, as entidades podem representar partículas de polímero, gotas de líquido ou cristais, e ζ_i pode representar massa, volume, diâmetro ou idade destas entidades. Em termos físicos,

$$f \times \Delta x \times \Delta y \times \Delta z \times \Delta \zeta_1 \times \dots \times \Delta \zeta_m$$

é o número de entidades num elemento geométrico de volume $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ com valores das propriedades ζ_i nos intervalos $\Delta \zeta_i$, ou seja, entre ζ_i a $\zeta_i + d\zeta_i$.

Desde que todas as entidades estejam na mesma região e tenham o mesmo valor de propriedade é possível dizer que

$$\int_{\zeta_m} \int_{\dots} \int_{\zeta_1} \int_z \int_y \int_x f(x, y, z, \zeta_1, \dots, \zeta_m, t) dx dy dz d\zeta_1 \dots d\zeta_m = N_T. \quad (1.7)$$

O termo de geração de gotas será definido através das funções de nascimento, B e morte, D , sendo estas dadas pelas unidades

$$B = \frac{\text{número de entidades que nascem}}{(\text{unidade de tempo})(\text{unidade geométrica de volume})(\text{unidade da variação da propriedade})},$$

$$D = \frac{\text{número de entidades que morrem}}{(\text{unidade de tempo})(\text{unidade geométrica de volume})(\text{unidade da variação da propriedade})}.$$

Nesta formulação existem $3 + m$ variáveis independentes (além da variável tempo t) envolvidas que podem ser entendidas como $3 + m$ espaços dimensionais. Para um pequeno elemento de volume arbitrário na região R o balanço é dado por

$$\text{Acumulação} = \text{Net generation},$$

isto é,

$$\frac{d}{dt} \int_R f dR = \int_R (B - D) dR \quad (1.8)$$

onde

$$\int_R = \int_x \int_y \int_z \int_{\zeta_1} \dots \int_{\zeta_m} \text{ e } dR = dx dy dz d\zeta_1 \dots d\zeta_m.$$

O termo do lado esquerdo da Equação (1.8) pode ser modificado através do recurso à regra de Leibniz¹ para a diferenciação de integrais definitivos descrita para uma função q como sendo:

Uma dimensão

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{a(t)}^{b(t)} q(x,t) dx &= \int_{a(t)}^{b(t)} \frac{\partial q(x,t)}{\partial t} dx + q[b(t),t] \frac{db(t)}{dt} - q[a(t),t] \frac{da(t)}{dt} \\ &= \int_{a(t)}^{b(t)} \left\{ \frac{\partial q(x,t)}{\partial t} + \frac{d}{dx} \left[\frac{dx}{dt} q(x,t) \right] \right\} dx, \end{aligned}$$

Multidimensional

$$\frac{d}{dt} \int_{R(t)} q dR = \int_{R(t)} \left[\frac{\partial q}{\partial t} + \sum_l \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{dl}{dt} q \right) \right] dR, \quad (1.9)$$

onde l representa as variáveis $x, y, z, \zeta_1, \dots, \zeta_m$.

Para uma aplicação específica, são definidas normalmente as velocidades geométricas: $\underline{v}_x = dx/dt$, $\underline{v}_y = dy/dt$, $\underline{v}_z = dz/dt$, e as taxas temporais de mudança das propriedades ζ_i : $\underline{v}_i = d\zeta_i/dt$. Então a Equação (1.8) transforma-se em

$$\int_R \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\underline{v}_x f) + \frac{\partial}{\partial y} (\underline{v}_y f) + \frac{\partial}{\partial z} (\underline{v}_z f) + \sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial \zeta_i} (\underline{v}_i f) + D - B \right\} dR = 0, \quad (1.10)$$

ou seja,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\underline{v}_x f) + \frac{\partial}{\partial y} (\underline{v}_y f) + \frac{\partial}{\partial z} (\underline{v}_z f) + \sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial \zeta_i} (\underline{v}_i f) + D - B = 0, \quad (1.11)$$

ou, em notação vectorial,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{\vec{v}} f) + \sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial \zeta_i} (\underline{v}_i f) + D - B = 0. \quad (1.12)$$

A Equação (1.12) consiste no balanço de população geral microscópico nas coordenadas x-y-z.

Contudo, a dependência espacial de f não é muitas vezes conhecida ou a sua variação não é desejável pelo que os valores médios das propriedades no volume V são os únicos requeridos. Então um balanço mais adequado pode ser obtido a partir da Equação(1.12) por integração em todo o volume geométrico V

$$\int_V \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{\vec{v}} f) + \sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial \zeta_i} (\underline{v}_i f) + (D - B) \right] dx dy dz = 0, \quad (1.13)$$

onde

$$\bar{f} \equiv \frac{1}{V} \int_V f dV. \quad (1.14)$$

¹Ver enunciado no Apêndice D.1.

O primeiro integral ao longo de V do lado esquerdo da Equação (1.13) torna-se, com a ajuda da Equação (1.9), em

$$\begin{aligned} \int_V \frac{\partial f}{\partial t} dV &= \frac{d}{dt} \int_V f dV - \int_V \nabla \cdot (\underline{v}_s f) dV \\ &= \frac{d}{dt} \int_V f dV - \int_S \mathbf{n} \cdot (\underline{v}_s f) dS. \end{aligned} \quad (1.15)$$

A Equação (1.15) foi obtida usando o teorema da divergência². O termo \underline{v}_s representa a velocidade em qualquer superfície S contendo o volume V e \mathbf{n} o vector normal à superfície apontando para fora.

Usando o teorema da divergência também no segundo termo do membro esquerdo da Equação (1.13) e combinando o resultado com a Equação (1.15) obtém-se

$$\int_V \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{v} f \right) dV = \frac{d}{dt} \int_V f dV + \int_S \mathbf{n} \cdot (\underline{v} - \underline{v}_s) f dS. \quad (1.16)$$

Finalmente, o integral de superfície na Equação (1.16) pode ser dividido em duas partes considerando um vaso com uma entrada e uma saída: (a) o integral sobre as superfícies da saída S_1 e da entrada S_2 do vaso e (b) o integral sobre a restante superfície do vaso S^1 (onde $S^1 = S - S_1 - S_2$). Assim

$$\begin{aligned} \int_S \mathbf{n} \cdot (\underline{v} - \underline{v}_s) f dS &= \int_{S_1+S_2} \mathbf{n} \cdot (\underline{v} - \underline{v}_s) f dS + \int_{S^1} \mathbf{n} \cdot (\underline{v} - \underline{v}_s) f dS \\ &= - \int_{S_1} v_1 f_1 dS_1 + \int_{S_2} v_2 f_2 dS_2 + 0. \end{aligned} \quad (1.17)$$

O integral sobre S^1 é zero, desde que $\mathbf{n} \cdot (\underline{v} - \underline{v}_s) = 0$. O sinal menos (-) aparece no primeiro integral devido a \mathbf{n} ser direccionado para fora enquanto o fluxo em S_1 é direccionado para dentro.

Se for assumido que a propriedade f é aproximadamente constante sobre as áreas S_1 e S_2 para os balanços macroscópicos, os restantes integrais da Equação (1.17) vêm como

$$\begin{aligned} \int_{S_1} v_1 f_1 dS_1 &= f_1 \int_{S_1} v_1 dS_1 \\ &= f_1 Q_1 \\ \int_{S_2} v_2 f_2 dS_2 &= f_2 Q_2, \end{aligned}$$

onde Q é o caudal volumétrico. Substituindo os termos deduzidos na Equação (1.13) obtém-se o balanço macroscópico final

$$\underbrace{\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial t} (V \bar{f})}_{\text{variação temporal}} + \underbrace{\sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial \zeta_i} (v_i \bar{f})}_{\text{crescimento}} = \underbrace{\bar{B} - \bar{D}}_{\text{nascimento e morte}} + \underbrace{\frac{1}{V} [Q_{entra} f_{entra} - Q_{sai} \bar{f}]}_{\text{entrada e saída do vaso}}. \quad (1.18)$$

²Ver enunciado no Apêndice D.2.

Métodos de resolução

Desde que tiveram início estudos envolvendo a formulação matemática de balanços de população, houve também a preocupação em encontrar ferramentas para a resolução das equações obtidas já que o uso destas equações depende da capacidade de as resolver.

O facto de recentemente terem surgido modelos para uso em controlo de sistemas particulados indica a existência de soluções bastante exactas e passíveis de serem encontradas em tempo real (Kumar e Ramkrishna, 1996).

As duas formas mais comuns de encontrar uma solução de um modelo são: as vias analíticas e as vias numéricas.

Soluções analíticas Uma solução analítica geral para a Equação (1.18) do balanço de população geral seria o ideal. Todavia, somente algumas soluções são possíveis para casos em que as funções que definem os fenómenos de coalescência e quebra e as condições iniciais tomem formas matemáticas relativamente simples.

Contudo, na maioria das vezes estas formas não traduzem correctamente os fenómenos físicos sendo, por isso, necessário encontrar alternativas de resolução das equações resultantes do balanço (Sastry e Gaschignard, 1981; Kumar e Ramkrishna, 1996).

Soluções numéricas Já que as soluções analíticas não são geralmente possíveis, as soluções numéricas surgem como a alternativa mais viável.

Os métodos numéricos têm vindo a ser desenvolvidos de forma a reduzir o tempo de computação necessário à resolução dos balanços de população, tendo o método de discretização directa das equações emergido como um dos mais atractivos. Dois outros métodos frequentemente utilizados para a resolução de equações de balanços de população são: o método dos momentos e a simulação de Monte-Carlo. Para mais informação sobre os métodos numéricos consultar Ramkrishna (1985, 2000), Attarakih e Bart (2004) e Attarakih *et al.* (2006), onde se apresentam revisões detalhadas sobre o assunto.

O **método dos momentos** foi primeiramente introduzido por McGraw (1997) para resolver as equações dos balanços populacionais com crescimento puro. Este método foi então estendido para processos de agregação e quebra por Marchisio *et al.* (2003a) e Marchisio *et al.* (2003b).

O método dos momentos, através da definição de momento de ordem η da função de distribuição da densidade numérica de gotas $f(\zeta)$ dado por

$$F_{\eta,tot} = \int_0^{\infty} \zeta^{\eta} f(\zeta) d\zeta, \quad (1.19)$$

obtém algumas médias representativas e os respectivos parâmetros que caracterizam a largura e a assimetria para poder reconstruir a função de distribuição (Uliana, 2007).

Para o caso da propriedade interna volume de gota, $\zeta = v$, seria possível calcular através deste método, por exemplo, as propriedades volume médio $\bar{v} = F_1/F_0$ e fracção volumétrica média $\bar{x}_V = F_1$ (Ramkrishna, 2000, pág. 11).

De acordo com Ribeiro (1994), os investigadores Randolph e Larson (1988) recomendam o uso de quatro ou cinco momentos para reconstruir a distribuição.

A vantagem deste método consiste no reduzido esforço computacional requerido. Por outro lado, o método não fornece a informação completa da distribuição, permitindo apenas calcular médias e parâmetros de dispersão (Ribeiro, 1994; Ramkrishna, 2000; Uliana, 2007).

A **simulação de Monte-Carlo** consiste numa técnica estocástica baseada na utilização de valores de variáveis aleatórias e estatística probabilística para investigar um problema. Este tipo de simulação, aplicada em vários campos desde a economia à física nuclear, apresenta dezenas de formas diferentes de resolver um problema (Pengelly, 2002; Kochanski, 2005).

Na simulação de Monte-Carlo, a evolução do sistema é seguida através da monitorização de mudanças nas partículas assim que estas participam nos vários processos a ocorrer no sistema. A sua aplicação pode ser verificada em trabalhos como os de Guimarães *et al.* (1988, 1990), Friesen *et al.* (2003), Friesen e Dabros (2004) e Vikhansky e Kraft (2004).

Apesar desta técnica permitir a sua aplicação a sistemas multivariáveis sem a introdução de uma maior complexidade (Friesen *et al.*, 2003) e permitir conhecer os desvios em relação ao comportamento médio, o tempo de cálculo exigido para resolução do algoritmo gerado tem motivado a procura de soluções por outros métodos numéricos como, por exemplo, o método da discretização directa (Ribeiro, 1994).

O **método da discretização directa** permite obter uma solução da função de distribuição da densidade numérica $f(\zeta)$ através da aplicação do método das diferenças finitas às derivadas e da discretização directa aos integrais. Esta aproximação proporciona uma discretização natural da variável que define o espaço de estados ζ para representar as derivadas e integrais que aparecem na equação.

Devido à rapidez computacional deste método numérico, sem deterioração da qualidade da solução gerada, tem surgido como uma das mais atractivas alternativas para resolver balanços de população (Ribeiro, 1994; Kumar e Ramkrishna, 1996), sendo por este motivo o método adoptado no presente trabalho. Alguns cuidados a ter na implementação serão focados ao longo do Capítulo 3.3.

2. Estado da arte

No presente capítulo é apresentada uma revisão sobre os modelos matemáticos existentes na literatura sobre misturadores e decantadores.

Na literatura, os modelos sobre os sistemas misturador-decantador podem ir desde modelos muito simples obtidos à custa de grandes simplificações até modelos sofisticados com uma abordagem matemática complexa.

2.1. Modelos simples

Uma abordagem simplificadora realizada ao sistema misturador-decantador foi feita por diversos autores. Contudo, apesar da fácil implementação, frequentemente a boa aproximação aos resultados experimentais necessita da determinação de um elevado número de parâmetros para inserção no modelo. Os dois modelos escolhidos para análise são referidos nos trabalhos de Wilkinson e Ingham (1983) e Moreno *et al.* (2009).

Wilkinson e Ingham (1983) modelizam o misturador considerando-o, devido às intensas condições de agitação e enorme dispersão de fases, um vaso perfeitamente agitado no qual a taxa de transferência de massa é suficiente para atingir o equilíbrio. Relativamente ao decantador, os autores consideram a divisão instantânea da dispersão nas fases leve e pesada que a constituem. Cada uma destas fases será modelizada separadamente e da forma que se esquematiza na Figura 2.1.

Consideram que, da totalidade da fase em estudo, há uma fracção $1 - \phi$ que sofre agitação instantânea e abandona de seguida o recipiente, enquanto que a fracção restante ϕ sai sem sofrer qualquer agitação após um determinado tempo (atraso puro).

Moreno *et al.* (2009) desenvolvem também um modelo dinâmico para o misturador-decantador. Por outro lado, consideram a existência de transferência de massa no misturador associando o termo $K(y^* - y)$ ao balanço de massa do soluto em cada uma das fases. Para a modelização do decantador utilizam compartimentos para definir o seu tipo de fluxo de cada uma das fases (Figura 2.2), tal como os autores anteriores. Uma fracção ϕ da fase é modelizada por N tanques perfeitamente agitados e dispostos em série. A restante fracção $1 - \phi$ é representada por um tanque com atraso temporal τ em série com duas unidades Cholette-Cloutier¹.

¹Uma unidade Cholette-Cloutier define duas zonas perfeitamente misturadas sendo uma activa e uma morta.

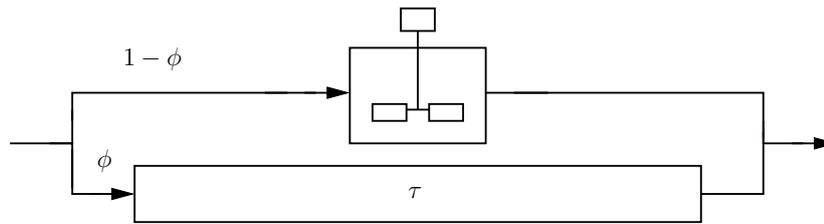


Figura 2.1.: Esquema da modelização para cada uma das fases do decantador. Adaptado de Wilkinson e Ingham (1983).

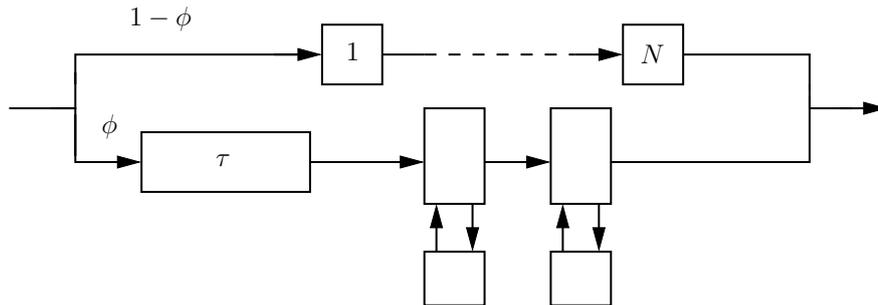


Figura 2.2.: Esquema da modelização para cada uma das fases do decantador. Adaptado de Moreno et al. (2009).

2.2. Modelos de maior complexidade

Na maioria dos trabalhos reportados na literatura que recorrem a modelos mais sofisticados para estes sistemas (agitador e misturador), é habitual a abordagem fazer-se em separado para cada um dos dois sistemas, possivelmente por serem modelos que exigem um esforço considerável no seu desenvolvimento e implementação. Trabalhos mais recentes consideram o acoplamento dos dois equipamentos por haver já alguns modelos que traduzem com boa exactidão os resultados experimentais.

Estes modelos, que assentam em balanços populacionais, apresentam normalmente dois fenómenos distintos: a hidrodinâmica e a transferência de massa.

Relativamente à descrição do misturador, os trabalhos de Coualoglou e Tavlarides (1977) e Ribeiro (1994) são contribuições significativas.

Coualoglou e Tavlarides (1977) apresentaram um modelo de interacção englobando fenómenos de coalescência e quebra na resolução das equações resultantes dos balanços populacionais que continua a ser usado em paralelo a modelos de transferência de massa.

Ribeiro (1994), utilizando o modelo de Coualoglou e Tavlarides (1977), recorreu ao método de integração numérica directa das equações para o vaso perfeitamente agitado, e em regime transitório, que se revelou bastante rápido e eficiente. Esta autora não só representou a hidrodinâmica como também a transferência de massa, baseada em dois modelos de gotas distintos, revelando-se um trabalho bastante completo.

Em trabalhos como Ruiz (1985), Pinto (2004) e Gomes (2005) pode ser encontrada uma abordagem mais detalhada ao decantador.

Ruiz (1985) propôs uma das maiores contribuições para a formulação de um modelo matemático para um decantador de fluxo horizontal em estado estacionário. Esta autora apresenta um modelo resultante do balanço à fase dispersa na banda de dispersão tendo em conta os fenómenos de coalescência entre as próprias gotas e entre as gotas e a interface activa.

Em Pinto (2004) e Gomes (2005), o trabalho de Ruiz (1985) é implementado sendo efectuadas algumas modificações ao modelo de modo a prevenir descontinuidades e a reproduzir de forma mais exacta os dados recolhidos experimentalmente. Em Gomes (2005) é também sugerido um novo modelo através da substituição de expressões de natureza empírica para o estado transiente. A autora refere que a modelização é realizada tendo em conta a instabilidade gravitacional que ocorre na banda de dispersão, as próprias gotas em via de compactação e a viscosidade da drenagem da fase contínua. As hipóteses deste novo modelo contudo ainda não foram testadas experimentalmente.

Na Tabela 2.1 apresenta-se um resumo das contribuições para a modelização da hidrodinâmica e transferência de massa de misturadores-decantadores existentes na literatura.

Tabela 2.1.: *Resumo dos modelos existentes na literatura relativamente à hidrodinâmica e transferência de massa no misturador e decantador.*

Misturador - Hidrodinâmica	
Valentas e Admund (1966)	Estudaram a distribuição do tamanho das gotas num sistema contínuo e no estado estacionário.
Bayens e Laurence (1969)	Estudaram a transferência de massa incluindo já no modelo a coalescência na fase dispersa. Verificaram que a transferência de massa é fortemente afectada pelos fenómenos de coalescência e de quebra. Utilizaram uma função de distribuição da densidade de gotas trivariada, dependente do tamanho, concentração do soluto e idade das gotas.
Ross (1971)	Desenvolveu um novo modelo para a quebra e coalescência das gotas.
Shah e Ramkrishna (1973)	Propuseram um modelo hidrodinâmico com solução analítica não contemplando a coalescência. Descreveram a dispersão como uma distribuição trivariante no tamanho, concentração e idade das gotas, considerando a transferência de massa. Mostraram a importância da dinâmica da fase dispersa na transferência de massa nos sistemas líquido-líquido.
Coulaloglou e Tavlirides (1977)	Incluíram fenómenos de coalescência e de quebra na resolução da equação do balanço populacional de gotas. Não consideram a transferência de massa.
Hsia e Tavlirides (1980)	Desenvolveram um modelo de simulação numa dispersão homogénea turbulenta usando o método de Monte-Carlo. Analisaram quatro processos de interacção das gotas: a quebra, a coalescência, as entradas e as saídas das gotas em cada volume de controlo em estudo.

(continua)

Tabela 2.1 – Continuação.

Sovová (1981)	Alternativa ao modelo inicial de Coualoglou e Tavlarides (1977), introduzindo uma expressão para a eficiência de coalescência das gotas, baseando o mecanismo de coalescência no impacto da colisão e não na drenagem.
Tsouris e Tavlarides (1994)	Apresentaram expressões para a frequência de colisão e para a quebra das gotas, em dispersões turbulentas.
Ribeiro (1994)	Sugeriu um modelo do vaso agitado para regimes transitórios e comparou os resultados obtidos por simulação com os resultados obtidos experimentalmente em laboratório. Valida com os resultados obtidos experimentalmente em laboratório.
Ruiz <i>et al.</i> (2002)	Apresentaram um trabalho sobre o fenómeno de quebra das gotas num vaso agitado, afirmando que a distribuição do tamanho das gotas produzidas pelo misturador é importante para o desempenho de um reactor de extracção de solvente. Estudaram o fenómeno de quebra das gotas na ausência do fenómeno de coalescência entre as gotas, utilizando uma dispersão com uma fracção de fase dispersa muito baixa.
Ruiz <i>et al.</i> (2002)	Estudaram o fenómeno de quebra das gotas num vaso agitado fechado e propõem o conceito de um tamanho máximo de estabilidade da gota. Tratam apenas do fenómeno de quebra das gotas utilizando uma abordagem numérica de discretização.
Pinto (2004)	Implementa algumas alterações ao modelo de Ruiz (1985) relativamente à variação da fracção de fase dispersa por drenagem gravitacional, à velocidade longitudinal e à espessura da banda de dispersão.

Misturador - Transferência de massa

Cruz-Pinto (1969)	Considera o modelo das gotas rígidas, onde as gotas são vistas como partículas sólidas e supõe-se que os movimentos do soluto no interior da gota se devem exclusivamente a fenómenos de difusão.
Cruz-Pinto (1983)	Considera também o modelo das gotas oscilantes, onde à circulação do fluxo difusional no interior da gota é sobreposta uma vibração radial aleatória.
Ribeiro (1994)	Contempla o fenómeno de transferência de massa devido à diferença de solubilidades do soluto nos dois meios usando o modelo das gotas rígidas e o modelo das gotas oscilantes.
Pinto (2004)	Contempla o fenómeno de transferência de massa na presença de reacção química.

Decantador - Hidrodinâmica

Gillespie e Rideal (1956)	Apresentaram um modelo (dos discos paralelos) para a rotura da película de fase contínua entre a gota e a interface (experiências realizadas com água e benzeno).
Charles e Mason (1960)	Calcularam a espessura da película de separação incluindo tempos de coalescência no seu modelo. O modelo baseia-se ainda na aproximação de dois discos paralelos de superfícies rígidas (um deles correspondente à gota e o outro à interface).

(continua)

Tabela 2.1 – Continuação.

McAvoy e Kintner (1965)	Apresentaram uma expressão para prever o tempo de coalescência de duas gotas, tratando cada uma das gotas a coalescer como duas esferas rígidas de igual tamanho.
Hodgson e Woods (1969)	Estudaram a drenagem lenta da película e propuseram uma expressão para o cálculo do tempo de drenagem. São pioneiros no estudo da reprodutibilidade de experiências de coalescência.
Jeffreys e Davies (1970)	Apresentaram um modelo matemático que supõe que a coalescência na banda de dispersão ocorrem por camadas. A altura da cunha depende das sucessivas coalescências por camadas.
Jeffreys <i>et al.</i> (1970)	Conhecendo os tempos de coalescência entre as gotas e das gotas com a interface e supondo a velocidade das gotas constante, prevêm a variação do tamanho das gotas ao longo da banda bem como a espessura da banda de dispersão.
Lang e Wilke (1971)	Encaram a coalescência como o processo de drenagem de uma fina película, de espessura constante, sob uma esfera (a gota) de superfície rígida.
Vijayan e Ponter (1974)	Acrescentaram ao modelo de Jeffreys <i>et al.</i> (1970) uma equação para a cinética da coalescência no decantador, com vista a analisar o efeito dos processos de coalescência (quer entre as gotas, quer das gotas com a interface) no comprimento da cunha.
Coulaloglou e Tavlarides (1977)	Apresentaram um modelo para a drenagem da película entre duas gotas de diferentes diâmetros, tanto para gotas rígidas, como para gotas deformadas.
Ruiz (1985)	Formulou um modelo matemático para simulação da banda de dispersão para o estado estacionário de um misturador-decantador gravitacional horizontal. Este modelo propõe uma equação de balanço dada pela diferença entre a fase dispersa que entra no decantador e as gotas que vão coalescer com a interface activa. A coalescência entre as gotas que ocorre no interior da banda de dispersão provoca uma alteração no tamanho das gotas, logo interfere no fenómeno de coalescência com a interface.
Salem e Sheirah (1990)	Apresentaram um modelo matemático para simular e prever o comportamento dinâmico de cascatas de misturadores-decantadores em extracção contracorrente. Os autores não referem, todavia, como estudam as variações da dispersão ao longo da banda de dispersão no decantador.
Rommel <i>et al.</i> (1992)	Contribuíram com um estudo bibliográfico detalhado sobre o assunto, além de referirem que experimentalmente se detecta um aumento do tempo de coalescência com o aumento do diâmetro das gotas.
Hartland e Jeelani (1994)	Fizeram também uma revisão minuciosa da literatura sobre decantadores gravitacionais, quer verticais, quer horizontais, em estado estacionário e ambiente fechado.
Ruiz e Padilla (1996)	Propuseram um modelo matemático para a separação de fases num decantador gravitacional de fluxo vertical. Consideram que a velocidade e o tamanho das gotas da fase dispersa, bem como o holdup da fase dispersa, sofrem alterações apenas na direcção vertical.

(continua)

Tabela 2.1 – Continuação.

Jeelani e Hartland (1998)	Estudaram a colisão de duas gotas esféricas em dispersões líquido-líquido. Afirmam que, quando duas gotas colidem, a fase contínua existente (a película de separação) entre elas vai drenando ao longo do tempo, provocando progressivamente um estreitamento da película de separação entre gotas.
Jeelani <i>et al.</i> (1999)	Estudam o efeito da turbulência na separação das dispersões líquido-líquido em decantadores fechados, de diferentes geometrias. Afirmam que a separação é afectada pela turbulência inicial existente no decantador, afectando a sedimentação inicial (decantadores verticais) e a coalescência com a interface. Apresentam um modelo que descreve a separação de dispersões em sistemas fechados, considerando o efeito de turbulência inicial sobre as dispersões.
Henschke <i>et al.</i> (2002)	Apresentam um modelo para a coalescência, para decantadores fechados, em estado estacionário. Este modelo considera a sedimentação das gotas, a deformação das gotas na zona de compactação, bem como os fenómenos de coalescência, quer gota-a-gota, quer gota-interface.
Pinto (2004)	Propôs um modelo tendo em conta os fenómenos de hidrodinâmica e de transferência de massa, para o estado estacionário de um decantador gravitacional longo. O modelo é baseado no modelo de balanço populacional das gotas (tendo em conta as frequências de coalescência gota-a-gota e gota-interface) anteriormente publicado por Ruiz (1985).
Gomes (2005)	Realizou modificações nas expressões da velocidade axial das gotas com vista a tornar as hipóteses de partida de Ruiz (1985) mais explícitas.

3. Simulador do misturador-decantador

O presente capítulo descreve o sistema misturador-decantador que se pretende estudar, seguindo-se de uma análise crítica da literatura existente sobre a modelização matemática de misturadores-decantadores. Desenvolve-se então o modelo matemático escolhido para implementação.

3.1. Descrição do sistema

Nas linhas de produção de biodiesel onde a separação ocorre por decantação gravítica, o conjunto formado pelo reactor e pelo decantador constitui o sistema misturador-decantador onde flui uma mistura líquido-líquido. A Figura 3.1 representa esquematicamente os dois equipamentos, que estão dispostos em série ficando o decantador a jusante do misturador.

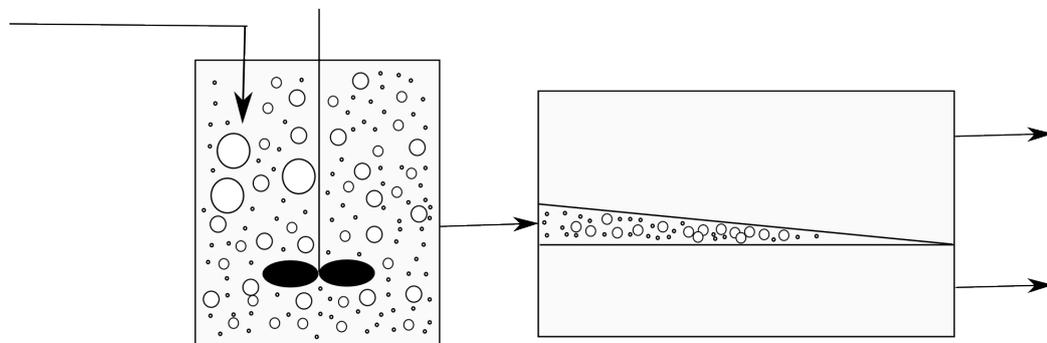


Figura 3.1.: Sistema misturador-decantador.

O sistema opera em regime contínuo. A alimentação constituída por duas partes imiscíveis de diferente densidade, entra no misturador onde é fortemente agitada durante um determinado intervalo de tempo, podendo ocorrer a passagem de um soluto entre as duas fases líquidas (fenómenos de transferência de massa). A dispersão assim criada sai então deste vaso e entra no decantador onde, ao longo do comprimento deste equipamento, acontece a separação das fases leve e pesada por acção da gravidade. A fase pesada ocupa a parte inferior do decantador, a fase leve ocupa a parte superior, enquanto no meio de ambas existe uma camada de dispersão ainda não separada, sucessivamente mais fina em forma de cunha denominada por *banda de dispersão*.

3.2. Modelo matemático

A modelização matemática é a representação de um sistema físico através de equações matemáticas que reproduzem o comportamento do sistema face a determinados estímulos e condições. Os modelos matemáticos são uma ferramenta importante na investigação e desenvolvimento de tecnologia e em estudos económicos.

Os modelos matemáticos seleccionados para a modelização do sistema misturador-decantador são descritos nas secções seguintes.

3.2.1. Misturador

O misturador consiste num vaso de tempo de residência fixo θ com uma entrada e uma saída de fluxos iguais.

Na entrada tem-se uma alimentação composta por uma dispersão imiscível líquido-líquido com uma tensão interfacial σ constituída por uma fase contínua, de densidade ρ_c e viscosidade μ_c , e uma fase dispersa, de densidade ρ_d , em forma de gotas que se apresentam distribuídas por diversos volumes v .

O vaso está equipado com um agitador de potência de agitação¹ ϵ_m que fornece a energia necessária à mistura para que aconteça o fenómeno de quebra das gotas. As gotas existentes no vaso podem unir-se através do fenómeno de coalescência (Ribeiro, 1994).

Para formular o modelo matemático do misturador, é aplicado o balanço geral à população de gotas deduzido na Equação (1.18) deduzido na página 11. A variável característica ζ mencionada no balanço geral é definida para o sistema agora em análise como sendo o volume v de cada gota.

O balanço às gotas presentes em cada uma das classes caracterizadas pelo intervalo de volumes $[v, v + dv]$ resulta em

$$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{l} \text{acumulação de} \\ \text{gotas com vol.} \\ v \text{ a } v + dv \text{ entre} \\ t \text{ e } t + dt \text{ por} \\ \text{unidade de vol.} \\ \text{de dispersão e} \\ \text{por unidade de} \\ \text{variação de vol. de} \\ \text{gota} \end{array} \right] + 0 = \begin{array}{c} \left[\begin{array}{l} \text{gotas com vol.} \\ v \text{ a } v + dv \text{ que} \\ \text{nascem entre} \\ t \text{ e } t + dt \text{ por} \\ \text{unidade de vol.} \\ \text{de dispersão e} \\ \text{por unidade de} \\ \text{variação de vol.} \\ \text{de gota} \end{array} \right] - \begin{array}{c} \left[\begin{array}{l} \text{gotas com vol.} \\ v \text{ a } v + dv \text{ que} \\ \text{morrem entre} \\ t \text{ e } t + dt \text{ por} \\ \text{unidade de vol.} \\ \text{de dispersão e} \\ \text{por unidade de} \\ \text{variação de vol.} \\ \text{de gota} \end{array} \right] + \begin{array}{c} \left[\begin{array}{l} \text{gotas com vol.} \\ v \text{ a } v + dv \text{ que} \\ \text{entram no sistema} \\ \text{entre } t \text{ e } t + dt \\ \text{por unidade de} \\ \text{vol. de dispersão} \\ \text{e por unidade de} \\ \text{variação de vol. de} \\ \text{gota} \end{array} \right] - \begin{array}{c} \left[\begin{array}{l} \text{gotas com vol.} \\ v \text{ a } v + dv \text{ que} \\ \text{saem do sistema} \\ \text{entre } t \text{ e } t + dt \\ \text{por unidade de} \\ \text{vol. de dispersão} \\ \text{e por unidade} \\ \text{de variação de} \\ \text{vol. de gota} \end{array} \right] \end{array} \quad (3.1)$$

O fenómeno de crescimento das gotas não existe no misturador tendo sido desprezado e representado por 0.

Matematicamente, o balanço é traduzido por²

¹A potência de agitação ϵ_m consiste na energia por unidade de tempo que um agitador fornece a uma unidade de massa do fluido com o qual se encontra em contacto. Apresenta as unidades de W.kg^{-1} do Sistema Internacional e pode ser relacionado com o número de rotações por minuto (Coulaloglou e Tavlarides, 1977). Ver Apêndice B.

²A notação da média de uma qualquer função x , \bar{x} , definida no intervalo caracterizado pelos volumes entre v e $v + dv$ é substituída por x considerando-se já implícito o conceito de média.

$$\frac{\partial}{\partial t} f(v, t) = B(v, t) - D(v, t) + \frac{1}{V} [Q_{entra}(t) \cdot f_{entra}(v, t) - Q_{sai}(t) \cdot f(v, t)]. \quad (3.2)$$

Uma vez que os caudais de entrada e saída são iguais

$$\frac{Q_{entra}}{V} = \frac{Q_{sai}}{V} = \frac{1}{\theta'}, \quad (3.3)$$

que se pode agora substituir na Equação (3.2).

No misturador estão presentes ambos os fenómenos de quebra e coalescência de gotas responsáveis pela sua morte e nascimento. A tradução matemática destes termos ($D(v, t)$ e $B(v, t)$) é objecto dos próximos parágrafos e baseia-se no trabalho de Ramkrishna (2000, Capítulo 3) que deve ser consultado para maior pormenor.

Quebra

O termo de quebra de gotas é representado no presente sistema como a fractura mecânica de partículas o que torna possível, se uma fractura acontecer independentemente de outras, a definição de uma frequência de quebra $g(v')$ das gotas de volume v . A quebra origina o desaparecimento da gota original e o aparecimento de várias gotas-filhas (de volume necessariamente inferior ao da gota-mãe) A representação do número de gotas v perdidas por quebra por unidade de tempo, D_{quebra} , é dada então através de (Ramkrishna, 2000, página 50)

$$D_{quebra}(v', t) = g(v') \cdot f(v', t), \quad (3.4)$$

representando

$$\frac{\text{número de entidades que morre devido à quebra}}{(\text{unid. de tempo})(\text{unid. de volume de dispersão})(\text{unid. da variação de volume de gota})}$$

De modo a caracterizar o termo de nascimento de gotas através da quebra é necessário definir as quantidades: $\nu(v')$, representando o número médio de gotas formadas pela quebra de uma única partícula v (se a quebra for binária $\nu(v') = 2$) e $\beta(v|v')$, que representa a função de distribuição das gotas-filhas³ v devido à quebra da gota-mãe v' . É agora possível escrever (Ramkrishna, 2000, página 52) que

$$B_{quebra}(v, t) = \int_v^\infty \nu(v') \cdot g(v') \cdot \beta(v|v') \cdot f(v', t) dv'. \quad (3.5)$$

Este termo define a taxa numérica de gotas do intervalo v que nasce devido à quebra das gotas-mãe dos intervalos v' no volume da dispersão. As unidades deste termo por

$$\frac{\text{número de entidades que nasce devido à quebra}}{(\text{unid. de tempo})(\text{unid. de volume de dispersão})(\text{unid. da variação de volume de gota})}$$

³As gotas-filhas são as gotas que surgem no intervalo v após divisão de uma gota-mãe do intervalo v' tal que $v' > v$.

O integral na Equação (3.5) traduz a contribuição devido à quebra de todas as gotas de tamanhos maiores que v para o aumento do número de gotas do intervalo v .

Coalescência

Tal como acontece para o fenómeno de quebra, também a coalescência provoca o aparecimento de algumas gotas e o desaparecimento de outras surgindo agora as maiores à custa das menores. Para a coalescência é possível definir uma frequência de coalescência $a(v, v')$, isto é, o número médio de conjuntos de gotas v e v' que se agregam por unidade de tempo.

Para formular os termos de coalescência do balanço de população, é importante identificar as duas partículas que coalescem considerando a coalescência binária. Uma gota de volume v' coalesce com uma outra de volume $v - v'$ levando à formação de uma gota de volume v .

Relativamente ao termo de nascimento, é necessário determinar a função f_1 de tal modo que represente o número médio de pares distintos de gotas v' e $v - v'$ por unidade de volume. O termo que definirá o nascimento de gotas v deve ter em conta que a função de distribuição com respeito à gota de volume $v - v'$, $f(v - v')$, presente na definição de f_1 , tem de sofrer transformação para a função de distribuição em termos de v . Para este fim, é necessário recorrer ao Jacobiano. O termo de nascimento pode então ser escrito como (Ramkrishna, 2000, página 73)

$$B_{\text{coalescência}}(v, t) = \int_0^v \frac{1}{\delta} a(v', v - v') \cdot f_1(v'|v - v', t) \cdot \frac{\partial(v - v')}{\partial v} dv', \quad (3.6)$$

onde δ representa o número de vezes que pares idênticos são considerados no intervalo de integração. Para o intervalo $[0, v[$, os pares repetem-se duas vezes sendo, por isso, δ dado por 2.

O termo de morte devido à coalescência de partículas pode ser escrito de forma semelhante como (Ramkrishna, 2000, páginas 73)

$$D_{\text{coalescência}}(v, t) = \int_0^\infty a(v, v') \cdot f_1(v|v', t) dv'. \quad (3.7)$$

Os limites de integração apresentados reflectem o facto de fisicamente uma gota de volume v poder morrer por coalescência com qualquer outra gota do domínio.

Para definição da função geral $f_1(v'|v'', t)$, sob o pressuposto de que os estados das partículas de cada par são independentes estatisticamente, é comumente considerado em balanços de população que (Ramkrishna, 2000, página 74)

$$f_1(v'|v'', t) = f(v', t) \cdot f(v'', t). \quad (3.8)$$

Tendo em conta esta consideração, o termo de nascimento pode ser reescrito alternativamente como (Ramkrishna, 2000, página 75)

$$B_{\text{coalescência}}(v, t) = \frac{1}{2} \int_0^v a(v', v - v') \cdot f(v', t) \cdot f(v - v', t) \cdot \frac{\partial(v - v')}{\partial v} dv', \quad (3.9)$$

e o termo de morte reescrito como (Ramkrishna, 2000, página 75)

$$D_{\text{coalescência}}(v, t) = \int_0^{\infty} a(v, v') \cdot f(v, t) \cdot f(v', t) \, dv' \quad (3.10)$$

As unidades de ambos os termos vêm dadas por

$$\frac{\text{número de entidades que nasce ou morre devido à coalescência}}{(\text{unid. de tempo})(\text{unid. de volume de dispersão})(\text{unid. da variação de volume de gota})}$$

Agrupando os termos de morte e nascimento, é possível reescrever a Equação (3.2) obtendo-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = & \overbrace{2 \int_v^{\infty} g(v') \cdot \beta(v, v') \cdot f(v', t) \, dv'}^{B_{\text{quebra}}} \\ & + \overbrace{\frac{1}{2} \int_0^v a(v', v - v') \cdot f(v', t) \cdot f(v - v', t) \cdot \frac{\partial(v - v')}{\partial v} \, dv'}^{B_{\text{coalescência}}} \\ & - \overbrace{g(v) \cdot f(v, t)}^{D_{\text{quebra}}} - \overbrace{f(v, t) \int_0^{\infty} a(v, v') \cdot f(v', t) \, dv'}^{D_{\text{coalescência}}} \\ & + \frac{1}{\theta} (f_{\text{entra}}(v, t) - f(v, t)). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Como já demonstrado, a partir da definição de momento na Equação (1.3), é possível obter várias outras variáveis também muito importantes para a definição da distribuição de gotas.

Para obtenção da função de densidade $N(v, t)$, presente na definição da Equação (1.4), é possível recorrer à integração da Equação (3.11) em ordem à propriedade interna volume de gota v no intervalo v a $v + dv$. Assim resulta

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} N(v, t) = & \int_v^{v+dv} \left\{ 2 \int_v^{\infty} g(v') \cdot \beta(v, v') \cdot f(v', t) \, dv' \right. \\ & + \frac{1}{2} \int_0^v a(v', v - v') \cdot f(v', t) \cdot f(v - v', t) \cdot \frac{\partial(v - v')}{\partial v} \, dv' \\ & - g(v) \cdot f(v, t) - f(v, t) \int_0^{\infty} a(v, v') \cdot f(v', t) \, dv' \\ & \left. + \frac{1}{\theta} (f_{\text{entra}}(v, t) - f(v, t)) \right\} \, dv, \end{aligned} \quad (3.12)$$

onde

$$N(v, t) = \int_v^{v+dv} f(v, t) \, dv. \quad (3.13)$$

3.2.2. Decantador

O decantador consiste num vaso horizontal com uma entrada e duas saídas na base e topo do equipamento.

Na entrada, tal como no misturador, tem-se uma alimentação composta por uma dispersão imiscível líquido-líquido constituída por uma fase contínua, de densidade ρ_c , tensão superficial σ_c e viscosidade μ_c , e uma fase dispersa, de densidade ρ_d , tensão superficial σ_d e viscosidade μ_d , em forma de gotas que se apresentam distribuídas por diversos volumes v .

Devido à reduzida turbulência, o fenómeno de quebra durante o tempo de residência na banda de dispersão é desprezado. Também a transferência de massa deve ser desprezada dada a fraca interacção entre gotas, a baixa superfície específica e o curto tempo de residência na banda de ambas as fases.

O fenómeno que contribui para a redução de alturas da banda de dispersão são as coalescências das gotas da dispersão com a interface activa (interface que limita a banda e a fase leve). Também existe coalescência entre gotas resultante da sua grande proximidade.

Por outro lado, ainda é considerado que: (1) existe drenagem gravitacional da fase contínua durante o tempo de residência na banda o que leva ao escoamento através da interface passiva (interface que limita a banda e a fase pesada), (2) o movimento existente na cunha é considerado longitudinal e (3) o ângulo de dispersão da interface activa é pequeno, o que permite considerar que o comprimento da interface activa é igual ao comprimento da banda de dispersão (Pinto, 2004; Gomes, 2005).

Através da fórmula geral da Equação (1.18), o balanço às gotas presentes em cada uma das classes caracterizadas pelo intervalo de volumes $[v, v + dv]$ no estado estacionário resulta em

$$0 + 0 = \begin{bmatrix} \text{gotas} & \text{com} \\ \text{volume } v & \text{a} \\ v + dv & \text{que} \\ \text{nascem} & \text{no} \\ \text{elemento} & \text{de} \\ \text{volume} & \text{por} \\ \text{unidade} & \text{de} \\ \text{tempo} & \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{gotas} & \text{com} \\ \text{volume } v & \text{a} \\ v + dv & \text{que} \\ \text{morrem} & \text{no} \\ \text{elemento} & \text{de} \\ \text{volume} & \text{por} \\ \text{unidade} & \text{de} \\ \text{tempo} & \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{gotas com volume} \\ v & \text{a} & v + dv \\ \text{que entram no} \\ \text{elemento de} \\ \text{volume por} \\ \text{unidade de tempo} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{gotas} & \text{com} \\ \text{volume } v & \text{a} \\ v + dv & \text{que saem} \\ \text{do elemento} \\ \text{de volume por} \\ \text{unidade de} \\ \text{tempo} \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

O fenómeno de acumulação e crescimento das gotas não existe no misturador tendo sido desprezados e representados por 0. O balanço pode ser traduzido matematicamente por

$$0 = V \int_v^{v+dv} \left\{ B(v, x) - D(v, x) + \frac{1}{V} [Q_{entra}(x)f_{entra}(v, x) - Q_{sai}(x)f(v, x)] \right\} dv. \quad (3.15)$$

em que V representa o volume de cada elemento de controlo sendo dado por

$$V = w \cdot \delta x \cdot H(x). \quad (3.16)$$

Cada termo representa

$$\frac{\text{número de entidades}}{\text{unid. de tempo}}.$$

Para o cálculo da altura da banda de dispersão $H(x)$, variável física principal na descrição do decantador, recorre-se a uma mudança de variável, transformando-se a

variável $f(v, x)$ em $Z(v, x)$, representando esta última o número de gotas de volume v que sai do elemento de volume x por unidade de tempo, ou seja, o caudal numérico de gotas de volume v à saída do elemento de volume x

$$Z(v, x) = \int_v^{v+dv} z(v, x) dv = \int_v^{v+dv} f(v, x)Q(x) dv. \quad (3.17)$$

Surge então da Equação (3.15) que

$$\begin{aligned} 0 = & \int_v^{v+dv} B(v, x) V(x) dv - \int_v^{v+dv} D(v, x) V(x) dv \\ & + \int_v^{v+dv} Q_{entra}(x) f_{entra}(v, x) dv - \int_v^{v+dv} Q_{sai}(x) f(v, x) dv, \end{aligned} \quad (3.18)$$

ou seja,

$$0 = \int_v^{v+dv} B(v, x) V(x) dv - \int_v^{v+dv} D(v, x) V(x) dv + Z(v, x)|_x - Z(v, x)|_{x+\delta x}, \quad (3.19)$$

e, finalmente,

$$Z(v, x)|_{x+\delta x} - Z(v, x)|_x = \int_v^{v+dv} B(v, x) V(x) dv - \int_v^{v+dv} D(v, x) V(x) dv. \quad (3.20)$$

É ainda possível substituir a definição de volume do elemento de controlo através de $V(x) = wH(x)\delta x$ resultando a equação diferencial

$$\frac{dZ(v, x)}{dx} = \int_v^{v+dv} B(v, x) wH(x) dv - \int_v^{v+dv} D(v, x) wH(x) dv. \quad (3.21)$$

Os termos presentes no lado direito da Equação (3.21) necessitam agora ser derivados para completar a modelização ao decantador. Os fenómenos responsáveis pelo nascimento e morte das gotas considerados existir num decantador horizontal por Ruiz (1985), Pinto (2004) e Gomes (2005) são seguidamente descritos.

No decantador, todos os efeitos de transferência de massa e quebra de gotas são desprezáveis sendo, portanto, óbvio que o fenómeno dominante dentro da banda de dispersão consiste na coalescência das gotas. A coalescência verificada é de dois tipos distintos: coalescência de gotas com gotas e a coalescência de gotas com a fase leve (considerada como sendo uma "grande gota"). A coalescência entre gotas resulta da grande proximidade entre elas devido à significativa fracção volumétrica de fase dispersa e é considerada binária. A coalescência entre as gotas e a fase leve consiste na fuga das gotas da banda de dispersão que é responsável pela diminuição da altura da banda de dispersão e, conseqüentemente, pela separação das fases.

Coalescência de gotas com gotas

A formulação dos termos de coalescência de gotas com gotas do balanço de população é realizada de forma semelhante à apresentada para o misturador na secção anterior.

Relativamente ao termo de nascimento, $B_{\text{coal, gg}}(v, x)$, considera-se primeiramente que duas partículas de volumes v' e $v - v'$ coalescem para ocorrer a formação de uma partícula de volume v .

Na morte por coalescência, a partícula de volume v (à qual se faz o balanço) pode coalescer com uma partícula de qualquer volume v' . O termo de morte, $D_{\text{coal, gg}}(v, x)$, para o decantador pode ser estruturado como se mostra na Equação (3.7).

É necessário então redefinir a função f_1 de tal modo que represente o número médio de pares distintos de gotas v' e v'' no decantador (Pinto, 2004; Sastry e Gaschignard, 1981)

$$f_1(v'|v'', x) = \frac{f(v', x) \cdot f(v'', x)}{N(x)}, \quad (3.22)$$

onde $N(x)$ é o número total de gotas por unidade de volume do elemento de controlo x a $x + dx$ e é dado por

$$N(x) = \int_0^\infty f(v, x) dv. \quad (3.23)$$

Agora torna-se possível escrever os termos de nascimento e morte para o decantador como

$$B_{\text{coal, gg}}(v, x) = \frac{1}{2} \int_0^v a_{\text{gg}}(v', v - v') \frac{f(v', x) \cdot f(v - v', x)}{N(x)} \frac{\partial(v - v')}{\partial v} dv' \quad (3.24)$$

e

$$D_{\text{coal, gg}}(v, x) = \int_0^\infty a_{\text{gg}}(v, v') \frac{f(v, x) \cdot f(v', x)}{N(x)} dv'. \quad (3.25)$$

onde $a_{\text{gg}}(v, v')$ é a frequência de coalescência de gotas com gotas no decantador.

Coalescência de gotas com a fase leve

O termo de coalescência com a fase leve, $D_{\text{coal, gi}}(v, x)$, é inferido tendo em conta o número de colisões possíveis entre as gotas v presentes no elemento de volume, $f_2(v|fase\ leve, x)$, e a frequência de coalescência das gotas com a interface activa, $a_{\text{gi}}(v|fase\ leve, x)$. Assim, a definição do termo é dada por

$$D_{\text{coal, gi}}(v, x) = a_{\text{gi}}(v|fase\ leve, x) \cdot f_2(v|fase\ leve, x). \quad (3.26)$$

Neste caso, $f_2(v|fase\ leve, x)$ é dado, de forma semelhante ao definido na Equação (3.22), por

$$f_2(v|fase\ leve, x) = \frac{f(v, x)}{N(x)}, \quad (3.27)$$

onde se omite a função $f(fase\ leve, x)$ devido à fase leve consistir numa única e grande gota.

Desta forma, o termo de morte devido à coalescência das gotas com a fase leve é dado por

$$D_{\text{coal, gi}}(v, x) = a_{\text{gi}}(v|fase\ leve, x) \cdot \frac{f(v, x)}{N(x)}, \quad (3.28)$$

o que, devido à definição de $a_{gi}(v|fase\ leve, x)$ apresentada na Secção C, vem dada como

$$D_{coal, gi}(v, x) = \lambda^*(v|fase\ leve, x) \cdot \frac{\eta^*(x)}{A_P(x) \cdot H(x)} \cdot \frac{f(v, x)}{N(x)}. \quad (3.29)$$

Substituindo os termos determinados na Equação (3.21) surge então

$$\begin{aligned} \frac{dZ(v, x)}{dx} &= \int_v^{v+dv} B_{coal, gg}(v, x) wH(x) dv \\ &\quad - \int_v^{v+dv} D_{coal, gg}(v, x) wH(x) dv \\ &\quad - \int_v^{v+dv} D_{coal, gi}(v, x) wH(x) dv, \end{aligned} \quad (3.30)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{dZ(v, x)}{dx} &= \int_v^{v+dv} \frac{1}{2} \int_0^v a_{gg}(v', v - v') \frac{f(v', x) \cdot f(v - v', x)}{N(x)} \frac{\partial(v - v')}{\partial v} dv' wH(x) dv \\ &\quad - \int_v^{v+dv} \int_0^\infty a_{gg}(v, v') \frac{f(v, x) \cdot f(v', x)}{N(x)} dv' wH(x) dv \\ &\quad - \int_v^{v+dv} \lambda^*(v|fase\ leve, x) \frac{\eta^*(x)}{A_P(x) \cdot H(x)} \frac{f(v, x)}{N(x)} wH(x) dv. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Para continuar a transformação de $f(v, x)$ em $z(v, x)$, são realizadas as seguintes multiplicações

$$\begin{aligned} \frac{dZ(v, x)}{dx} &= \int_v^{v+dv} \frac{1}{2} \int_0^v a_{gg}(v', v - v') \frac{f(v', x) \cdot f(v - v', x)}{N(x)} \frac{\partial(v - v')}{\partial v} dv' wH(x) dv \frac{Q^2(x)}{Q^2(x)} \\ &\quad - \int_v^{v+dv} \int_0^\infty a_{gg}(v, v') \frac{f(v, x) \cdot f(v', x)}{N(x)} dv' wH(x) dv \frac{Q^2(x)}{Q^2(x)} \\ &\quad - \int_v^{v+dv} \lambda^*(v|fase\ leve, x) \frac{\eta^*(x)}{A_P(x) \cdot H(x)} \frac{f(v, x)}{N(x)} wH(x) dv \frac{Q(x)}{Q(x)}, \end{aligned} \quad (3.32)$$

surgindo então através da definição da Equação (3.17) que

$$\begin{aligned} \frac{dZ(v, x)}{dx} &= \int_v^{v+dv} \frac{1}{2} \int_0^v a_{gg}(v', v - v') \frac{z(v', x) \cdot z(v - v', x)}{Z(x)} \frac{\partial(v - v')}{\partial v} dv' wH(x) dv \frac{1}{Q(x)} \\ &\quad - \int_v^{v+dv} \int_0^\infty a_{gg}(v, v') \frac{z(v, x) \cdot z(v', x)}{Z(x)} dv' wH(x) dv \frac{1}{Q(x)} \\ &\quad - \int_v^{v+dv} \lambda^*(v|fase\ leve, x) \frac{\eta^*(x)}{A_P(x)} \frac{z(v, x)}{Z(x)} w dv. \end{aligned} \quad (3.33)$$

A variável $Q(x)$ surge também da definição

$$Q(x) = U(x).A(x) = U(x).w.H(x), \quad (3.34)$$

sendo então possível chegar ao balanço

$$\begin{aligned} \frac{dZ(v, x)}{dx} &= \int_v^{v+dv} \frac{1}{2} \int_0^v a_{gg}(v', v-v') \frac{z(v', x).z(v-v', x)}{Z(x)} \frac{\partial(v-v')}{\partial v} dv' dv \frac{1}{U(x)} \\ &\quad - \int_v^{v+dv} \int_0^\infty a_{gg}(v, v') \frac{z(v, x).z(v', x)}{Z(x)} dv' dv \frac{1}{U(x)} \\ &\quad - \int_v^{v+dv} \lambda^*(v|fase\ leve, x) \frac{\eta^*(x)}{A_P(x)} \frac{z(v, x)}{Z(x)} w dv. \end{aligned} \quad (3.35)$$

o que, através de rearranjo matemático, resulta na forma final do balanço ao decantador em estado estacionário

$$\begin{aligned} \frac{dZ(v, x)}{dx} &= \int_v^{v+dv} \frac{1}{2.U(x).Z(x)} \int_0^v a_{gg}(v', v-v') z(v', x).z(v-v', x) \frac{\partial(v-v')}{\partial v} dv' dv \\ &\quad - \int_v^{v+dv} \frac{1}{U(x).Z(x)} \int_0^\infty a_{gg}(v, v') z(v, x).z(v', x) dv' dv \\ &\quad - \int_v^{v+dv} \lambda^*(v|fase\ leve, x) \frac{\eta^*(x)}{A_P(x)} \frac{z(v, x)}{Z(x)} w dv. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Para proceder à resolução do modelo desenvolvido é necessária a definição de algumas funções já mencionadas. Estas funções foram descritas por Ruiz (1985) e são indicadas seguidamente:

- A velocidade longitudinal das gotas foi descrita de forma empírica através da expressão

$$U(x) = U_0 \frac{x_{V,0}}{x_V(x)} \exp^{-c.x}, \quad (3.37)$$

onde U_0 representa a velocidade longitudinal inicial da fase dispersa e c é um parâmetro empírico. A velocidade longitudinal inicial da fase dispersa pode ser aproximada à velocidade da dispersão à entrada, $U_{D,0}$, sendo dada por

$$U_0 = U_{D,0} = \frac{Q(0)}{A_0}, \quad (3.38)$$

onde A_0 é a área de entrada da dispersão e $Q(x)$ o caudal inicial da dispersão.

- A fracção volumétrica da fase dispersa é determinada também de maneira empírica através de

$$x_V(x) = \begin{cases} x_{V,0} + \frac{x_{V,M} - x_{V,0}}{L_M} x & \text{para } x \leq L_M \\ 0.7 & \text{para } x > L_M, \end{cases} \quad (3.39)$$

onde L_M representa o comprimento até ao qual existe variação de fracção volumétrica e $x_{V,M}$ é o máximo de fracção volumétrica atingida na banda de dispersão.

- A área média projectada das gotas $A_P(x)$ é inferida através da média da área projectada das gotas considerando-as esféricas como

$$A_P(x) = \frac{\pi}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{2/3} \frac{\int_0^\infty v^{2/3} z \, dv}{Z(x)}. \quad (3.40)$$

- A altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador pode ser calculada usando

$$H(x) = \frac{Q(x)}{w.U(x)} = \frac{Q_d(x)}{w.U(x).x_V(x)}, \quad (3.41)$$

definição inferida da Equação (3.34) e da definição de fracção volumétrica da fase dispersa onde $Q(x)$ é o caudal de dispersão. Conhecido o número de gotas em cada classe de discretização de volume na posição x é possível, utilizando o volume de cada gota, obter

$$Q(x) = \frac{Q_d(x)}{x_V(x)} = \frac{\int_0^\infty z(v, x)v \, dv}{x_V(x)}. \quad (3.42)$$

3.2.3. Funções de interacção

Na formulação matemática da hidrodinâmica de um sistema líquido-líquido onde os fenómenos de coalescência e quebra acontecem é necessária a definição de funções que possam determinar a intensidade assim como a distribuição destes fenómenos. Para efeitos de modelização é assumido que os eventos de interacção entre gotas são perfeitamente descritos pelos trabalhos de Coualoglou e Tavlarides (1977) e Ruiz (1985) para os misturador e decantador, respectivamente.

As funções de interacção frequência de coalescência entre gotas, $a(v, v')$, frequência de quebra, $g(v)$, e função de distribuição de gotas-filhas, $\beta(v, v')$, no misturador, são quantificadas em detalhe no Apêndice C. São ainda indicadas no mesmo apêndice, as funções de interacção frequência de coalescência entre gotas, $a_{gg}(v, v')$, e frequência de coalescência gotas-interface, $a_{gi}(v|fase\ leve, x)$, para o decantador.

3.3. Algoritmo

Descrevem-se, de seguida, os algoritmos implementados para redução dos sistemas de equações correspondentes aos modelos desenvolvidos.

3.3.1. Discretização do modelo

Para resolver as equações resultantes dos balanços populacionais ao misturador e ao decantador, de modo a obter a descrição completa da função de distribuição da fase dispersa, optou-se, tal como Ribeiro (1994) e Gomes (2005), por recorrer à utilização

do método de discretização directa, baseado numa discretização temporal e espacial (das variáveis internas, no caso do volume de gota, e das variáveis externas, no caso do comprimento do decantador).

Então, para o desenvolvimento do algoritmo, as equações no domínio contínuo resultantes da modelização matemática dos sistemas apresentados na Secção 3.1 são discretizadas obtendo-se as equações a seguir referidas⁴.

Misturador Para a resolução numérica do modelo referente ao misturador, realiza-se a discretização da Equação (3.11) (ver página 25) ao longo dos domínios da variável volume de gota e da variável tempo. A variável $f(v, t)$ da equação diferencial é então determinada através da aplicação do método de Euler

$$f_{j,t} = \frac{df_{j,t}}{dt} \times \Delta t + f_{j,t-\Delta t}, \quad (3.43)$$

onde $df_{j,t}/dt$ é dado por

$$\begin{aligned} \frac{df_{j,t}}{dt} = & 2 \sum_j^{N_c} g_i \beta_{j,i} f_{i,t} \Delta v_i + \frac{1}{2} \sum_1^i a_{i,i^*} f_{i,t} f_{i^*,t} \Delta v_i \\ & - g_i f_{i,t} - f_{i,t} \sum_1^{N_c} a_{j,i} f_{i,t} \Delta v_i + \frac{1}{\theta} [f_{entra j,t} - f_{j,t}], \end{aligned} \quad (3.44)$$

i^* é tal que $v_{i^*} = v_j - v_i$ e N_c é o número de classes ou intervalos de discretização (Ribeiro, 1994).

Para completar a especificação do problema, é necessário estabelecer uma condição inicial. Para o tempo inicial, (Ribeiro, 1994) considera o misturador preenchido somente com fase contínua tendo-se, portanto,

$$f(v, 0) = 0. \quad (3.45)$$

Decantador Para resolver numericamente o modelo referente ao decantador presente nas Equações (3.36) e (3.41) (ver página 30 e 31), realiza-se a discretização das variáveis volume de gota e do espaço (comprimento do decantador). Após aplicação do método de Euler às equações diferenciais do modelo resultam as equações

$$Z_{j,x} = \frac{dZ_{j,x}}{dx} \times \Delta x + Z_{j,x-\Delta x} \quad (3.46)$$

onde $dZ_{j,x}/dx$ é dado por

$$\begin{aligned} \frac{dZ_{j,x}}{dx} = & \frac{1}{2U_x \sum_{k=1}^{N_c} Z_{k,x}} \left[\sum_{i=1}^j a_{gg|i,i^*} Z_{i,x} Z_{i^*,x} \right] - \frac{1}{U_x \sum_{k=1}^{N_c} Z_{k,x}} \left[\sum_{i=1}^{N_c} a_{gg|j,i} Z_{j,x} Z_{i,x} \right] \\ & - \frac{w\eta_x^* \lambda_k^* Z_{j,x}}{\frac{\pi}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \sum_{k=1}^{N_c} v_k^{2/3} Z_{k,x}}. \end{aligned} \quad (3.47)$$

⁴Ver discretização no Apêndice A. Por comodidade, usa-se agora a notação $f_{j,t}$ para representar $f(v_j, t)$. O mesmo acontece para as outras funções dependentes do volume de gota.

A altura da banda de dispersão calcular-se-á agora por

$$H_x = \frac{Q_{d,x}}{U_x \cdot w \cdot x_{V,x}} \quad (3.48)$$

com

$$Q_{d,x} = \sum_{k=1}^{N_c} Z_{k,x} \cdot v_k. \quad (3.49)$$

No método de discretização de equações provenientes de balanços populacionais, é necessário um cuidado especial por forma a garantir a conservação das propriedades características da população relativamente à versão contínua do modelo. Neste caso em particular, é necessário conservar a propriedade massa de fase dispersa. Considerando que a massa volúmica se mantém, equivale a ter conservação do volume de fase dispersa (ou seja, o volume total de gotas presentes). Atendendo a que a fase contínua não sofre qualquer alteração (isto é, mantém-se), equivale ainda a ter de manter (no processo de discretização) a fracção volumétrica de fase dispersa, x_V ,

$$x_V = \int_0^{\infty} v f(v, t) dv. \quad (3.50)$$

Para a discretização realizada é definida uma grelha não uniforme porque permite cobrir um maior domínio com um número de pontos bem mais razoável. Uma vez que as partículas estão agora repartidas apenas nos tamanhos característicos definidos pela grelha pode resultar, aquando da formação de novas partículas através dos fenómenos de coalescência e quebra, gotas de tamanhos intermédios aos tamanhos indicados pela grelhas. Para garantir a conservação de massa, estas gotas necessitam de ser redistribuídas pelos valores de grelha imediatamente inferior e superior ao mesmo tempo que se conserva a massa e o número das entidades redistribuídas neste processo.

Estes aspectos são descritos em maior pormenor na página 36.

3.3.2. Implementação

O algoritmo geral desenvolvido para cada um dos equipamentos é organizado em duas fases distintas, sendo elas descritas seguidamente.

- ```
% inicialização do sistema
1. Leitura de dados
2. Discretização das variáveis espaciais
 (internas e externas) e temporais
3. Definição das funções de interacção
4. Definição da distribuição inicial de
 volumes da fase dispersa
```

```
% ciclo principal
% Para cada variável discretizada espacial e temporal:
1. Cálculo de funções auxiliares ao modelo
2. Cálculo dos termos correspondentes
 aos fenómenos físicos envolvidos
3. Cálculo da nova variável de estado
4. Actualização da função de distribuição
```

## Inicialização

**Definição da grelha** Na utilização de métodos numéricos em modelos de parâmetros distribuídos, é necessária a definição de uma grelha na qual são distribuídas todas as funções necessárias à determinação das variáveis de estado. O recurso a uma grelha requer cuidados especiais na definição das funções envolvidas (como, por exemplo, a função  $\beta(v, v')$  que representa a função de distribuição do volumes de gotas-filhas  $v$  originadas por quebra de uma gota maior  $v'$ ).

Ao discretizar um espaço contínuo, a abordagem mais comum talvez seja a adopção de uma grelha uniforme igualmente espaçada. No entanto, o volume de gotas do problema em mãos estende-se por diferentes ordens de grandeza o que se traduz na necessidade de ter um número exorbitante de pontos se eles estiverem igualmente espaçados. Uma forma de reduzir o número de pontos requeridos é seleccionando uma grelha logarítmica (isto é, uma grelha que obedece a uma progressão geométrica). Note-se que esta razão da progressão geométrica não é necessariamente igual a 10 (geralmente é inferior).

Segundo Ramkrishna (2000), a primeira grelha sugerida na literatura para lidar com estes casos é geométrica na qual os tamanhos das partículas aumentam com uma razão de 2:  $v_{j+1} = 2v_j$ .

No presente trabalho, a grelha adoptada permite uma maior generalidade e flexibilidade, dado que se adapta facilmente a casos especiais. Os volumes mínimo e máximo que as gotas podem assumir são introduzidos na razão geométrica de forma a que a discretização seja feita automaticamente dentro destes limites.

À semelhança de Ribeiro (1994), Pinto (2004) e de Gomes (2005), para proceder à discretização da variável volume a grelha é definida com

$$v_j = v_{min} \cdot r^{j-1}, \quad (3.51)$$

onde a razão geométrica  $r$  é dada por

$$r = \left( \frac{v_{max}}{v_{min}} \right)^{\frac{1}{N-1}}. \quad (3.52)$$

A implementação da grelha foi levada a cabo através da programação apresentada no Algoritmo 3.1.

**Algoritmo 3.1** Definição da grelha geométrica.

---

```

vmin = 1e-14; % Volume minimo em m3
vmax = 1e-9; % Volume maximo em m3

ngv = 100; % Numero de classes discretizadas
ratio = (vmax/vmin)^(1/(ngv-1)); % Razao geometrica

% Vector de volumes representativos das classes
v = (vmin*ratio.^((1:ngv)-1))';
dv = vmin * (ratio.^((1:ngv) - 0.5) - ratio.^((1:ngv)-(3/2)))';

```

---

Ao longo da definição dos modelos, vai ser necessário definir o comprimento de cada intervalo de volumes. Para isso é utilizada a variável  $\Delta v$  definida por

$$\Delta v = |v_{j+1/2} - v_{j-1/2}|. \quad (3.53)$$

A sua implementação está também mostrada no Algoritmo 3.1.

**Definição da alimentação** A alimentação do misturador é definida pela sua fracção volumétrica de fase dispersa e pela função de distribuição da densidade numérica de gotas. Tal como em Ribeiro (1994) e Ribeiro *et al.* (1995, 1997), supõe-se que a função de distribuição na alimentação,  $f_{entra}(v)$ , obedece a uma função de distribuição normal definida pela Equação (3.54) com uma média de volumes  $\bar{v}_0$  e um desvio padrão  $\bar{\sigma}_0$

$$f_{entra}(v) = \frac{1}{\sigma_0 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(v - \bar{v}_0)^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (3.54)$$

No que diz respeito à distribuição das gotas de fase dispersa na entrada do decantador, esta é definida por uma distribuição log-normal dada por

$$f_{entra}(v) = \frac{1}{vc \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\log \frac{v}{m})^2}{2c^2}\right), \quad (3.55)$$

cujas médias são dadas por  $m$  e desvio padrão por  $c$  (Ruiz *et al.*, 2002; Pinto, 2004).

**Conservação de massa**

Como referido anteriormente, a manipulação de grelhas deve ser cuidadosa. Durante a coalescência ou quebra de partículas, podem nascer ou morrer partículas de volumes intermédios aos definidos pela grelha, originando perda ou ganho de massa se não forem corrigidos termos de correcção.

Para lidar com este problema, Ramkrishna (2000) sugere uma técnica que consiste em redistribuir as gotas entre os volumes vizinhos usando balanços mássicos ao número e à massa das entidades que ficariam localizadas entre dois pontos da grelha.

---

**Algoritmo 3.2** Correção da função de distribuição dos volumes das gotas-filhas resultantes da quebra  $\beta(v, v')$ .

---

```

for j=1:ngv
beta_aux(j, :) = 2.402./v(:) .* exp(-4.5*(2*v(j)-v(:)).^2./v(:).^2);
endfor

for i = 1:ngv
soma0(i) = v(i) / (2*sum(beta_aux(1:i,i) .* v(1:i) .* dv(1:i)));
end

for j = 1:ngv
beta(j, :) = soma0 .* beta_aux(j, :);
end

```

---

A necessidade desta correção surge concretamente nos termos de entrada de massa, ou seja, nos termos que traduzem o nascimento de gotas por coalescência e por quebra como descrito de seguida.

**Correção do termo de nascimento por quebra** A função de distribuição dos volumes das gotas-filhas resultantes da quebra,  $\beta(v, v')$ , é definida por Coualoglou e Tavlarides (1977) através de uma distribuição normal como descrito na Secção C. Para garantir a conservação de massa no termo de nascimento por quebra, após a discretização deve garantir-se que a distribuição da gota-mãe pelas gotas-filhas é feita de tal modo que se cumpra o balanço mássico a cada gota que sofre o fenómeno de quebra, isto é,

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Volume da gota } v \text{ que} \\ \text{morre por quebra} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Volume total das gotas } v' \\ \text{(inferiores a } v) \text{ que nas-} \\ \text{cem por quebra de } v \end{array} \right] \quad (3.56)$$

o que, em termos matemáticos, corresponde a

$$v_j = 2 \sum_{i=1}^j v_i \beta_{j,i} \Delta v_i. \quad (3.57)$$

Desta forma, a função de distribuição deve ser corrigida com o factor correctivo definido por

$$f_c = \frac{v_j}{2 \sum_{i=1}^j v_i \beta_{j,i} \Delta v_i}. \quad (3.58)$$

O código usado para redefinir esta função está apresentado no Algoritmo 3.2.

**Correcção do termo de nascimento por coalescência** A conservação de massa no termo de nascimento por coalescência,  $NC$ , definido por

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^j a_{i,i^*} f_{i,t} f_{i^*,t} \Delta v_i \quad (3.59)$$

pode ser garantida através da redistribuição cuidadosa das novas partículas pelos volumes representativos superior e inferior.

Quando uma nova partícula é formada por coalescência, o seu tamanho não corresponde a um tamanho representado se utilizada uma grelha logarítmica de razão diferente de 2. Kumar e Ramkrishna (1996) propõe que as gotas sejam redistribuídas para tamanhos vizinhos de tal forma que duas propriedades pré-escolhidas sejam exactamente preservadas. A redistribuição do conjunto de partículas com um tamanho  $v$  compreendido entre  $v_j$  e  $v_{j+1}$ , formadas devido a quebra ou coalescência, é feita de tal modo que uma fracção delas,  $\alpha$ , é recolocada em  $v_j$  enquanto a fracção complementar,  $1 - \alpha$ , é colocada em  $v_{j+1}$ . Para a conservação das duas propriedades número e massa da população, estas fracções devem ser tais que haja manutenção do momento de ordem zero,  $F_0$ , e do primeiro momento,  $F_1$ ,

$$\begin{aligned} \alpha F_0 + (1 - \alpha) F_0 &= F_0, \\ \alpha F_1 + (1 - \alpha) F_1 &= F_1. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Uma forma alternativa de lidar com o problema seria efectuar a distribuição não apenas pelos dois pontos vizinhos da grelha, mas por quatro pontos da grelha:  $v_{j-1}$ ,  $v_j$ ,  $v_{j+1}$  e  $v_{j+2}$ . Neste caso, seria necessário recorrer à preservação de quatro momentos (isto é, de quatro propriedades). A abordagem adoptada no presente trabalho recorre apenas aos dois pontos da grelha adjacentes ao volume da gota que se pretende redistribuir por não coincidir com a grelha pré-estabelecida.

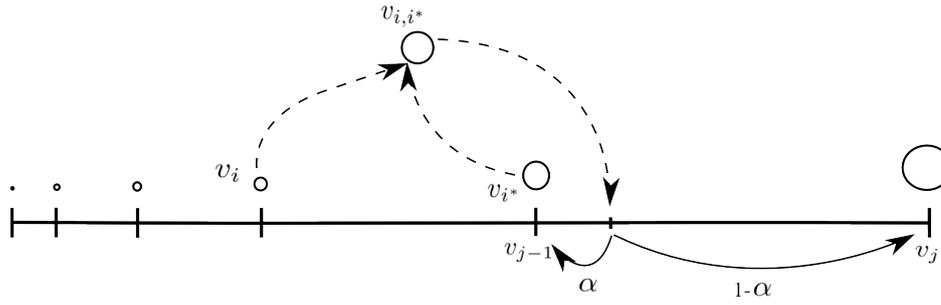
Esta abordagem está representada esquematicamente na Figura 3.2 e considera:

- Todas as possibilidades de coalescência dos volumes  $v_i$  com  $v_{i^*}$  dando origem a gotas de volume total  $v_{i,i^*} = v_i + v_{i^*}$ ;
- A determinação das gotas vizinhas  $v_{j-1}$  e  $v_j$  da gota  $v_{i,i^*}$  (ver Secção 3.3.2);
- O fraccionamento do número de gotas entre estas duas classes vizinhas de tal modo que o número de gotas seja conservado assim como a sua massa total (isto é, o seu volume total).

Para realizar o fraccionamento é preciso ter em conta os princípios descritos nas Equações (3.60) surgindo que

$$\alpha_{i,i^*} = \frac{v_j - v_{i,i^*}}{v_j - v_{j-1}}. \quad (3.61)$$

A implementação do processo descrito realizou-se segundo o código do Algoritmo 3.3.



**Figura 3.2.:** Coalescência das gotas  $v_i$  e  $v_{i^*}$  seguida da distribuição da gota resultante  $v_{i,i^*}$  pelas classes vizinhas  $v_{j-1}$  e  $v_j$ .

---

**Algoritmo 3.3** Definição do termo de nascimento por coalescência,  $e3$ .

---

```

for j=1:ngv
 for i=1:ngv
 vji = v(i)+v(j);
 k = klote(vji,vmin, ratio);
 if (k<=ngv)
 soma = f_tmp(j) * f_tmp(i) * h(j,i) * lambda(j,i) * dv(i) * 0.5;
 a1 = (v(k) - vji) / (v(k) - v(k-1));
 e3(k-1) = e3(k-1) + soma*dv(j)/dv(k-1) * a1 ;
 e3(k) = e3(k) + soma*dv(j)/dv(k) * (1.-a1);
 endif
 endfor
endfor

```

---

**Correcção da alimentação** De modo a garantir a manutenção da fracção volumétrica de fase dispersa nas alimentações após a discretização da sua distribuição (para cada equipamento), corrigiu-se a distribuição  $f_{entra}(v, t)$  de modo a cumprir o balanço mássico à fase dispersa

$$x_{V,0} = \sum_{j=1}^{N_C} f_{entra,j} v_j \Delta v_j, \quad (3.62)$$

através do uso do factor corrector  $f_c$  definido por:

$$f_c = \frac{x_{V,0}}{\sum_{j=1}^{N_C} f_{entra,j} v_j \Delta v_j}. \quad (3.63)$$

A definição e correcção da alimentação do misturador é apresentada no Algoritmo 3.4.

**Determinação dos índices da classe da gota  $v_{i,i^*}$**

No processo de coalescência, duas gotas de volumes pertencentes à malha juntam-se formando uma só com um volume bem definido  $v_{i,i^*}$  (ver Figura 3.2). Como

---

**Algoritmo 3.4** Definição e correcção da alimentação  $f_{entra}(v)$  utilizando a distribuição normal.

---

```
holdup = 0.050; % Fraccao volumetrica inicial
ve = 0.500e-9; % Volume medio da alimentacao
sigmae = 0.625e-10; % Desvio padrao da alimentacao

% Funcao de distribuicao de densidade numerica fe
fseed = 1./(sigmae*sqrt(2.*pi))*exp(-(v-ones(ngv,1)*ve).^2/(2*sigmae^2));
soma = sum(fseed.*v.*dv);
fentra = holdup/soma*fseed;

% Confirmacao da fraccao volumetrica da alimentacao
holdup0 = sum(fentra.*v.*dv)
```

---

**Algoritmo 3.5** Determinação do índice da classe onde a gota  $v_{i,j^*}$  se encontra.

---

```
function j = jlote(vii,vmin, ratio)
 j = floor(log10(vii/vmin) / log10(ratio) + 1) + 1;
endfunction
```

---

o volume resultante quase de certeza não vai coincidir com os volumes definidos pela malha (excepto para alguns casos especiais que podem surgir quando a razão geométrica da malha é 2), os volumes  $v_{j-1}$  e  $v_j$ , entre os quais a gota  $v_{i,j^*}$  se vai encontrar.

Para encontrar estes valores utiliza-se a Equação (3.51) que define a grelha dos volumes. Explicitando  $j$  naquela equação obtém-se

$$j = \log \left( \frac{v_{i,j^*}}{v_{min}} \right) / \log(r) + 1. \quad (3.64)$$

Esta equação encontra-se implementada segundo o Algoritmo 3.5.

### 3.3.3. Software utilizado

O algoritmo apresentado neste trabalho foi traduzido em GNU Octave, Matlab e GNU Octave/ C++.

GNU Octave e Matlab são linguagens computacionais desenvolvidas para computação matemática. A linguagem C++ é uma linguagem de médio nível de elevado desempenho.



## 4. Resultados e discussão

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados correspondentes aos modelos matemáticos e algoritmos desenvolvidos. Os modelos matemáticos e os respectivos algoritmos descritos anteriormente são neste capítulo analisados de forma a mostrar a sua capacidade de reproduzir a realidade de um misturador e de um decantador.

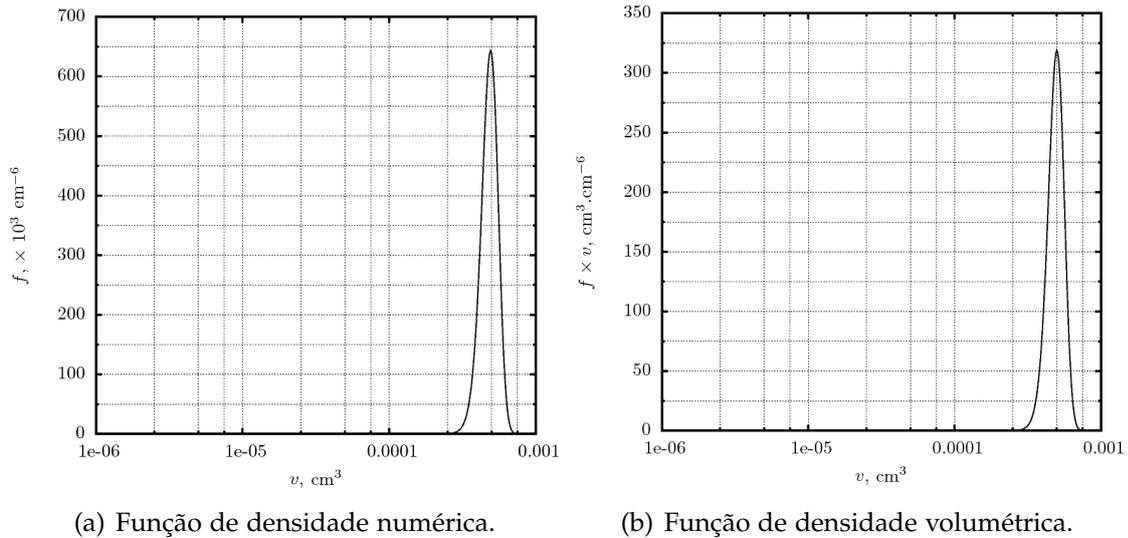
### 4.1. Misturador

Para teste do algoritmo implementado para o misturador foram escolhidos os casos A e B definidos por Ribeiro (1994). Os dois sistemas físico-químicos definidos pelos dois casos diferem entre si principalmente devido ao seu valor de tensão interfacial  $\sigma$ .

A Tabela 4.1 mostra as constantes usadas na definição dos dois sistemas. O caso A é apresentado como a mistura ternária de tolueno–acetona–água de tensão interfacial  $\sigma = 0.032 \text{ J.m}^{-2}$ . Já o caso B é definido pela mistura entre os componentes metilisobutilcetona–ácido acético–água cuja tensão interfacial é de  $\sigma = 0.009 \text{ J.m}^{-2}$ .

**Tabela 4.1.:** *Parâmetros usados na simulação do misturador (Ribeiro, 1994).*

| Denominação                                           | Caso A                  | Caso B                |
|-------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| $C_1$                                                 | $0.481 \times 10^{-2}$  |                       |
| $C_2$                                                 | $0.558 \times 10^{-1}$  |                       |
| $C_3 \text{ (m}^{-3}\text{)}$                         | $0.165 \times 10^{-2}$  |                       |
| $C_4 \text{ (m}^{-2}\text{)}$                         | $0.474 \times 10^{13}$  |                       |
| $\rho_d \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$                   | 860                     | 810                   |
| $\rho_c \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$                   | 1000                    |                       |
| $\mu_c \text{ (kg.m}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$      | 0.001                   |                       |
| $\sigma \text{ (J.m}^{-2}\text{)}$                    | 0.032                   | 0.009                 |
| $x_{V,feed}$                                          | 0.05                    |                       |
| $\bar{v}_0 \text{ (m}^3\text{)}$                      | $0.500 \times 10^{-9}$  |                       |
| $\bar{\sigma}_0 \text{ (m}^3\text{)}$                 | $0.625 \times 10^{-10}$ |                       |
| $[\bar{v}_{min}, \bar{v}_{max}] \text{ (m}^3\text{)}$ | $[10^{-12}, 10^{-9}]$   | $[10^{-16}, 10^{-9}]$ |
| $\theta \text{ (s)}$                                  | 120                     |                       |
| $\epsilon_m \text{ (W.kg}^{-1}\text{)}$               | 0.15                    |                       |
| N.º de classes de $v$                                 | 100                     |                       |



**Figura 4.1.:** Função de distribuição da densidade de gotas da alimentação do misturador segundo Ribeiro (1994).

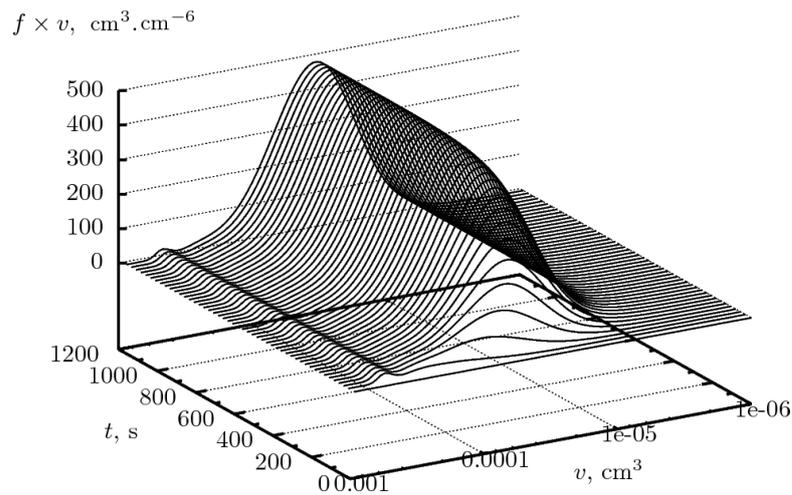
Em ambos os casos a água constitui a fase contínua. Quanto às fases que se dispersam, para o caso A tem-se o tolueno e para o caso B a metilisobutilcetona. O terceiro componente de cada caso distribui-se entre as duas fases até atingir o equilíbrio de concentrações.

A alimentação do misturador é definida apresentando a distribuição de tamanhos exibida na Figura 4.1.

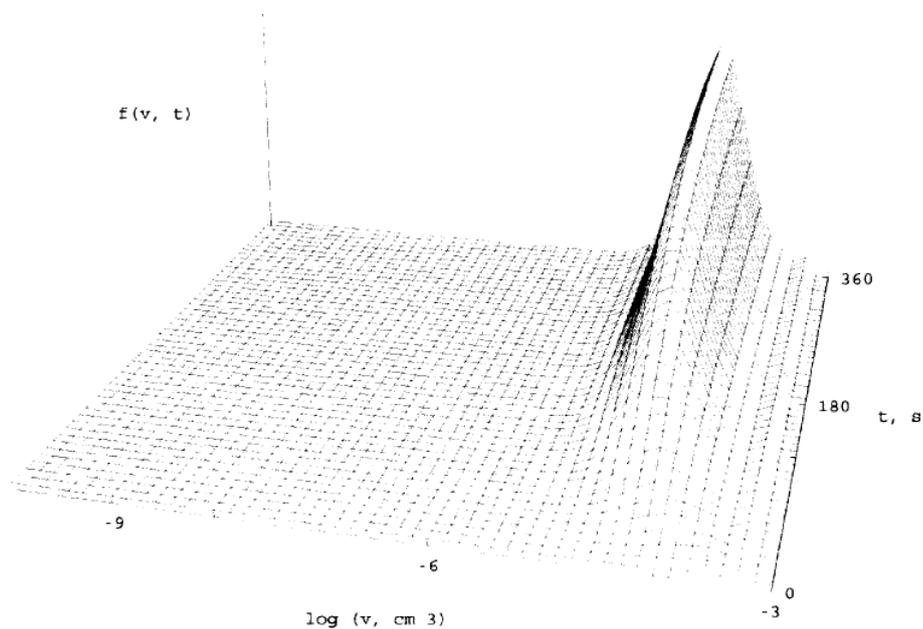
#### 4.1.1. Convergência

Foram realizados testes de simulação para verificar se a solução numérica do sistema de equações implementado convergia para a solução reportada em Ribeiro (1994). A simulação foi realizada para um tempo final correspondente a  $10 \theta$  ( $= 1200$  s) e com um intervalo de amostragem de  $\Delta t = 1$  s. Os resultados constantes da Figura 4.2 mostram a evolução do sistema até atingir o estado estacionário.

Inicialmente o sistema contém apenas fase contínua pelo que, para  $t = 0$  s, se parte de uma distribuição nula de gotas. À medida que a alimentação entra no misturador, começa a haver cada vez mais fase dispersa até que se atinge um estado estacionário, onde existirá dentro do misturador uma fracção de fase dispersa exactamente igual à da alimentação embora com uma distribuição de tamanhos diferentes, dadas as condições de agitação que se verificam no misturador. De facto é possível observar que a distribuição de gotas sofre um desvio considerável no sentido dos volumes menores desde o tempo inicial até se estabelecer o estado estacionário final. O pico menos intenso deve a sua existência à distribuição da alimentação (ver Figura 4.1) e corresponde àquelas gotas entradas no sistema e que ainda não sofreram quebra. Naturalmente, a intensidade deste pico ( $< 100 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-6}$ ) será inferior à intensidade



(a) Algoritmo implementado.



(b) Ribeiro (1994).

**Figura 4.2.:** Função de densidade volumétrica de gotas (Caso A).

do pico da alimentação (cerca de  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-6}$ ), porque a acção mecânica das pás do misturador provocou já a quebra da maioria das gotas que entraram no misturador.

A fim de mostrar uma comparação mais detalhada dos resultados obtidos com os de Ribeiro (1994), representam-se na Figura 4.3 os perfis correspondentes a três tempos específicos: 83, 166 e 1200s, para ambos os casos A e B. É aqui bem perceptível a grande diferença de intensidades dos picos das curvas bimodais, independentemente de ser no caso A ou no caso B – o que seria expectável.

Comparando com os resultados obtidos por Ribeiro (1994) para cada um dos dois casos, pode constatar-se que o modelo desenvolvido consegue reproduzir as curvas apresentadas pela autora, nomeadamente em termos da evolução ao longo do

tempo, dos valores médios das distribuições previstas e respectivos desvios-padrão. Há, contudo, uma ligeira discrepância em termos de número de gotas previstas entre o presente trabalho e o de Ribeiro (1994). Isto traduz-se num ligeiro alongamento vertical das curvas correspondentes ao trabalho aqui desenvolvido relativamente às curvas apresentadas por Ribeiro (1994). Esta diferença é mais perceptível no caso B do que no A provavelmente por a representação gráfica de Ribeiro (1994) permitir maior sensibilidade no caso B (já que a curva ocupa maior altura do gráfico). De facto, no caso A os resultados previstos poder-se-iam considerar praticamente idênticos aos de Ribeiro (1994).

Esta diferença suscitou uma análise muito detalhada e cuidada de todo o modelo e código desenvolvidos (para a identificação de eventuais erros de implementação) persistindo, por fim, a ideia de que a diferença seria eventualmente ocasionada por uma diferença de condições (parâmetros ou condições operatórias) não explicitamente mencionadas em Ribeiro (1994).

#### 4.1.2. Conservação de massa

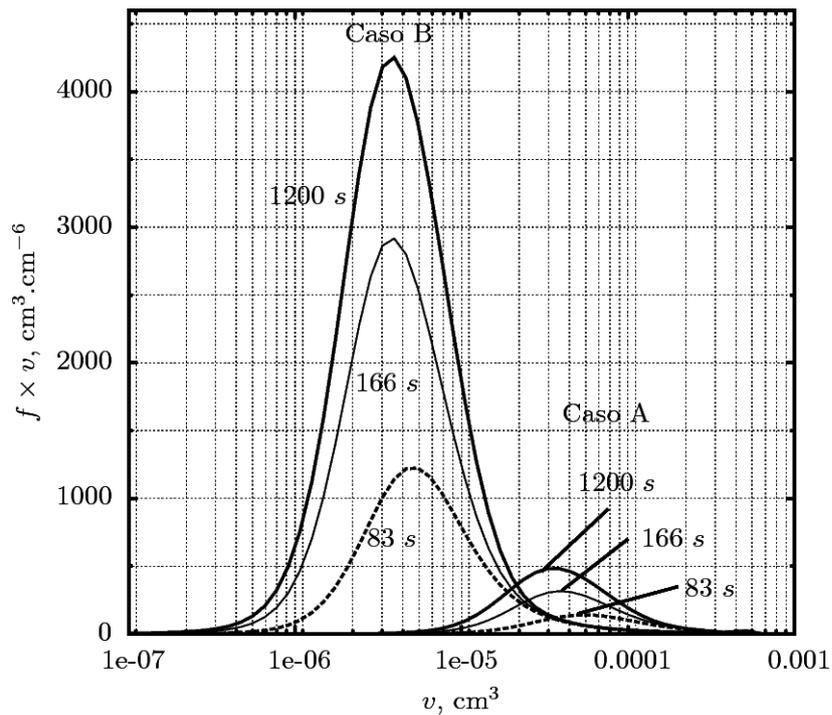
Por quebra e coalescência de gotas-mãe, gotas-filhas são formadas com uma massa que pode ser directamente relacionada com a da gota-mãe.

Tal como refere Ribeiro (1994), uma forma de investigar a exactidão do modelo é observar a previsão da variável fracção volumétrica de fase dispersa no todo da dispersão. Para haver conservação de massa (e considerando a massa volúmica da fase dispersa constante) é estritamente necessário que a fracção volumétrica de fase dispersa à saída do misturador (quando em estado estacionário) iguale a fracção volumétrica de fase dispersa na alimentação. No misturador, quando atingido o estado estacionário, a fracção volumétrica de fase dispersa  $x_V$  dentro do reactor — iniciada a zero por haver no início apenas fase contínua no misturador — iguala à fracção da alimentação correspondente a  $x_{V,feed}=0.05$ . Este valor é, por isso, um óptimo indicador da existência de conservação de volume (ou seja, de massa) no sistema (Ribeiro, 1994).

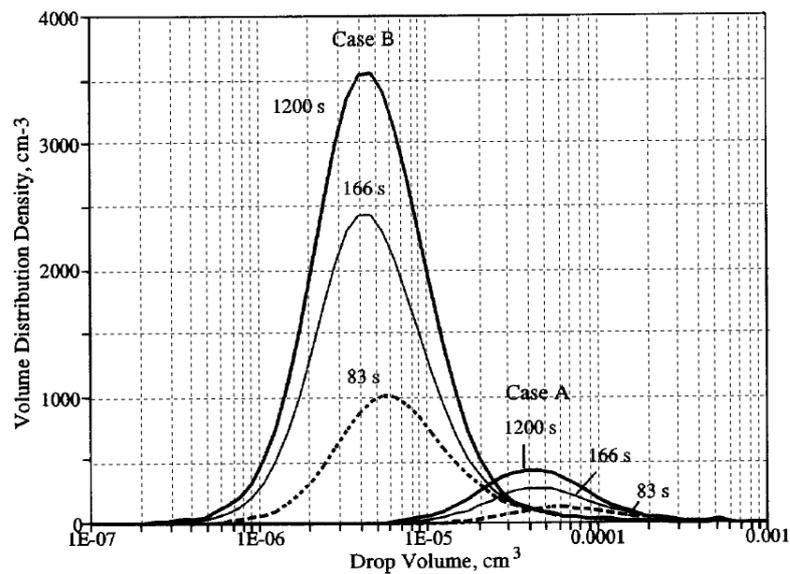
Por observação da evolução da fracção volumétrica da fase dispersa  $x_V$  dentro do vaso de mistura na Figura 4.4, verifica-se que o seu valor tende assintoticamente para a fracção volumétrica da alimentação o que, para além de confirmar a inexistência de perda ou ganho de massa, segundo Ribeiro (1994) é um excelente indicador da exactidão dos resultados numéricos obtidos pelo método de discretização directa.

Ainda neste contexto, é interessante analisar as taxas de quebra e coalescência de gotas, que podem ser representadas em termos de número ou volume de gotas no sistema.

Ao analisar, por exemplo, o fenómeno de coalescência na Figura 4.5(a) é possível verificar que o número de gotas que morrem é o dobro do número de gotas nascidas — Figura 4.5(a). Este comportamento está de acordo com o facto de se ter considerado a coalescência binária, morrendo o dobro do número de gotas que nasce. Ao avaliar



(a) Algoritmo implementado.



(b) Ribeiro (1994).

**Figura 4.3.:** Função de distribuição da densidade volumétrica de gotas aos 83, 166 e 1200 s.

o volume de gotas que nasce e morre na Figura 4.5(b), pode constatar-se que são exactamente iguais, o que é explicado pelo facto do volume total das gotas que se dividem originar novas gotas com o mesmo volume total não existindo perda nem ganho de volume e, por isso, conservação de massa, já que a massa volúmica é constante.

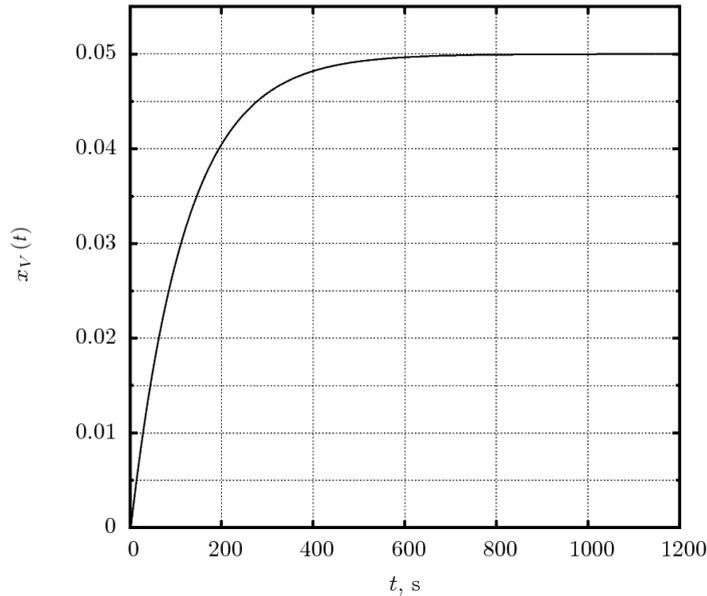


Figura 4.4.: *Fracção volumétrica da fase dispersa (Caso A).*

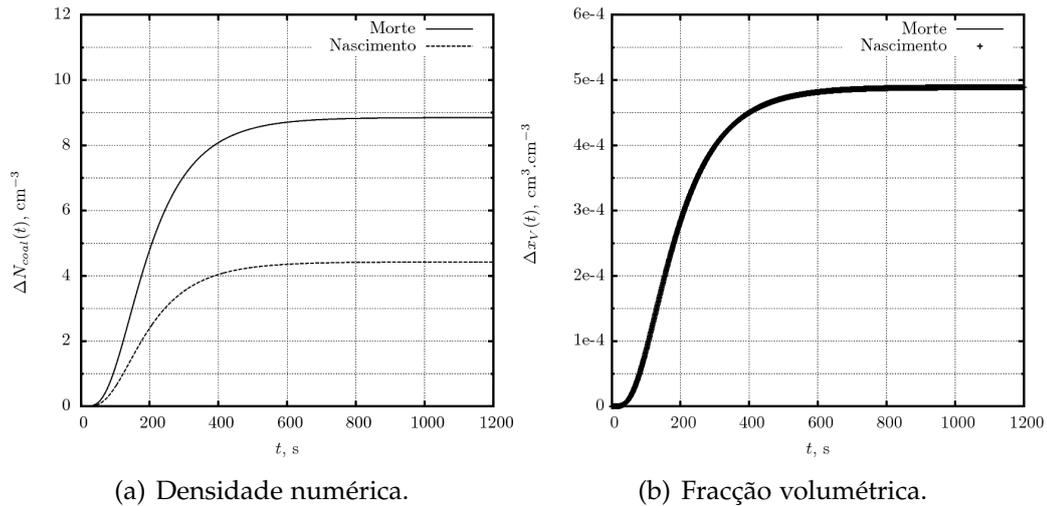
### 4.1.3. Tensão interfacial

As moléculas na superfície de um líquido estão sujeitas a elevadas forças de atracção das moléculas interiores. A resultante dessas forças — cuja direcção num qualquer ponto desta é a mesma do plano tangente à superfície — actua de maneira a que a superfície líquida seja a menor possível e é denominada por tensão superficial. A superfície ou interface onde a tensão existe está situada entre o líquido e o seu vapor saturado no ar, normalmente à pressão atmosférica. A tensão pode também existir entre dois líquidos imiscíveis sendo então chamada de tensão interfacial  $\sigma$  (Bussi, 2010).

Para encontrar a influência de  $\sigma$  na distribuição de gotas de um dado sistema foram escolhidos os casos A e B com tensões de  $0.032$  e  $0.009 \text{ W.kg}^{-1}$ , respectivamente, tal como Ribeiro (1994). A Figura 4.3 mostra a evolução da distribuição de gotas para cada um dos casos. É possível identificar que, com o aumento das forças interfaciais do sistema físico-químico, existe uma maior dificuldade na quebra das gotas e, por isso, as gotas-filhas não se estendem por volumes menores. O caso B da figura, por exemplo, mostra a sua grande facilidade em atingir menores valores de volumes de gotas contrariamente ao caso A com maior tensão interfacial. Em termos de modelização, os factos observados explicam-se pela elevada dependência das frequências de interacção de quebra e coalescência do valor da tensão interfacial  $\sigma$  do sistema.

### 4.1.4. Domínio da propriedade volume de gota

Ribeiro (1994) no seu trabalho utiliza diferentes domínios para cada um dos casos que apresenta (Tabela 4.1). Para além disso, a autora restringe-os no seu modelo a



**Figura 4.5:** *Variação das gotas devido ao fenómeno de coalescência (Caso A).*

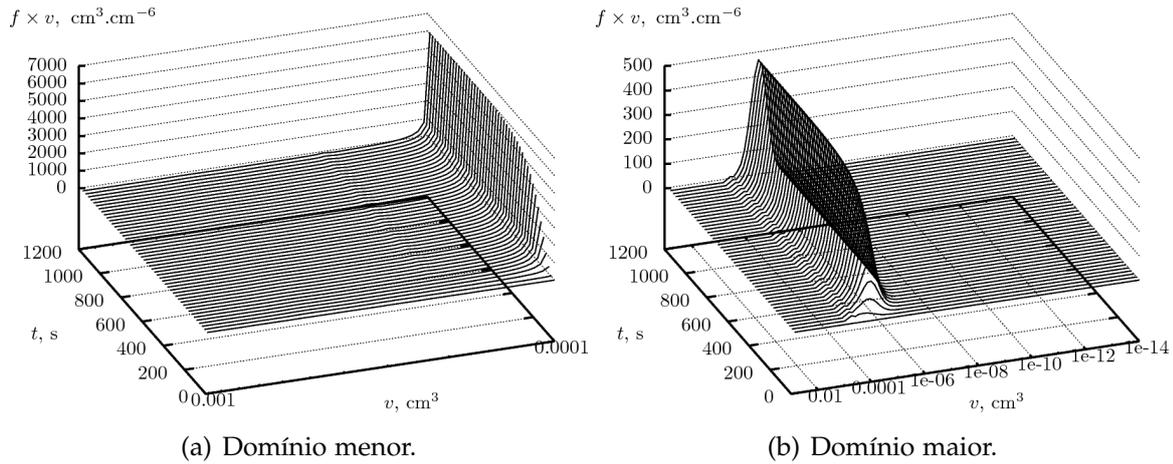
determinados intervalos de valores que podem limitar o desenvolvimento da distribuição de gotas por volumes menores que  $v_{min}$  ou maiores que  $v_{max}$ , uma vez que as gotas podem assumir qualquer valor no intervalo  $[0, \infty]$ .

Por análise do modelo, apenas as funções de interacção, que contêm a informação da frequência de coalescência e quebra assim como a distribuição das gotas-mãe ao longo do domínio de volumes, é que podem limitar a extensão das gotas da alimentação para maiores ou menores valores de volumes. Daí que o estudo do maior ou menor domínio de volumes definido no modelo será importante na compreensão desta questão.

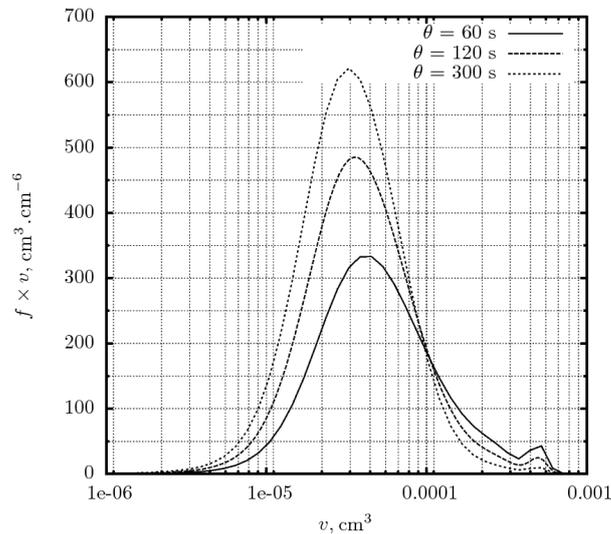
Tendo como base o caso A, cuja distribuição se encontra apresentada na Figura 4.2, procedeu-se à redução do domínio dos volumes para  $[1 \times 10^{-4}, 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3]$ . A Figura 4.6(a) mostra como um domínio mal escolhido impede a obtenção de uma solução correcta. O modelo, dado que não consegue estender a variável volume a valores inferiores aos imposto pelo domínio, prevê (na situação (a)) que todas as gotas ficam no volume  $0.0001 \text{ cm}^3$ , empolando os valores da função de distribuição nesse volume máximo permitido.

Já se o domínio do volume de gotas for aumentado face ao apresentado no caso base não se verifica qualquer alteração, como esperado. A Figura 4.6(b) mostra o comportamento da distribuição quando escolhido o domínio  $[10^{-14}, 10^{-2} \text{ cm}^3]$ . Apesar das gotas se poderem estender por um maior domínio de volumes, a distribuição encontrada é semelhante à de Ribeiro (1994). A distribuição de gotas fixa-se em torno dos valores mostrados devido às limitações que o modelo de interacção impõe nos fenómenos de quebra e coalescência face as propriedades do sistema físico-químico.

Ribeiro (1994), apesar da informação não estar explícita, escolheu possivelmente o domínio dos volumes de gota tendo em consideração os valores obtidos experimentalmente daí a precisão do domínio para o sistema físico-químico em questão.



**Figura 4.6.:** Função de distribuição da densidade volumétrica de gotas para diferentes domínios (Caso A). Repare-se na diferença das escalas dos eixos verticais.



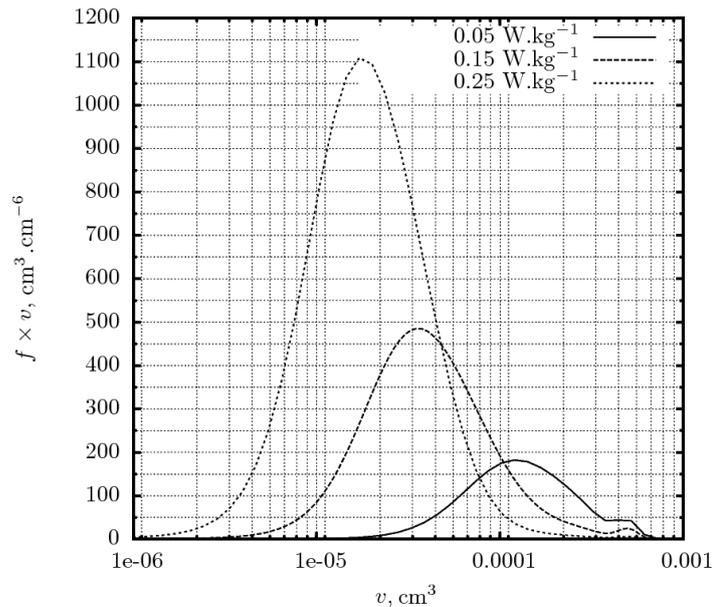
**Figura 4.7.:** Função de distribuição da densidade volumétrica de gotas em  $t=1200$  s para os tempos de residência 60, 120 e 300 s (Caso A).

#### 4.1.5. Tempo de residência

O tempo de residência do vaso de mistura fornece a indicação da relação entre o volume da dispersão  $V$  e do caudal  $Q$  (considerado constante à entrada e saída do vaso). Portanto, ao alterar qualquer uma destas variáveis, verifica-se a alteração do tempo de residência e, conseqüentemente, do comportamento do sistema.

Para estudar a influência do tempo de residência foram realizados três ensaios que tomam diferentes valores de  $\theta$  considerando como base o Caso A.

A Figura 4.7 mostra os resultados obtidos pelos três ensaios em estado estacionário, podendo constatar-se a diminuição do tamanho das gotas com o aumento consecutivo dos tempos de residência. Dado que uma determinada gota perma-



**Figura 4.8.:** Função de distribuição da densidade volumétrica de gotas em  $t=1200 \text{ s}$  para as potências de agitação de  $0.05$ ,  $0.15$  e  $0.25 \text{ W.kg}^{-1}$  (Caso A).

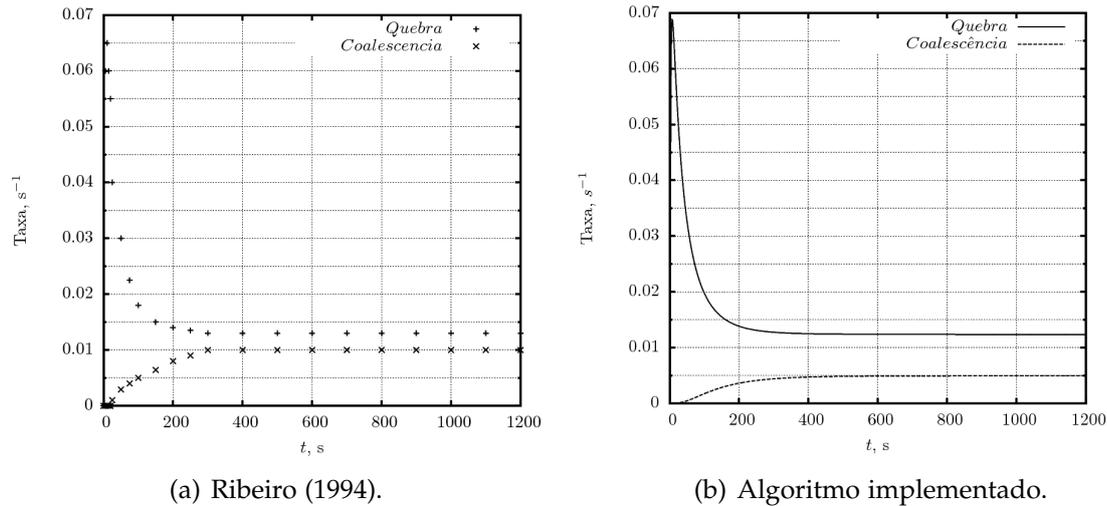
neces durante mais tempo dentro do vaso de agitação, fica sujeita a uma maior acção da mecânica das pás e, portanto, a uma maior quebra justificando os resultados de simulação.

#### 4.1.6. Potência de agitação

Para estudar a influência da potência de agitação foram realizados alguns ensaios utilizando o caso A como base. Os ensaios diferiram entre si pelo valor de potência de agitação que tomavam, sendo  $0.05$ ,  $0.15$  e  $0.25 \text{ W.kg}^{-1}$  os valores escolhidos.

Comparando as diferentes distribuições em estado estacionário na Figura 4.8 é possível verificar o deslocamento da distribuição para volumes de gotas menores aquando do aumento da potência de agitação  $\epsilon_m$ , ou seja, agitação da dispersão presente no vaso é mais eficaz tornando o fenómeno de quebra mais relevante.

Para o valor de potência de agitação  $0.15 \text{ W.kg}^{-1}$ , determinaram-se as taxas de quebra e coalescência de modo a observar criticamente a evolução do sistema com base nos fenómenos físicos que estão a ocorrer. A Figura 4.9 mostra os resultados obtidos e permite a comparação com os resultados de Ribeiro (1994). Assim, no início da simulação, os fenómenos de quebra têm uma enorme relevância uma vez que a mistura antes de entrar no vaso continha gotas de grandes dimensões. A coalescência ocorre também no vaso devido à enorme probabilidade de colisão entre as partículas contidas no vaso. Com a passagem do tempo, a coalescência aumenta por existirem cada vez mais gotas no vaso e então aumenta a probabilidade de colisão. Porém, a coalescência não é tão relevante como a quebra. Em alguns trabalhos de modelização do misturador, a coalescência chega a ser desprezada.



**Figura 4.9.:** Taxas de quebra e coalescência (Caso A). O gráfico (a) foi construído a partir dos dados reportados em Ribeiro (1994).

Por comparação das Figuras 4.9(a) e 4.9(b) observa-se que o fenómeno de coalescência previsto fica aquém do sugerido por Ribeiro (1994). Este gráfico traduz a diferença já discutida na Secção 4.1.1. A diferença assinalada só é significativa em estado transiente, esbatendo-se por completo ao atingir o estado estacionário.

#### 4.1.7. Número de classes de volumes

Para estudar a influência do número de intervalos considerados na discretização da variável volume de gota foram realizados testes para 16, 24, 32, 64, 96 e 120 intervalos.

A Tabela 4.3 (página 60) mostra os tempos de CPU de cada teste implementado em diferentes linguagens de programação. Ribeiro (1994) implementou o seu algoritmo em Fortran 77. Por sua vez, o algoritmo desenvolvido no presente trabalho foi implementado de três diferentes formas: GNU Octave, Matlab e GNU Octave/C++. Como seria de esperar, com o aumento do número de intervalos de discretização, o tempo de CPU aumenta uma vez que é preciso resolver numericamente um maior número de equações diferenciais-parciais (uma para cada intervalo de volumes). Comparando o tempo de computação das diferentes linguagens verificam-se tempos superiores aos de Ribeiro (1994) nas linguagens GNU Octave e Matlab. Além disso, os tempos apresentados em GNU Octave são superiores em uma ordem de grandeza aos tempos em Matlab. Tal é explicado pela pré-compilação do código no Matlab, enquanto que no GNU Octave o código é interpretado linha a linha, tornando-se assim mais moroso. Devido aos tempos elevados que o código implementado apresentava em Octave e Matlab, reescreveu-se parcialmente o programa em C++. Nesta nova linguagem verificou-se um melhoramento significativo dos tempos de computação sendo uma ordem de grandeza inferiores aos publicados por Ribeiro (1994).

De facto, a linguagem C++ é uma linguagem de médio nível permitindo um elevado desempenho em todas as aplicações em que é utilizada.

A Tabela 4.3 mostra também o volume médio de gotas  $\bar{v}$  e a fracção volumétrica obtidos para estado estacionário. Os resultados de volume médio das gotas mostram-se bastante próximos dos obtidos por Ribeiro (1994) com erro entre os 6 e 8 %. Os valores de fracção volumétrica de fase dispersa em estado estacionário,  $x_V$ , mostram-se também bastante satisfatórios. A partir de 32 classes é possível verificar já uma boa concordância com os resultados de Ribeiro (1994) sendo para este número de classes que Ribeiro (1994) afirma a obtenção de um perfil concordante com os dados experimentais.

### 4.1.8. Quebra pura

Vários são os trabalhos na literatura que estudam os fenómenos de quebra pura (Kumar e Ramkrishna, 1996; Pruss e Warnecke, 1998; Kiparissides, 2006; Raikar *et al.*, 2009; Bas *et al.*, 2009; Bruns *et al.*, 2009). Para o caso de misturadores de emulsões, por exemplo, é possível aproximar o sistema a fenómenos de quebra pura como fez Raikar *et al.* (2009).

Para proceder à reprodução de um caso de quebra pura, os termos de coalescência de gotas do código implementado são anulados, mantendo-se todas as constantes do trabalho de Ribeiro (1994)<sup>1</sup>.

A representação da Figura 4.10(a) mostra como evoluiu o sistema na simulação havendo deslocamento do pico máximo da distribuição no sentido dos volumes menores. Tal como Raikar *et al.* (2009) concluíram, o número total de gotas no misturador aumenta ao longo do tempo tendendo para um valor estacionário, enquanto o número de gotas de maior volume diminui e o número de gotas de menores dimensões aumentam.

A observação da diminuição do volume médio das gotas na Figura 4.10(b) comprova como o misturador faz deslocar bastante a distribuição das gotas para menores valores de volume.

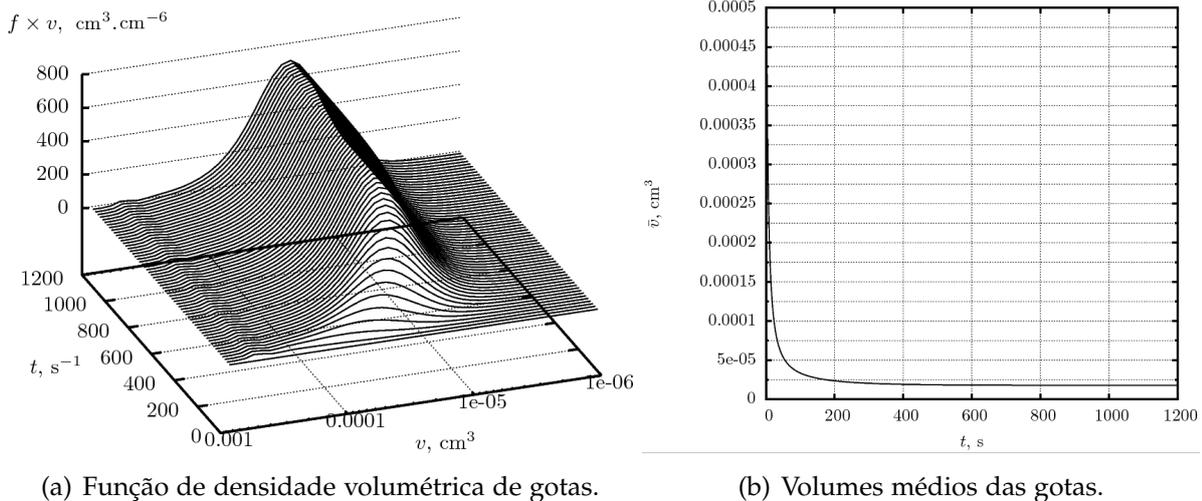
## 4.2. Decantador

O algoritmo implementado para o decantador foi testado para uma mistura de sulfato de sódio e LIX 64N<sup>2</sup> definida de acordo com o trabalho de Ruiz (1985), a que também recorreram Pinto (2004) e Gomes (2005).

A Tabela 4.2 mostra as constantes usadas na definição do sistema físico-químico. Neste sistema, o sulfato de sódio consiste na fase contínua enquanto que a fase

<sup>1</sup>Não foi possível a simulação de nenhum sistema dos artigos referidos devido à ausência de dados necessários à sua implementação.

<sup>2</sup>O componente LIX 64N, com número do Chemical Abstracts Service (CAS) 39453-37-7, é um composto muito utilizado na indústria mineira para extração de minérios como é o caso do cobre.



(a) Função de densidade volumétrica de gotas.

(b) Volumes médios das gotas.

**Figura 4.10.:** Comportamento do misturador para a existência de quebra pura (Caso A).

dispersa é representada pelo LIX 64N.

O decantador apresenta características que devem ser tidas em consideração. Para as experiências de Ruiz (1985) foi utilizado um decantador com forma de caixa rectangular de 100 cm de comprimento, 20 cm de largura e 20 cm de altura. Este compartimento contém uma fenda horizontal por onde entra e se distribui a dispersão localizada a 13.5 cm de altura e com as dimensões  $19 \text{ cm} \times 0.9 \text{ cm}$ .

A alimentação definida segundo as equações descritas na Secção 3.3.2 e 3.3.2 apresenta o perfil representado na Figura 4.11.

#### 4.2.1. Solução numérica

Foram realizados testes de simulação para verificar se a solução numérica do sistema de equações implementado convergia para a solução reportada por Ruiz (1985). A simulação foi realizada para uma discretização ao longo do comprimento do decantador.

Os resultados da Figura 4.12 mostram a evolução do sistema. A distribuição do caudal de gotas vai-se alterando ao longo do comprimento do decantador com uma progressiva diminuição do pico e deslocação no sentido de volumes maiores – como seria expectável que acontecesse num decantador. Este comportamento explica-se facilmente com base nos fenómenos que acontecem no interior da banda: a coalescência de gotas com a interface contribuem para a diminuição de fase dispersa o que se traduz na diminuição do caudal numérico de gotas  $z(v, x)$  e a coalescência entre gotas é a responsável pelo deslocamento do pico no sentido dos volumes maiores.

Este aumento das dimensões das gotas (devido ao fenómeno de coalescência entre as próprias gotas) dificulta a sua saída através da interface activa, uma vez que a coalescência das gotas com a interface é mais intensa quanto menores forem as gotas, como exposto na Secção C. Este facto pode ser comprovado na Figura 4.12(b)

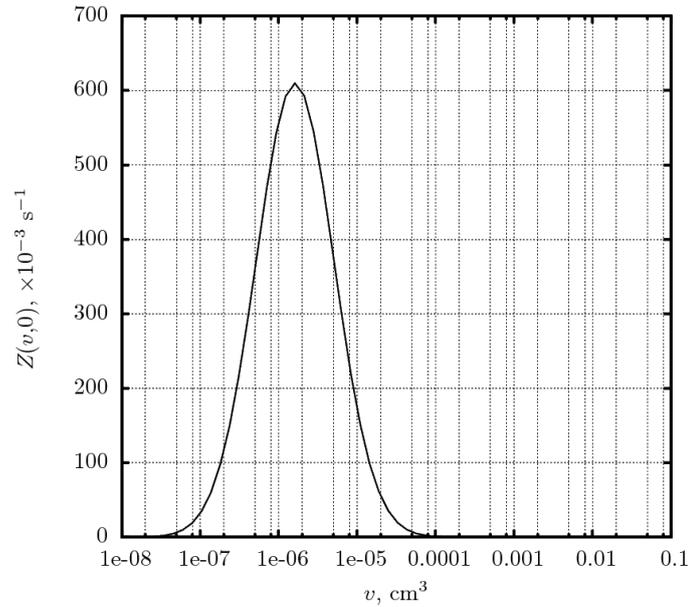


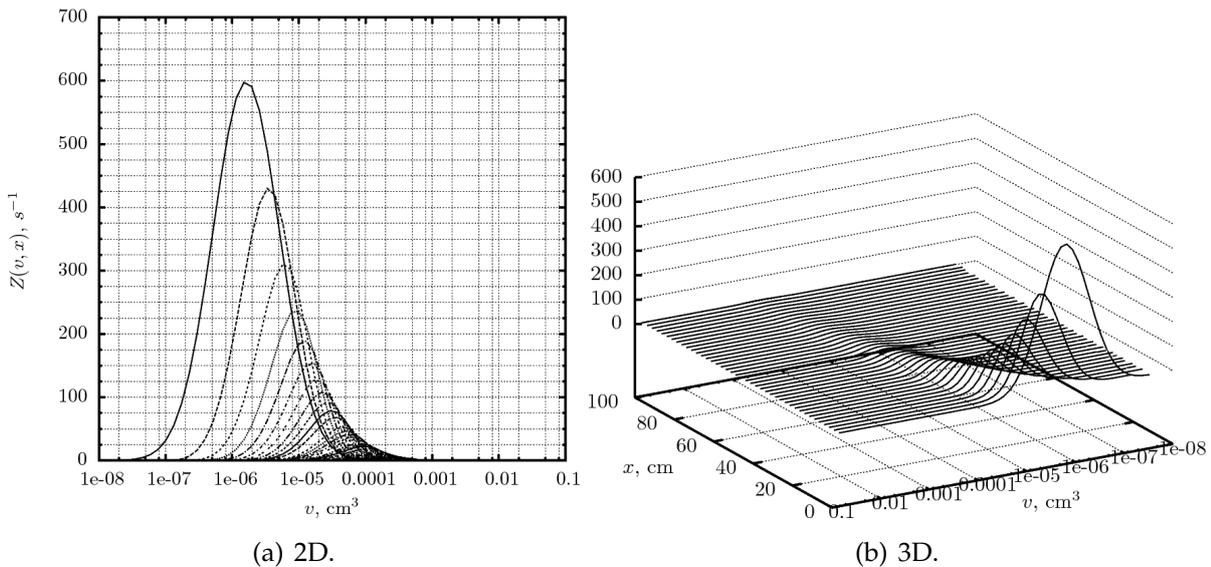
Figura 4.11.: Caudal numérico de gotas da alimentação do decantador segundo Ruiz (1985).

Tabela 4.2.: Parâmetros usados na simulação do decantador (Ruiz, 1985)\*.

| Denominação                                    | Valor                                         |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| $\rho_d$ (kg.m <sup>-3</sup> )                 | 813                                           |
| $\rho_c$ (kg.m <sup>-3</sup> )                 | 1029                                          |
| $\mu_d$ (kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) | 0.00194                                       |
| $\mu_c$ (kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) | 0.00116                                       |
| $\sigma_d$ (J.m <sup>-2</sup> )                | 0.0564–0.0582                                 |
| $\sigma_c$ (J.m <sup>-2</sup> )                | 0.0268–0.0272                                 |
| $x_{V,0}$                                      | 0.50                                          |
| $Q_d(0)$ (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )    | $2.0 \times 10^{-5}$                          |
| $\bar{v}_0$ (mm <sup>3</sup> )                 | 0.0060298                                     |
| $\bar{\sigma}_0$ (mm <sup>3</sup> )            | 1.1461                                        |
| $[v_{min}, v_{max}]$ (m <sup>3</sup> )         | $[2.65 \times 10^{-14}, 7.07 \times 10^{-8}]$ |
| N.º de classes de $v$                          | 56                                            |
| N.º de classes de $x$                          | 200                                           |
| $c$ (cm <sup>-1</sup> )                        | $6.894 \times 10^{-3}$                        |
| $A_0$ (m <sup>2</sup> )                        | $1.71 \times 10^{-3}$                         |
| $L_M$ (m)                                      | 0.30                                          |
| $x_{V,M}$                                      | 0.70                                          |
| $\eta^*(x)$                                    | 1.0                                           |
| $\lambda^*$ (s <sup>-1</sup> )                 | 0.17                                          |
| $a_0$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )       | $0.004 \times 10^{-6}$                        |

\*Uma vez que não foi possível o acesso à tese de doutoramento de Ruiz (1985), esta informação foi obtida de forma indirecta através de Pinto (2004) e Gomes (2005).

através da observação do declive da linha que percorre todos os pontos máximos das distribuições de volumes ao longo do comprimento do decantador. À entrada



**Figura 4.12.:** Caudal numérico de gotas ao longo do decantador.

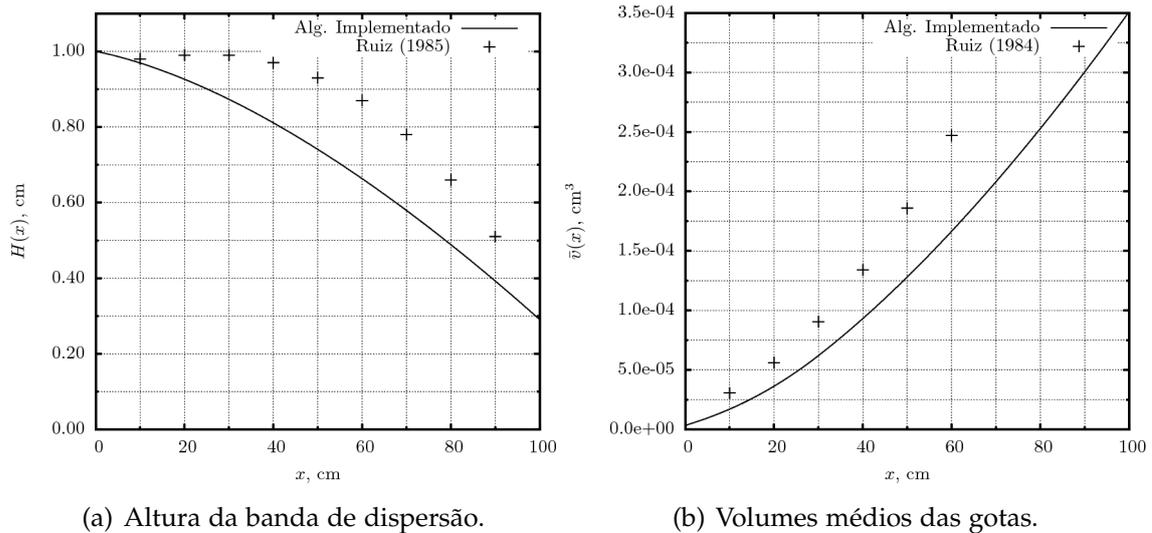
do decantador, as gotas saem através da interface mais intensamente, verificando-se uma descida acentuada da distribuição. Contudo, ao coalescerem entre si, este perfil tende-se a achatar-se revelando ser eficaz a saída de gotas através da interface à medida que estas se vão aproximando do fim do decantador.

#### 4.2.2. Altura da banda de dispersão e volumes médios de gotas

A variação longitudinal da altura da banda de dispersão determinada pelo algoritmo implementado pode ser observada na Figura 4.13(a).

A altura prevista apresenta um perfil decrescente ao longo do decantador. A permanente passagem de gotas para a fase leve em cada elemento de volume devido à coalescência da gotas com a interface provoca a diminuição do volume total de dispersão nesse elemento de volume. Consequentemente, e dado que a altura é dependente do volume de dispersão, através da relação presente na Equação (3.41), a altura da banda vai diminuir. Contudo, facilmente se verifica que os valores obtidos apresentam discrepâncias significativas, relativamente aos resultados publicados por Ruiz (1985), apesar de serem da mesma ordem de grandeza.

Também relativamente ao volume médio de gotas ao longo do comprimento do decantador é possível realizar uma comparação com os resultados de Ruiz (1985) exibidos na Figura 4.13(b). Ambos apresentam um volume médio ao longo do decantador com um crescimento cada vez maior (segunda derivada positiva, concavidade voltada para cima) devido ao crescimento resultante do fenómeno de coalescência entre gotas já que a coalescência entre gotas maiores afecta mais a variação do volume médio do que a coalescência para gotas menores (no início do decantador). Contudo, apesar do andamento semelhante, os valores não correspondem aos apre-



**Figura 4.13.:** *Altura da banda de dispersão e volumes médios das gotas ao longo do comprimento do decantador.*

sentados na tese da autora, embora sejam valores da mesma ordem de grandeza, o que (considerando a gama alargada dos volumes em estudo) valoriza muitos os resultados obtidos.

### 4.2.3. Conservação de massa

No modelo do decantador é igualmente importante verificar a existência da conservação de massa no processo de coalescência entre gotas. É necessário garantir que: a massa que desaparece devido à coalescência entre as gotas  $v - v'$  e  $v'$  seja igual à massa da gota  $v$  que aparece devido ao mesmo fenómeno.

A Figura 4.14 mostra o caudal numérico (isto é, o número de gotas por unidade de tempo) e volumétrico de gotas devido aos fenómenos de coalescência entre gotas (nascimento e morte) e coalescência entre gotas e interface activa. Tal como descrito para o caso do misturador, o número de gotas que morre é o dobro do que nasce devido à coalescência ser binária. Daí a observação da taxa de nascimento na Figura 4.14(a) ser metade da taxa de morte. Relativamente aos caudais volumétricos apresentados na Figura 4.14(b), é possível confirmar a sobreposição das duas curvas relacionadas com a coalescência entre gotas, facto que confirma a conservação de massa.

Como já discutido na secção anterior, confirma-se também pela observação destas figuras o decréscimo dos caudais de gotas ao longo do comprimento do decantador.

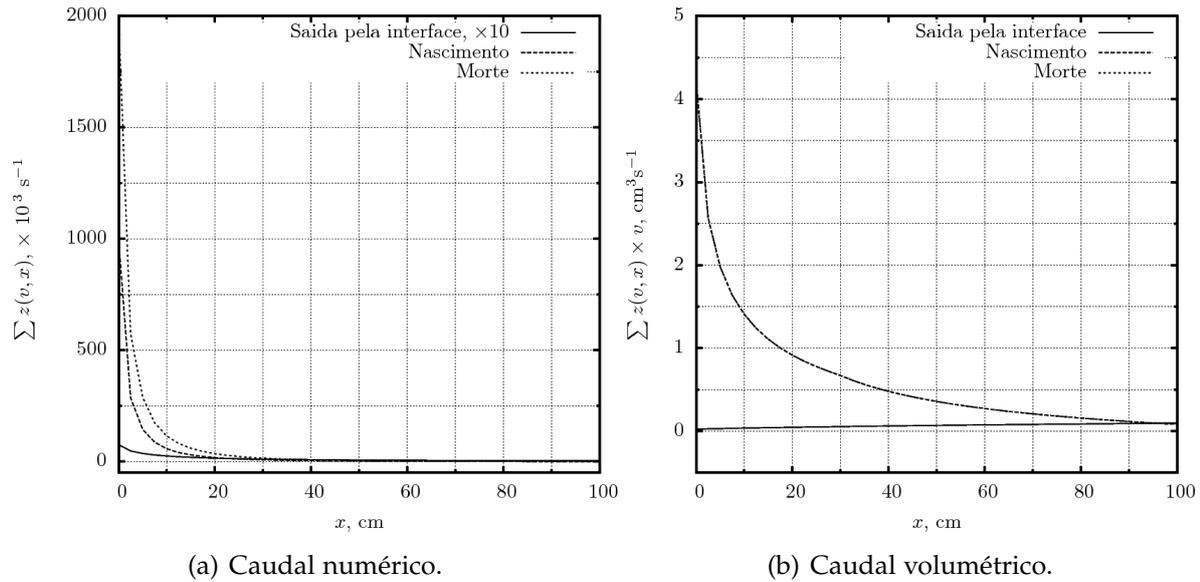


Figura 4.14.: Caudal de gotas devido a cada fenómeno ao longo do decantador.

#### 4.2.4. Caudal de fase dispersa

O caudal de fase dispersa consiste no caudal volumétrico de gotas a atravessar o elemento de volume. A Figura 4.15(a) mostra a evolução desta grandeza ao longo do decantador. Inicialmente, toma valores de  $2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ao longo do decantador este caudal diminui devido à fuga da fase dispersa através da interface activa. A velocidade longitudinal é imposta pela Equação (3.37) e traduz-se no gráfico da Figura 4.15(b).

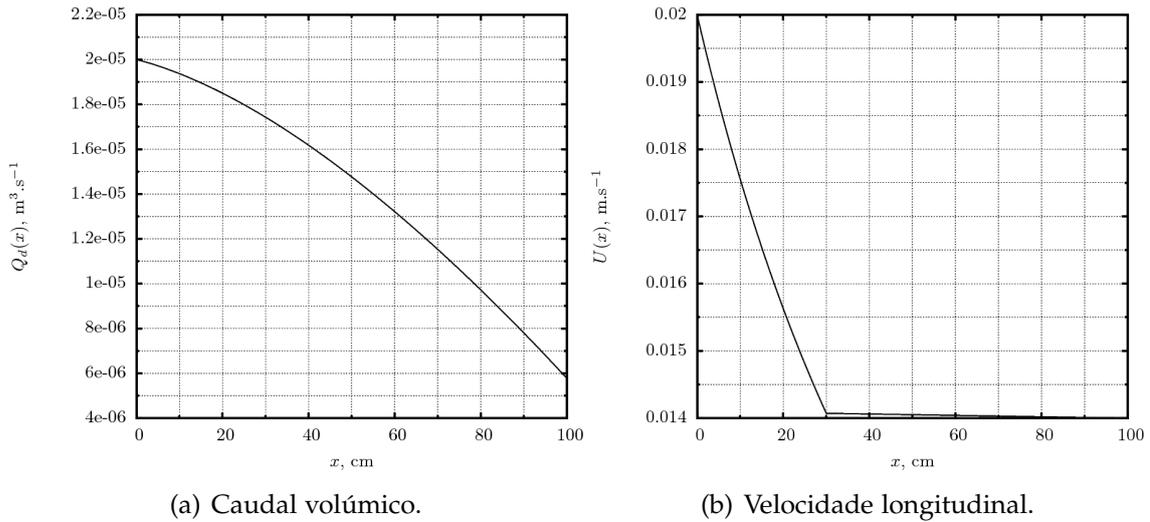
#### 4.2.5. Fracção volumétrica da fase dispersa

Pela análise da Equação (3.39) referente ao cálculo da fracção volumétrica, na posição inicial tem-se uma fracção igual à da alimentação. Tal como sugerido por Pinto (2004, página 3.48), impõe-se o aumento da fracção volumétrica da fase dispersa até se atingir o comprimento  $L_M$ . A partir deste ponto a fracção estabiliza em  $x_{V,M}$ . O perfil descrito é comprovado na Figura 4.16.

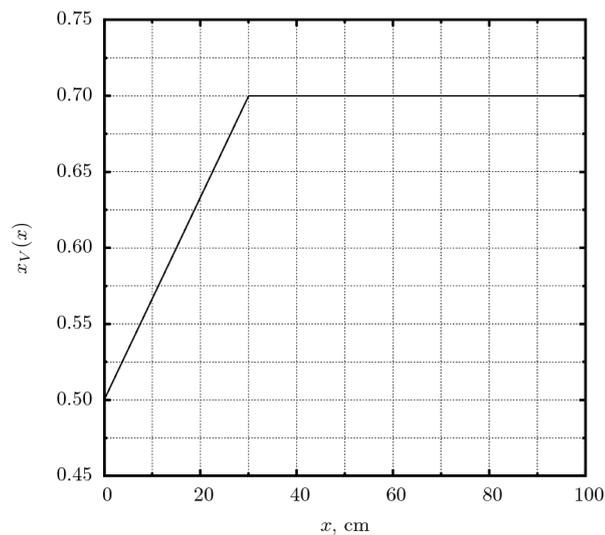
#### 4.2.6. Coalescência pura

Para uma melhor análise do problema da discrepância de dados observados na Figura 4.13 procedeu-se ao isolamento dos termos de coalescência.

Considerando apenas a coalescência entre as gotas de fase dispersa obtêm-se os perfis representados na Figura 4.17. A altura da banda de dispersão ao longo do decantador é mantida devido à impossibilidade da saída de gotas dentro dos elementos de volume por não existir coalescência com a interface (ver Figura 4.17(a)), o



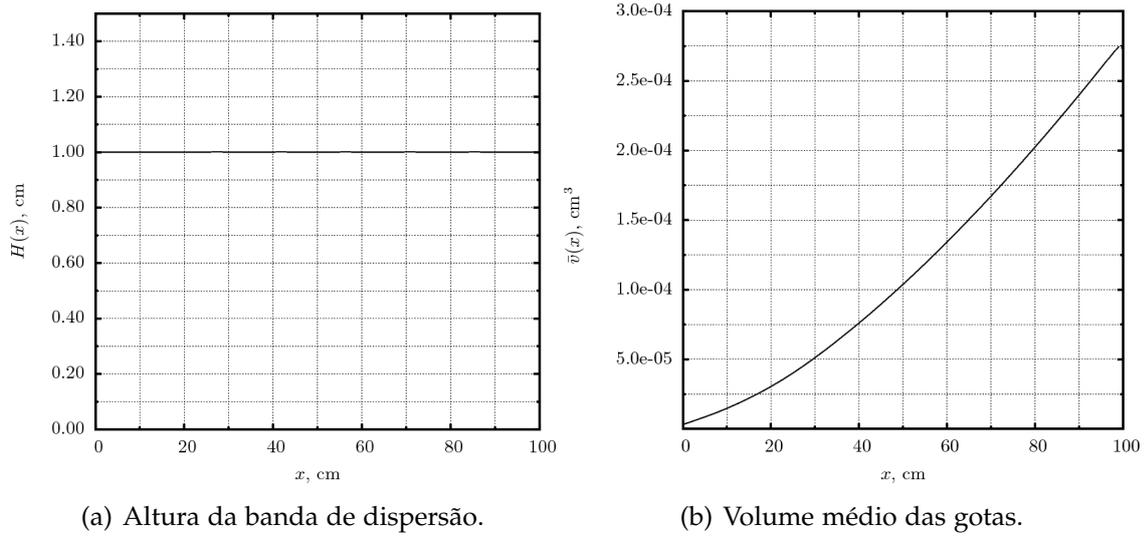
**Figura 4.15.:** Caudal volúmico e velocidade da fase dispersa que atravessa a banda de dispersão.



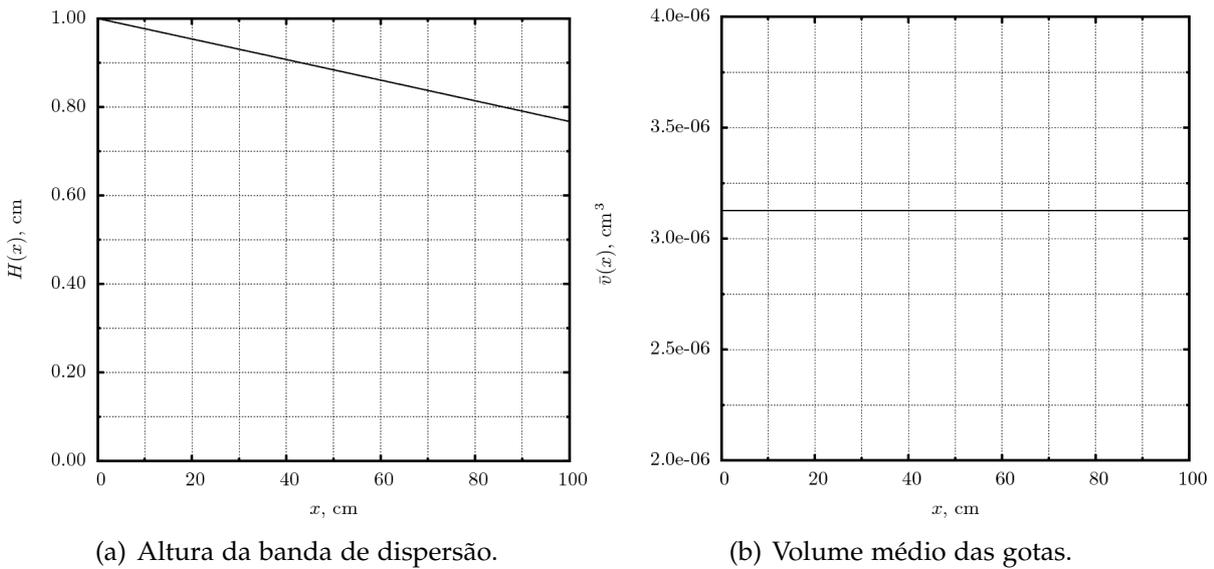
**Figura 4.16.:** Variação da fracção volumétrica da fase dispersa no interior da banda de dispersão.

que está de acordo com as simplificações feitas nesta simulação. Já o volume médio das gotas se mantém relativamente à situação correspondente à Figura 4.13(b), uma vez o termo de coalescência com a interface é calculado de forma uniforme para todas as classes de gotas mantendo a proporção entre elas e, portanto, o volume médio (isto é, a evolução do volume médio nas duas situações é a mesma).

Considerando a existência exclusiva de coalescência entre as gotas e a interface activa, obtêm-se os perfis apresentados na Figura 4.18, onde se pode observar a diminuição da altura ao longo do comprimento do decantador. Este perfil é representado por uma recta de declive negativo. Por análise do termo de coalescência de



**Figura 4.17.:** Influência da coalescência entre gotas pura na altura da banda de dispersão e nos volumes médios das gotas ao longo do decantador.



**Figura 4.18.:** Influência da coalescência entre gotas e interface activa pura na altura da banda de dispersão e nos volumes médios das gotas ao longo do decantador.

gotas com a interface activa da Equação (3.47) (único activo nesta simulação)

$$m \frac{Z(v_j, x)}{\sum_{k=1}^{N_c} v_k^{2/3} Z(v_k, x)},$$

verifica-se a presença de uma fracção entre o caudal de gotas da classe  $v$  na posição  $x$  e o somatório do caudal numérico de todas as gotas multiplicado pelo respectivo volume com exponencial  $(2/3)$  nesta mesma posição e uma constante  $m$ . É esta

constante que define o declive da recta.

Analisando o volume médio das gotas ao longo do decantador, este não sofre agora qualquer alteração. Esta constância do volume médio acontece porque se verificam, em simultâneo, duas situações. Por um lado, não existe o fenómeno que agrega as gotas, ou seja, o fenómeno de coalescência entre gotas uma vez que foi desprezado neste teste. Por outro lado, a saída de gotas através da interface, agora activa, acontece de uma forma proporcional para todas as classes de gotas, o que leva a que a população de gotas que permanece na banda de dispersão após a coalescência gota-interface tenha a mesma distribuição que havia antes do fenómeno de coalescência gota-interface ter sido contabilizado.

Com base na análise acima, a diferença de valores apresentados na Figura 4.13 não é ainda explicável. O modelo/simulador do decantador requer ainda mais algum trabalho, por forma a corrigir as discrepâncias oportunamente já indicadas.

**Tabela 4.3.:** Resultados obtidos para diferentes grelhas de volumes de gota para  $\theta = 60$  s e  $e_m = 0.05 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Caso A).

| $N_c$ | Tempos de CPU (s)  |        |        |                                      | $\bar{v}$ ( $\times 10^{-9} \text{ m}^3$ ) |                           |             | $x_V$ (equilíbrio) |                           |
|-------|--------------------|--------|--------|--------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------|-------------|--------------------|---------------------------|
|       | Ribeiro<br>(1984)* | Octave | Matlab | Algoritmo implementado<br>Octave/C++ | Ribeiro<br>(1984)*                         | Algoritmo<br>implementado | Erro<br>(%) | Ribeiro<br>(1984)* | Algoritmo<br>implementado |
| 16    | 2.8                | 49.8   | 4.8    | 0.15                                 | 0.2696                                     | 0.2480                    | 8.01        | 0.0499980          | 0.049986                  |
| 24    | 4.7                | 107.8  | 10.0   | 0.29                                 | 0.2738                                     | 0.2551                    | 6.83        | 0.0499979          | 0.049995                  |
| 32    | 8.8                | 189.4  | 17.5   | 0.48                                 | 0.2704                                     | 0.2523                    | 6.69        | 0.0499978          | 0.049991                  |
| 64    | 30.6               | 737.0  | 69.2   | 1.9                                  | 0.2706                                     | 0.2524                    | 6.73        | 0.0499978          | 0.049996                  |
| 96    | 68.1               | 1643.6 | 154.3  | 4.4                                  | 0.2706                                     | 0.2524                    | 6.73        | 0.0499978          | 0.049996                  |
| 120   | 108.0              | 2553.3 | 241.5  | 6.8                                  | 0.2706                                     | 0.2523                    | 6.76        | 0.0499978          | 0.049998                  |

\* Algoritmo implementado em Fortran 77.

## 5. Conclusões e trabalho futuro

Ao longo deste capítulo descrevem-se as principais conclusões retidas do presente trabalho. Elaboram-se também várias perspectivas de trabalho futuro.

### 5.1. Contribuições

Durante a elaboração do trabalho que se apresenta foram abertos diversos pontos para o desenvolvimento do conhecimento do processo de produção de biodiesel.

Para o misturador foi escolhido o modelo desenvolvido por Ribeiro (1994) devido à sua capacidade para reproduzir o seu comportamento quando o vaso contém uma mistura imiscível líquido-líquido. Durante a fase de testes verificou-se que a presença de fenómenos de coalescência entre gotas leva ao aumento do volume das gotas e à diminuição do seu número. Por outro lado, a presença do fenómeno de quebra leva à diminuição do volume de gotas e ao aumento do seu número. No misturador, devido à acção mecânica das pás, o fenómeno mais intenso é o fenómeno de quebra o que justifica a redução do volume médio de gotas ao longo do tempo. A tensão interfacial da mistura é um factor que influencia também a quebra de gotas. Mostrou-se que uma menor tensão interfacial leva a uma maior intensidade do fenómeno de quebra. Os tempos de computação do algoritmo implementado revelaram-se bastante reduzidos relativamente aos tempos de Ribeiro (1994) quando usadas as linguagens de programação Octave/C++. Os resultados obtidos da implementação efectuada ao misturador revelaram-se bastante próximos dos conseguidos por Ribeiro (1994) podendo concluir-se que o modelo captura bem o comportamento de um misturador.

O modelo escolhido para a modelização do decantador foi o desenvolvido por Ruiz (1985) por conseguir traduzir o comportamento do sistema comprovado com dados experimentais. A altura da banda de dispersão, traduzida pelo modelo, é uma variável com enorme importância porque permite saber se o equipamento realiza a separação de fases esperada ou se simplesmente faz deslocar a alimentação para as saídas sem proceder a qualquer separação.

A implementação do modelo foi realizada, tendo-se concluído que, para as condições de Ruiz (1985), a altura da banda de dispersão decresce ao longo do comprimento do decantador, o que comprova a separação eficiente do decantador. No decantador, devido à reduzida turbulência, o fenómeno mais intenso é o fenómeno de coalescência o que promove o aumento do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão do decantador. O fenómeno de coalescência entre gotas e

interface consiste no fenómeno responsável pela diminuição da altura da banda de dispersão. Por terem sido verificadas discrepâncias significativas dos resultados obtidos por Ruiz (1985), a modelização do decantador continua em fase de testes.

A inclusão de balanços populacionais nos modelos de equipamentos a trabalhar com misturas líquido-líquido possibilitou a tradução de importantes fenómenos hidrodinâmicos existentes neste tipo de misturas como o caso da coalescência e quebra de gotas. Esta inclusão levou a uma reprodução mais fiel do comportamento presente nos equipamentos.

## 5.2. Trabalho futuro

O trabalho aqui apresentado representa uma contribuição para a modelização do sistema misturador-decantador aplicado à indústria produtora de biodiesel. Inserido num projecto activo de objectivos mais amplos, várias são as perspectivas de trabalho futuro que se proporcionam.

### **Para o misturador:**

A implementação de fenómenos hidrodinâmicos não caracterizam todo o sistema misturador-decantador. O misturador tem como principal função aumentar a área interfacial entre os componentes facilitando a transferência de massa. Assim a implementação de fenómenos de transferência de massa surge como um passo importante na definição do modelo matemático do misturador. Em Ribeiro (1994) são descritos modelos que traduzem a transferência de massa nomeadamente o modelo das gotas rígidas e o modelo das gotas oscilantes.

Para além da transferência de massa devido à diferença de solubilidades, existem também fenómenos de transferência de massa devido à presença de reacção química. Ribeiro (1994) não procedeu à implementação destes modelos citando-os como trabalho futuro. Contudo, Pinto (2004, Secção 3.7.2) realiza a sua implementação mostrando também a comparação com resultados experimentais.

A implementação destes modelos de caracterização da transferência de massa no misturador permitiria avançar para a utilização de dados cinéticos relativos à reacção de transesterificação do biodiesel, estudados por Almeida (2009) por exemplo, e de dados de equilíbrio do sistema biodiesel-glicerol-metanol obtidos por Marques (2010), para a determinação de parâmetros do modelo.

### **Para o decantador:**

Uma vez afinada a modelização do decantador em estado estacionário, o próximo passo passa por desenvolver e implementar o modelo em estado transiente. Gomes (2005) sugere (nas suas sugestões como trabalho futuro) um modelo em regime transiente a partir da análise do modelo apresentado para estado estacionário. A implementação do modelo do decantador em estado transiente e a respectiva validação afigura-se um ponto interessante na continuação do presente trabalho.

**Para o misturador + decantador:**

Após a determinação do modelo matemático para o misturador e o decantador em separado, o acoplamento dos dois equipamentos e a análise dos resultados seria mais uma etapa importante. O código implementado deverá ser alvo de melhoramentos relativos à vectorização com o propósito da diminuição do tempo de execução.

Relativamente ao sistema biodiesel-glicerol-metanol, a montagem e a experimentação de um misturador-decantador piloto de modo a proceder à obtenção de dados necessários à determinação dos parâmetros do modelo para o sistema biodiesel-glicerol-metanol seria mais um ponto importante a explorar. Para o conhecimento dos métodos de experimentação necessários, os trabalhos de Coualoglou e Tavlarides (1976) e de Baptista (2004) fornecem uma descrição detalhada. Antunes *et al.* (2008) mostra ainda como usou o método de espectroscopia de difusão a laser para medir a distribuição de tamanhos de partículas, trabalho que também poderá representar importante uma fonte de informação.

Relativamente à modelização poder-se-ia proceder ainda à generalização do modelo acoplado para processos descontínuos e contínuos de modo a abranger um maior número de aplicações.

A integração num controlador preditivo e ao mesmo tempo numa interface gráfica adequada produziria um software final possível de ser comercializado junto das indústrias de tecnologia de partículas <sup>1</sup> e/ou ser utilizado no ensino de processos particulados.

Finalmente, com o conhecimento gerado e, uma vez que a separação do biodiesel é realizada em alguns processos através de centrifugadoras, seria interessante a modelização matemática de um equipamento de centrifugação em regime transiente. O trabalho de doutoramento de Echevarría (2010) realiza um estudo de modelização mecânica de centrifugadoras recorrendo a balanços de população representando, por isso, uma base interessante de trabalho para a concretização deste objectivo.

---

<sup>1</sup>Como o software ParSiVal<sup>®</sup> desenvolvido e comercializado pela empresa alemã CiT – Computing in Technology.



# Bibliografia

- Almeida, P. (2009). *Modelação matemática de uma unidade de produção de biodiesel*. Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Portugal.
- Alopaeus, V.; Koskinen, J. e Keskinen, K. (2002). Simulation of the population balances for liquid-liquid systems in a nonideal stirred tank. Part 2 – Parameter fitting and the use of the multiblock model for dense dispersions. *Chemical Engineering Science*, 57:1815–1825.
- Antunes, E.; Garcia, A.; Ferreira, P.; Blanco, A.; Negro, C. e Rasteiro, M. (2008). Effect of water cationic content on flocculation, flocs resistance and reflocculation capacity of pcc induced by polyelectrolytes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47:6006–6013.
- Attarakih, M. e Bart, H. (2004). Numerical solution of the spatially distributed population balance equation describing the hydrodynamics of interacting liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Science*, 59:2567–2592.
- Attarakih, M.; Bart, H. e Faqir, N. (2006). Numerical solution of the bivariate population balance equation for the interacting hydrodynamics and mass transfer in liquid-liquid extraction columns. *Chemical Engineering Science*, 61:113–123.
- Baptista, M. (2004). *Determinação Experimental de Parâmetros Condicionantes da Coalescência num Decantador de Fluxo Horizontal*. Tese de Mestrado, Universidade do Porto, Portugal.
- Bas, N.; Catak, M.; Zumaeta, N.; Fitzpatrick, J.; Cronin, K. e Byrne, E. (2009). Population balance modelling of protein precipitates exhibiting turbulent flow through a circular pipe. *Chemical Engineering Science*, 64:4051–4059.
- Bayens, C. e Laurence, R. (1969). A model for mass transfer in coalescing dispersion. *Industrial and Engineering Chemical Fundamentals*, 8:71–94.
- Bruns, M.; Koo, J. e Ezekoye, O. (2009). Population-based models of thermoplastic degradation: using optimization to determine model parameters. *Polymer Degradation and Stability*, 94:1013–1022.
- Bussi, G. (2010). Tensão superficial – Métodos de medição. URL <http://150.162.31.1/index.html>.

- Charles, G. e Mason, S. (1960). The mechanism of partial coalescence of liquid drops at liquid/liquid interfaces. *Journal Colloid Science*, 15:105–122.
- Chatzi, E. e Lee, J. (1987). Analysis of interaction for liquid-liquid dispersion in agitated vessels. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26:2263–2267.
- Chesters, A. (1991). The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersion: A review of current understanding. *Trans IChemE Journal*, 69:259–281.
- Coulaloglou, C. e Tavlarides, L. (1976). Drop size distributions and coalescence frequencies of liquid-liquid dispersions in flow vessels. *AIChE Journal*, 22(2):289–297.
- Coulaloglou, C. e Tavlarides, L. (1977). Descriptions processes in agitated liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Science*, 32:1289–1297.
- Coulson, J. e Richardson, J. (2002). *Particle technology and separation processes*. Butterworth-Heinemann.
- Cruz-Pinto, J. (1969). *Experimental and theoretical modelling studies of the hydrodynamic and mass transfer processes in countercurrent-flow liquid-liquid extractions columns*. Tese de Doutoramento, University of Manchester, United Kingdom.
- Cruz-Pinto, J. (1983). Exact solutions of the Newman and of the Handlos-Baron model equation. *Computacional Chemical Engineering*, 7:19–30.
- Diemer, R. e Olson, J. (2002). A moment methodology for coagulation and breakage problems. Part 3 – Generalized daughter distribution functions. *Chemical Engineering Science*, 57:4187–4198.
- Echevarría, R. (2010). *Librería de modelos del cuarto de azúcar de la industria azucarera para simuladores de entrenamiento de operarios*. Tese de Doutoramento, Universidade de Valladolid, Espanha.
- Eiswirth, R. e Bart, H. (2008). Experimental investigation of droplet-droplet coalescence in liquid-liquid systems. *Proceedings International Solvent Extraction Conference ISEC 2008*, 2:1177–1182.
- Friesen, W. e Dabros, T. (2004). Monte-Carlo simulation of coalescence processes in oil sands slurries. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 82:763–774.
- Friesen, W.; Dabros, T. e Kwong, T. (2003). A bench-scale study of conditioning behaviour in oil sand slurries. *Journal of Chemical Physics*, 119:2825–2839.
- Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86:1097–1107.

- Gerstlauer, A.; Gahn, C.; Zhou, H.; Rauls, M. e Schreiber, M. (2006). Application of population balances in the chemical industry – Current status and future needs. *Chemical Engineering Science*, 61:205–217.
- Gillespie, T. e Rideal, E. (1956). The coalescence of drops at an oil-water interface. *Transactions of the Faraday Society*, 52:173–183.
- Gomes, E. (2005). *Simulação de regimes permanentes e transitórios de misturadores-decantadores*. Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, Portugal.
- Guimarães, M.; Regueiras, P. e Cruz-Pinto, J. (1988). Mass transfer and dispersed phase mixing in liquid-liquid systems I. *Computers Chemical Engineering*, 12:1075.
- Guimarães, M.; Regueiras, P. e Cruz-Pinto, J. (1990). Mass transfer and dispersed phase mixing in liquid-liquid systems II. *AIChE Journal*, 14:139.
- Hagesaether, L. (2002). *Coalescence and break-up of drops and bubbles*. Tese de Doutoramento, Norwegian University of Science and Technology, Norway.
- Hagesaether, L.; Jakobsen, H. e Svendsen, H. (2002). A model for turbulent binary breakup of dispersed fluid particles. *Chemical Engineering Science*, 57:3251–3267.
- Hartland, S. e Jeelani, S. (1994). Gravity settlers. *AIChE Journal*, 40(3):395–406.
- Henschke, M.; Schlieper, L. e Pfenning, A. (2002). Determination of a coalescence parameter from batch-settling experiments. *Chemical Engineering Journal*, 85:369–378.
- Himmelblau, D. e Bischoff, K. (1968). *Process Analysis and Simulation. Deterministic Systems*. John Wiley and Sons.
- Hodgson, T. e Woods, D. (1969). Effect of surfactants on the coalescence of a drop at an interface. *Journal Colloid Science*, 30:429.
- Hsia, M. e Tavlarides, L. (1980). A simulation model for homogeneous dispersions in stirred tanks. *Chemical Engineering Journal*, 20:225–236.
- Hulburt, H. e Katz, S. (1964). Some problems in particle technology. *Chemical Engineering Science*, 19:555.
- Jeelani, S. e Hartland, S. (1998). Effect of surface mobility on collision of spherical drops. *Journal Colloid Science*, 206:83–93.
- Jeelani, S.; Panoussopoulos, K. e Hartland, S. (1999). Effect of turbulence of separation of liquid-liquid dispersions in batch settlers of different geometries. *Industrial and Engineering Chemical Fundamentals*, 38:493–501.
- Jeffreys, G. e Davies, G. (1970). *Recent Advances in liquid extraction*. Pergamon Press.

- Jeffreys, G.; Davies, G. e Pitt, K. (1970). Rate of coalescence of the dispersed phase in a laboratory mixer-settler. *AIChE Journal*, 16(5):823–831.
- Kiparissides, C. (2006). Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization: A population balance perspective. *Journal of Process Control*, 16:205–224.
- Kochanski, G. (2005). Monte-Carlo simulation. URL [www.ugrad.cs.ubc.ca/~cs405/montecarlo.pdf](http://www.ugrad.cs.ubc.ca/~cs405/montecarlo.pdf).
- Kumar, S. e Ramkrishna, D. (1996). On the solution of population balance equations by discretization – I. A fixed pivot technique. *Chemical Engineering Science*, 51:1311–1332.
- Lang, S. e Wilke, C. (1971). A hydrodynamic mechanism for the coalescence of liquid drops. I - Theory of coalescence at a planar interface. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 10(3):329–340.
- Lasheras, J.; Eastwood, C.; Martínez-Bazán, K. e Montañés, J. (2002). A review of statistical models for the break-up of an immiscible fluid immersed into a fully developed turbulent flow. *International Journal of Multiphase Flow*, 28:247–278.
- Lehr, F.; Millies, M. e Mewes, D. (2002). Bubble-size distributions and flow fields in bubble columns. *AIChE Journal*, 48:2426–2442.
- Luo, H. (1994). *Coalescence, breakup and liquid circulation in bubble column reactors*. Tese de Doutorado, University of Trondheim, Norway.
- Luo, H. e Svendsen, H. (1996). Theoretical model for drop and bubble breakup in turbulent dispersions. *AIChE Journal*, 42:1225–1233.
- Marchisio, D.; Pikturna, J. e Fox, R. (2003a). Quadrature method of moments for population balances. *AIChE Journal*, 49:1266–1276.
- Marchisio, D.; Vigil, R. e Fox, R. (2003b). Quadrature method of moments for aggregation-breakage processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 258:322–334.
- Marques, V. (2010). *Modelação matemática de uma unidade de separação de biodiesel*. Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Portugal.
- Martínez-Bazán, C.; Montañés, J. e Lasheras, J. (1999a). On the breakup of an air bubble injected into a fully developed turbulent flow. Part 1 – Breakup frequency. *Journal of Fluid Mechanics*, 401:157–182.
- Martínez-Bazán, C.; Montañés, J. e Lasheras, J. (1999b). On the breakup of an air bubble injected into a fully developed turbulent flow. Part 2 – Size pdf of the resulting daughter bubbles. *Journal of Fluid Mechanics*, 401:183–207.

- McAvoy, R. e Kintner, R. (1965). Approach of two identical rigid spheres in a liquid field. *Journal Colloid Science*, 20:325–355.
- McGraw, R. (1997). Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. *Aerosol Science and Technology*, 27:255–265.
- Modes, G. (2000). *Grundlegende Studie zur Populationsdynamik einer Extraktionskolonne auf Basis von Einzeltropfenuntersuchungen*. Tese de Doutoramento, University of Aachen, Germany.
- Moreno, C.; Pérez-Correa, J. e Otero, A. (2009). Dynamic modelling of copper solvent extraction mixer–settler units. *Minerals Engineering*, 22:1350–1358.
- Niemann, B. e Sundmacher, K. (2010). Nanoparticle precipitation in microemulsions: Population balance model and identification of bivariate droplet exchange kernel. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(2):361–371.
- Paul, E. L.; Atiemo-Obeng, V. A. e Kresta, S. M. (2003). *Handbook of industrial mixing – Science and practice*. John Wiley and Sons.
- Pengelly, J. (2002). Monte-Carlo methods. URL [www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student\\_tutorials/monte\\_carlo.pdf](http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/monte_carlo.pdf).
- Pinto, G. (2004). *Optimização multicritério da extração líquido-líquido em misturadores-decantadores*. Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, Portugal.
- Prince, M. e Blanch, H. (1990). Bubble coalescence and break-up in air-sparged bubble columns. *AIChE Journal*, 36:1485–1499.
- Pruss, Z. e Warnecke, H. (1998). A population balance model for disperse systems: drop size distribution in emulsion. *Chemical Engineering Science*, 53(5):1059–1056.
- Raikar, N.; Bhatia, S.; Malone, M. e Henson, M. (2009). Experimental studies and population balance equation models for breakage prediction of emulsion drop size distributions. *Chemical Engineering Science*, 64:2433–2447.
- Ramkrishna, D. (1985). The status of population balances. *Review of Chemical Engineering*, 3:49.
- Ramkrishna, D. (2000). *Population balances – Theory and applications to particulate systems in engineering*. Academic Press.
- Randolph, A. e Larson, M. (1988). *The theory of particulate processes*. Academic Press.
- Rawatlal, R. (2009). A simpler approach to population balance modeling in predicting the performance of ziegler-natta catalyzed gas-phase olefin polymerization reactor systems. *Macromolecular Reaction Engineering*, 3:108–117.

- Ribeiro, L. (1994). *Simulação dinâmica de sistemas líquido-líquido*. Tese de Doutorado, Universidade do Porto, Portugal.
- Ribeiro, L.; Regueiras, P.; Guimarães, M.; Madureira, C. e Cruz-Pinto, J. (1995). The dynamic behavior of liquid-liquid agitated dispersions – I. The hydrodynamics. *Computers Chemical Engineering*, 19(3):333–343. DOI: 0098--1354(94)00054--9.
- Ribeiro, L.; Regueiras, P.; Guimarães, M.; Madureira, C. e Cruz-Pinto, J. (1997). The dynamic behavior of liquid-liquid agitated dispersions – II. Coupled hydrodynamics and mass transfer. *Computers Chemical Engineering*, 21(5):543–558. DOI: 0098--1354(96)00283--9.
- Rommel, W.; Meon, W. e Blass, E. (1992). Hydrodynamic modeling of droplet coalescence at liquid-liquid interfaces. *Separation Science and Technology*, 27:129–159.
- Ross, S. (1971). *Measurements and models of dispersed phase mixing process*. Tese de Doutorado, University of Michigan, USA.
- Ruiz, M. (1985). *Mathematical modeling of a gravity settler*. Tese de Doutorado, University of Utah, USA.
- Ruiz, M.; Lermada, P. e Padilla, R. (2002). Drop size distribution in a batch mixer under breakage conditions. *Hydrometallurgy*, 63:65–74.
- Ruiz, M. e Padilla, R. (1996). Separation of liquid-liquid dispersion in a deep-layer gravity settler. II – Mathematical modeling of the settler. *Hydrometallurgy*, 42:281–291.
- Salas, S. e Hille, E. (1978). *Calculus – one and several variables*. John Wiley and Sons.
- Salem, A. e Sheirah, M. (1990). Dynamic behavior of mixer-settlers. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68:867–875.
- Samaras, S. (2006). Modelling of microstructure evolution during precipitation processes: a population balance approach of the kwn model. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 14:1271–1292.
- Sastry, K. e Gaschignard, P. (1981). Discretization procedure for the coalescence equation of particulate processes. *Industrial Engineering Chemical Fundamentals*, 20:355–361.
- Shah, B. e Ramkrishna, D. (1973). Population balance model for mass transfer in lean liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Science*, 28:389–402.
- Simon, M. (2004). *Koaleszenz von Tropfen und Tropfenschwärmen*. Tese de Doutorado, University of Kaiserslautern, Germany.

- Simon, M. e Bart, H. (2002). Experimental studies of coalescence in liquid-liquid systems. *Chemical Engineering Technology*, 25:481–484.
- Sklokin, L.; Leif, V.; Sednev, J.; Masloboeva, S. e Kovalevsky, V. (1991). Mixer-settler for liquid-liquid extraction.
- Sovová, H. (1981). Breakage and coalescence of drops in a batch stirred vessel – II. Comparison of model and experiments. *Chemical Engineering Science*, 36:1567.
- Srivastava, A. e Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4:111–133.
- Tobin, T. e Ramkrishna, D. (1999). Modeling the effect of drop charge in turbulent liquid-liquid dispersions. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77:1090–1104.
- Tsouris, C. e Tavlarides, L. (1994). Breakage and coalescence of drops in turbulent dispersions. *AIChE Journal*, 40(3):395–406.
- Uliana, M. (2007). *Soluções de equação de balanço populacional pelo método de classes com aplicação a processos de polimerização em suspensão*. Tese de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil.
- Valentas, K. e Admund, N. (1966). Breakage and coalescence in dispersed phase systems. *Industrial and Engineering Chemical Fundamentals*, 5:533–561.
- Vancas, M. (2003). Pulsed column and mixer-settler applications in solvent extraction. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 55(7):43–45.
- Vijayan, S. e Ponter, A. (1974). Coalescence in a laboratory continuous mixer-settler unit: contributions of drop/drop and drop/interface coalescence rates on the separation process. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 54:269–278.
- Vikhansky, A. e Kraft, R. (2004). Modelling of a rdc using a combined cfd-population balance approach. *Chemical Engineering Science*, 59:2597–2606.
- Walas, S. (1990). *Chemical process equipment – Selection and design*. Butterworth-Heinemann.
- Wang, T.; Wang, J. e Jin, Y. (2003). A novel theoretical breakup kernel function for bubbles/droplets in a turbulent flow. *Chemical Engineering Science*, 58:4629–4637.
- Weisstein, E. (2010). Distribution function. from mathworld – a wolfram web resource. URL [mathworld.wolfram.com](http://mathworld.wolfram.com).
- Westfalia, I. (2010). Separators, decanters, cross-flow filtration, process lines. URL <http://www.westfalia-separator.com>.
- Wilkinson, W. e Ingham, J. (1983). In: *Handbook of solvent extraction from Lo, T., Baird, M. and Hanson, C.* Wiley.



# Apêndices



# A. Discretização dos modelos

As equações resultantes do balanço à população, no seu domínio contínuo, são discretizadas para poderem ser solucionadas através de métodos numéricos. Ao longo desta secção, as equações encontradas para o misturador e decantador são discretizadas.

## A.1. Misturador

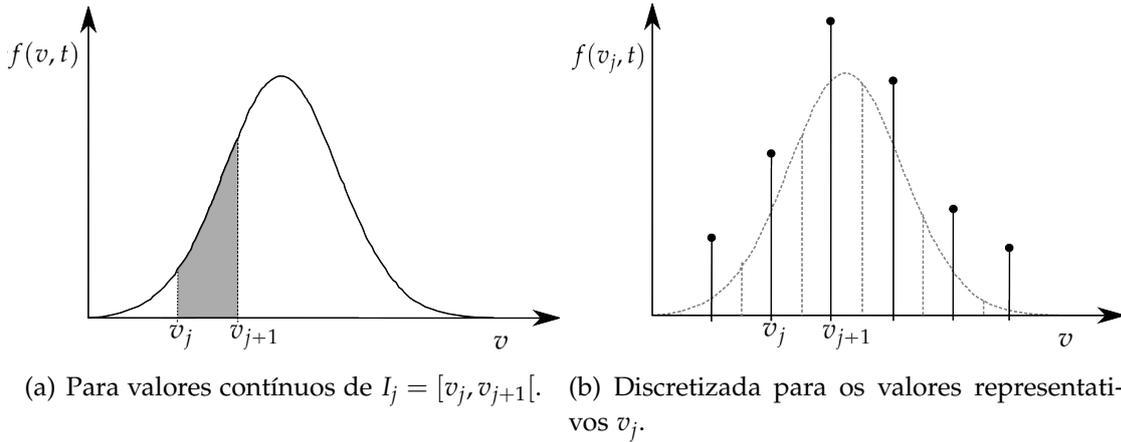
Considere a Equação (3.11), deduzida na Secção 3.2.1, e de seguida transcrita para melhor compreensão dos passos tomados

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = & 2 \int_v^\infty g(v') \cdot \beta(v, v') \cdot f(v', t) \, dv' \\ & + \frac{1}{2} \int_0^v a(v', v - v') \cdot f(v', t) \cdot f(v - v', t) \, dv' \\ & - g(v) \cdot f(v, t) - f(v, t) \int_0^\infty a(v, v') \cdot f(v', t) \, dv' \\ & + \frac{1}{\theta} (f_{entra}(v, t) - f(v, t)), \end{aligned}$$

onde  $f(v, t)$  representa a função de densidade numérica em função das variáveis volume de gota  $v$  e tempo  $t$ . Denotando o intervalo  $[v_j, v_{j+1}[$  por  $I_j$  e representando por  $f(v_j, t)$  a função de densidade numérica no intervalo  $I_j$  (Figura A.1(a)), o balanço pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} \frac{df(v_j, t)}{dt} = & 2 \sum_{i=j}^{N_c} \int_{v_i}^{v_{i+1}} g(v') \cdot \beta(v, v') \cdot f(v', t) \, dv' \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^j \int_{v_i}^{v_{i+1}} f(v', t) a(v', v - v') \cdot f(v - v', t) \, dv' \\ & - g(v) \cdot f(v, t) - f(v, t) \sum_{i=j}^{N_c} \int_{v_i}^{v_{i+1}} a(v, v') \cdot f(v', t) \, dv' \\ & + \frac{1}{\theta} (f_{entra}(v, t) - f(v, t)), \end{aligned} \tag{A.1}$$

onde  $N_c$  representa o número total de intervalos, isto é, o número de classes de gotas (Ramkrishna, 2000).



**Figura A.1.:** Função de densidade numérica.

Considerando válido o teorema do valor médio<sup>1</sup> em cada intervalo da distribuição (Kumar e Ramkrishna, 1996; Ramkrishna, 2000), é possível discretizar a Equação (A.1) em

$$\begin{aligned}
 \frac{df(v_j, t)}{dt} = & 2 \sum_{i=j}^{N_c} g(v_i) \cdot \beta(v_j, v_i) \cdot f(v_i, t) \Delta v_i \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^j a(v_i, v_j - v_i) \cdot f(v_i, t) \cdot f(v_j - v_i, t) \Delta v_i \\
 & - g(v_j) \cdot f(v_j, t) - f(v_j, t) \sum_{i=j}^{N_c} a(v_j, v_i) \cdot f(v_i, t) \Delta v_i \\
 & + \frac{1}{\theta} (f_{entra}(v_j, t) - f(v_j, t)), \tag{A.2}
 \end{aligned}$$

onde  $v_j$  e  $v_i$  referem agora os pontos representativos (ou *pivots*) do intervalo  $I_j$  e  $I_i$ , respectivamente. Estes *pivots* concentram todas as partículas do respectivo intervalo num único ponto (Figura A.1(b)), o que significa que

$$f(v, t) = \sum_{j=1}^{N_c} f(v_j, t) \delta(v - v_j), \tag{A.3}$$

onde  $\delta(v)$  consiste na função delta de Dirac e  $f(v_j, t)$  refere o total da função de densidade numérica no subdomínio  $I_j$  (Ramkrishna, 2000).

<sup>1</sup>Ver enunciado no Apêndice D.

## A.2. Decantador

As Equações (3.36), (3.41) e (3.42) que modelizam o decantador são

$$\begin{aligned} \frac{dZ(v, x)}{dx} &= \int_v^{v+dv} \frac{1}{2.U(x).Z(x)} \int_0^v a_{gg}(v', v - v') z(v', x).z(v - v', x) \frac{\partial(v - v')}{\partial v} dv' dv \\ &- \int_v^{v+dv} \frac{1}{U(x).Z(x)} \int_0^\infty a_{gg}(v, v') z(v, x).z(v', x) dv' dv \\ &- \int_v^{v+dv} \lambda^*(v, fase\ leve) \frac{\eta^*(x)}{A_p(x)} \frac{z(v, x)}{Z(x)} w dv, \end{aligned}$$

e

$$H(x) = \frac{Q_d(x)}{w.U(x).x_V(x)}$$

com

$$Q_d(x) = \int_0^\infty z(v, x)v dv.$$

Considerando cada intervalo  $[v, v + dv[$  como um intervalo  $I_j$  definido na Secção A.1, pode-se concentrar todas as partículas deste intervalo num só ponto representativo através da Equação (A.3)

$$\begin{aligned} \frac{dZ(v_j, x)}{dx} &= \int_v^{v+dv} \frac{1}{2.U(x).Z(x)} \left[ \sum_{i=1}^j a_{gg}(v', v - v') z(v', x).z(v - v', x) \frac{\partial(v - v')}{\partial v} dv' dv \right] \\ &- \int_v^{v+dv} \frac{1}{U(x).Z(x)} \left[ \sum_{i=1}^{N_c} a_{gg}(v, v') z(v, x).z(v', x) dv' dv \right] \\ &- \int_v^{v+dv} \lambda^*(v, fase\ leve) \frac{\eta^*(x)}{A_p(x)} \frac{z(v, x)}{Z(x)} w dv. \end{aligned}$$

Por outro lado, se se tomar a definição da Equação (3.17) num intervalo  $I_i$  como

$$Z(v_i, x) = \int_{v_i}^{v_{i+1}} z(v_i, x) dv_i, \quad (A.4)$$

e usar o teorema do valor médio em cada intervalo é possível obter

$$\begin{aligned} \frac{dZ(v_j, x)}{dx} &= \frac{1}{2.U(x).Z(x)} \left[ \sum_{i=1}^j a_{gg}(v_i, v_{i*}) Z(v_i, x).Z(v_{i*}, x) \right] \\ &- \frac{1}{U(x).Z(x)} \left[ \sum_{i=1}^{N_c} a_{gg}(v_j, v_i) Z(v_j, x).Z(v_i, x) \right] \\ &- \lambda^*(v, fase\ leve) \frac{\eta^*(x)}{A_p(x)} \frac{Z(v_j, x)}{Z(x)} w, \end{aligned} \quad (A.5)$$

e

$$H_x = \frac{Q_{d,x}}{U_x.w.x_{V,x}} \quad (A.6)$$

com

$$Q_{d,x} = \sum_{k=1}^{N_c} Z_{k,x} \cdot v_k. \quad (\text{A.7})$$

## B. Potência de agitação

Ao longo deste apêndice trata-se a variável potência de agitação,  $\epsilon_m$ , necessária à definição do modelo do misturador.

A agitação, que consiste em produzir movimentos turbulentos num fluido por meio de dispositivos mecânicos, é uma das operações mais antigas e mais comuns na indústria. A agitação traduz-se através do uso da variável potência de agitação definida por (Pinto, 2004, Secção 3.8)

$$\epsilon_m = \frac{\epsilon}{V\rho_m}. \quad (\text{B.1})$$

$\epsilon$  representa a potência de agitação dada em Watt e definida como

$$\epsilon = \frac{K_{ag}}{g} \rho_m N^3 D_{ag}^5 \left( \frac{D_{ag}^2 N \rho_m}{\mu_m} \right)^m \quad (\text{B.2})$$

onde  $K_{ag}$  representa um parâmetro dependente das características geométricas do equipamento e condições operatórias,  $g$  a aceleração da gravidade,  $\rho_m$  a densidade mássica da dispersão,  $N$  o número de rotações do agitador por unidade de tempo,  $D_{ag}$  o diâmetro das pás do agitador e  $\mu_m$  a viscosidade da dispersão.  $m$  é uma constante tomando valores de

$$m = \begin{cases} 1 & \text{se } N_{Re} < 10 \\ [0, 1] & \text{se } 10 < N_{Re} < 10^4 \\ 0 & \text{se } N_{Re} \geq 10^4 \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

A potência de agitação  $\epsilon_m$  pode ser relacionada directamente com o número de rotações por unidade de tempo,  $N$ , que consiste na variável mais directamente manipulável num vaso com agitação.



## C. Funções de interacção

### No misturador

Vários são os modelos apresentados na literatura que definem as funções de interacção entre gotas de um sistema líquido-líquido. Para a descrição dos modelos relativos a cada fenómeno é necessária a definição da probabilidade de quebra e de coalescência da partícula  $v$  por unidade de tempo, ou seja, a frequência do fenómeno.

O modelo hidrodinâmico de Coualaloglou e Tavlarides (1977) para dispersões agitadas, localmente isotrópicas, de viscosidade desprezável e baixa fracção volumétrica de fase dispersa ( $x_V \approx 0.05$ ) apresenta-se como um dos modelos com melhor aproximação aos resultados experimentais, daí ter sido seleccionado para definição dos fenómenos por Ribeiro (1994).

Posteriormente, este modelo deverá ser corrigido para acomodar maiores fracções de fase dispersa. Para estas novas condições, Coualaloglou e Tavlarides (1977) propõem também um modelo hidrodinâmico adequado (Coualaloglou e Tavlarides, 1977; Ribeiro, 1994; Pinto, 2004; Gomes, 2005).

**A quebra de gotas** São vários os autores que propuseram modelos para a taxa de quebra de gotas (Alopaeus *et al.*, 2002; Hagesaether *et al.*, 2002; Hagesaether, 2002; Lehr *et al.*, 2002; Martínez-Bazán *et al.*, 1999a; Luo e Svendsen, 1996; Prince e Blanch, 1990; Coualaloglou e Tavlarides, 1977).

Uma revisão da modelização das distribuições dos tamanhos das gotas-filhas e dos modelos de quebra é dada por Lasheras *et al.* (2002) e Wang *et al.* (2003). Apesar da literatura existente, a investigação experimental e a modelização do fenómeno de quebra assim como a distribuição da gotas-filhas em sistemas líquido-líquido e gás-líquido continuam a ser alvo de pesquisa (Eiswirth e Bart, 2008; Simon, 2004; Henschke *et al.*, 2002; Tobin e Ramkrishna, 1999).

Na maioria dos modelos, os autores assumem a deformação e quebra de uma gota sob a influência de flutuações de pressão num campo localmente isotrópico, sendo o tamanho resultante da gota dependente da energia dissipada.

O termo de quebra considera a interacção de uma única partícula com a fase contínua onde a gota se quebra se a energia cinética turbulenta transmitida para esta exceder a sua energia de superfície. A agitação num vaso, responsável pela energia cinética turbulenta, faz gerar redemoinhos turbulentos responsáveis pelas taxas com que as gotas sofrem os fenómenos de quebra e coalescência. Estes redemoinhos dão origem a uma distribuição de tamanhos e energias cuja formação e estabilização é

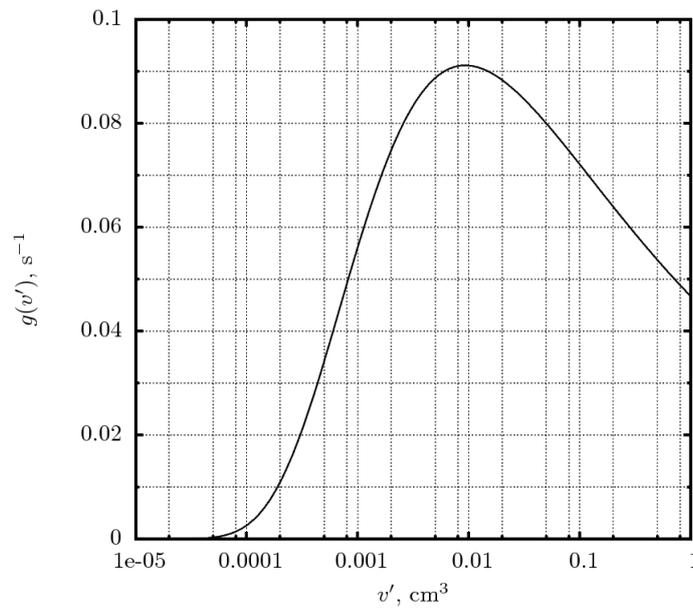
tão rápida que se torna desprezável quando comparado com o tempo requerido para a alteração da distribuição dos tamanhos das gotas, o que Coualaloglou e Tavlarides (1977) referem ser fisicamente razoável.

Para definição de cada fenômeno, são descritas por Coualaloglou e Tavlarides (1977) três funções que determinam a frequência  $g(v)$ , o número de partículas formadas pela quebra  $\nu(v')$  e a distribuição das gotas-filhas  $\beta(v, v')$ .

Considerando uma dispersão em regime turbulento, os autores deduzem para a frequência de quebra,  $g(v)$ , a Equação (C.1).

$$g(v) = C_1 \epsilon_m^{-1/3} v^{-2/9} \exp\left(-\frac{C_2 \sigma}{\rho_d \epsilon_m^{2/3} v^{5/9}}\right) \quad (\text{C.1})$$

A frequência de quebra representa a fração de gotas de volume  $v$  que se quebram por unidade de tempo e é dependente da potência da agitação  $\epsilon_m$ , das propriedades tensão interfacial  $\sigma$  e massa volúmica  $\rho_d$  da fase orgânica e do tamanho das gotas  $v$ . As constantes adimensionais  $C_1$  e  $C_2$  fazem também alterar a função sendo determinadas experimentalmente para cada sistema físico-químico. A Figura C.1 mostra a evolução da função  $g(v)$ .



**Figura C.1.:** Frequência de quebra  $g(v)$  para  $C_1 = 0.48 \times 10^{-2}$ ,  $C_2 = 0.80 \times 10^{-1}$ ,  $\sigma = 0.032 \text{ J.m}^{-2}$ ,  $\epsilon_m = 0.10 \text{ W.kg}^{-1}$  e  $\rho = 860 \text{ kg.m}^{-3}$  (valores usados para a representação gráfica de Ribeiro (1994, página 3.11)).

A quebra de gotas tem relevância apenas quando as gotas do sistema apresentam alguma dimensão, o que é comprovado para o sistema considerado onde este fenômeno tem significado apenas para os volumes de gotas superiores a  $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ . A frequência de quebra aumenta então até atingir um máximo de  $0.09 \text{ s}^{-1}$  para volumes de gotas de  $0.01 \text{ cm}^3$ . A partir deste máximo, a função decresce novamente

até deixar de ter significado em volumes considerados demasiados grandes para que uma potência de agitação de  $\epsilon = 0.10 \text{ W kg}^{-1}$  possa proceder à quebra destas gotas.

O número médio de partículas formadas pela quebra de uma única partícula  $v$  é considerado por Coualaloglou e Tavlarides (1977) como sendo  $\nu(v') = 2$ , o que significa dizer que a quebra de uma gota-mãe é binária. Alguns trabalhos, em vez de quebra binária, descrevem a quebra de uma gota-mãe em mais do que duas gotas-filhas (Diemer e Olson, 2002; Martínez-Bazán *et al.*, 1999b). Por exemplo, o número de gotas-filhas formadas num extractor RDC<sup>1</sup> foram medidas por Modes (2000) obtendo cerca de 2.2 a 8 gotas por cada gota-mãe.

A descrição do processo hidrodinâmico da divisão exige também o conhecimento da distribuição pelas diversas dimensões das gotas-filhas formadas. Valentas e Admund (1966) usou, pela primeira vez, uma função de densidade normal para a distribuição das gotas-filhas, a qual assume uma quebra binária. Esta distribuição é utilizada por Coualaloglou e Tavlarides (1977) considerando uma média e desvio padrão de  $v'/2$  e  $v'/6$  como uma boa aproximação. A variância é definida tal que mais do que 96.6% das gotas se encontrem distribuídas dentro do intervalo de 0 a  $v'$ . Após alguns arranjos matemáticos, a função  $\beta(v, v')$  pode ser simplesmente definida como mostra a Equação (C.2). A distribuição resultante pode ser observada na Figura C.2.

$$\beta(v, v') = \frac{2.402}{v'} \exp\left(-4.5 \frac{(2v - v')^2}{v'^2}\right). \quad (\text{C.2})$$

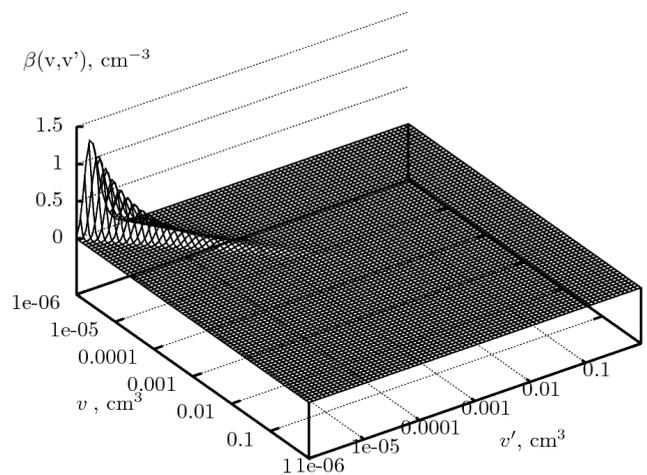
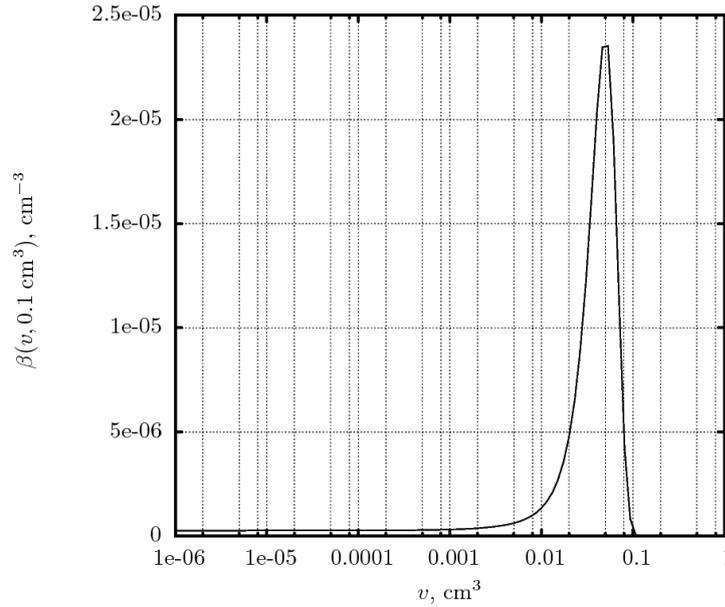


Figura C.2.: Distribuição de gotas  $\beta(v, v')$ .

A Figura C.3 mostra, para um caso específico, que as gotas resultantes do fenómeno de quebra resultam numa distribuição de gotas menores.

**A coalescência de gotas** A maioria dos modelos referentes à coalescência são baseados no pressuposto de que a drenagem através do filme entre as gotas acontece devido ao tempo de contacto ser o suficiente para esta acontecer (Chatzi e Lee, 1987;

<sup>1</sup>Sigla de Rotary-Disk Contactor.



**Figura C.3.:** Distribuição de gotas  $\beta(v)$  para a gota-mãe  $v' = 0.1 \text{ cm}^3$ .

Coulaloglou e Tavlarides, 1977; Chesters, 1991; Prince e Blanch, 1990; Luo, 1994; Tsouris e Tavlarides, 1994). Noutras aproximações substitui-se esta aproximação do filme de drenagem por um mecanismo baseado na força do impacto de colisão (Sovová, 1981) apesar de, posteriormente, ter sido considerado pouco aceitável.

A influência do valor de pH, da presença de sais e detergentes e da direcção da transferência de massa é normalmente considerável pelo facto da coalescência ser muito sensível a mudanças de composição química local (Simon e Bart, 2002). Por isso, é muito difícil de realizar modelização do fenómeno de coalescência. A coalescência em sistemas líquido-líquido e todas as influências referidas continuam a não estar totalmente compreendidas constituindo ainda hoje um tópico de pesquisa importante (Eiswirth e Bart, 2008; Henschke *et al.*, 2002; Simon e Bart, 2002; Tobin e Ramkrishna, 1999).

Para a tradução matemática do fenómeno de coalescência, é comumente definido o produto de duas quantidades para obtenção da frequência de coalescência  $a(v, v')$ : a frequência de colisão,  $h(v, v')$ , e a eficiência de coalescência,  $\lambda_m(v, v')$ , tal que

$$a(v, v') = h(v, v')\lambda_m(v, v'). \quad (\text{C.3})$$

Consoante a aplicação pode ainda ser necessária a utilização deste termo acoplado ao volume total da dispersão  $V$ . No caso presente do misturador, devido ao desenvolvimento do modelo em termos da variável  $f_1(v, t)$ , essa é uma das situações que requer que a frequência de coalescência  $a(v, v')$  apareça no modelo multiplicada pelo volume de dispersão. A fim de não sobrecarregar as equações do modelo, uma alternativa (adoptada por Ribeiro (1994)) é usar uma modificação da variável que traduz a frequência de coalescência definida pela Equação (C.3) que consiste apenas

no produto de  $\bar{a}$  pelo volume da dispersão em estudo

$$a(v, v') = V \bar{a}(v, v'). \quad (\text{C.4})$$

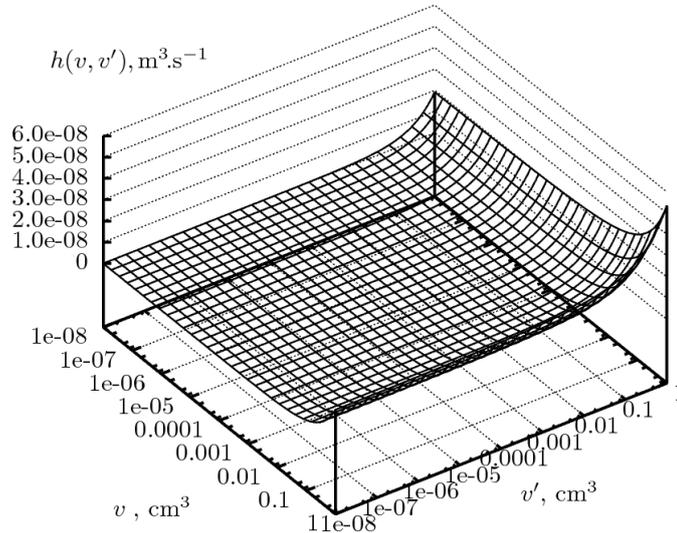
Assim sendo, as unidades desta “frequência de coalescência modificada” seriam

$$\frac{\text{número de coalescência ocorridas}}{\text{número de colisões possíveis}} \frac{\text{unid. de volume de dispersão}}{\text{unid. de tempo}}.$$

Admitindo que o mecanismo de colisão é semelhante ao verificado entre moléculas, usando a teoria cinética dos gases descreve-se a frequência de colisão através de (Coulaloglou e Tavlarides, 1977)

$$h(v, v') = \bar{h}(v, v')V = C_3 \epsilon_m^{1/3} (v^{2/3} + v'^{2/3})(v^{2/9} + v'^{2/9})^{1/2}. \quad (\text{C.5})$$

A frequência de colisão  $\bar{h}(v, v')$  representa a fracção dos pares  $v$  e  $v'$  que se agregam por unidade de tempo. Nos termos já explicados acima, o produto da frequência de colisão  $\bar{h}(v, v')$  pelo volume de dispersão  $V$  em estudo origina uma frequência de colisão modificada  $h(v, v')$ .



**Figura C.4.:** Frequência de colisão de gotas  $h(v, v')$  para  $C_3 = 0.165 \times 10^{-2}$  e  $\epsilon_m = 0.15 \text{ W.kg}^{-1}$ .

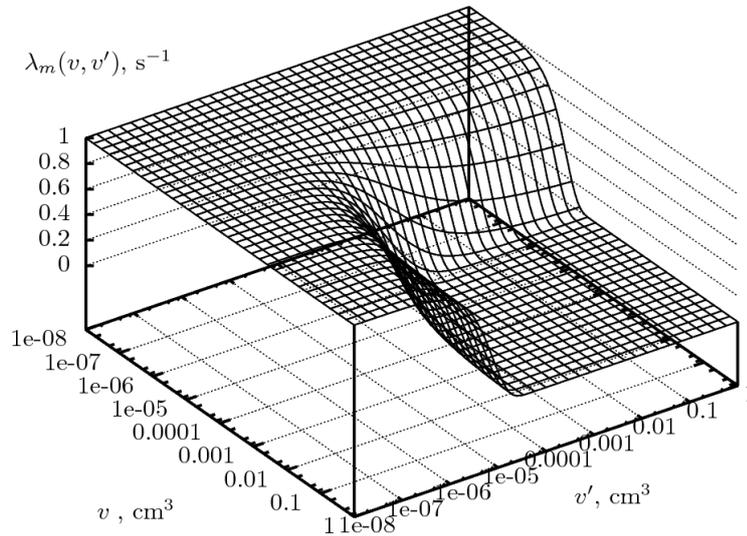
A Figura C.4 apresenta a evolução da frequência de colisão ao longo do volume de duas gotas. A frequência de colisão é significativa a partir do tamanho de gota  $0.1 \text{ cm}^3$ , sendo então crescente com o aumento do volume das gotas que colidem atingindo o seu máximo para uma colisão entre duas gotas com o maior volume.

A eficiência de coalescência

$$\lambda_m(v, v') = \exp \left[ -C_4 \frac{\mu_c \rho_c \epsilon_m}{\sigma^2} \left( \frac{v^{1/3} v'^{1/3}}{v^{1/3} + v'^{1/3}} \right)^4 \right], \quad (\text{C.6})$$

define a fracção de colisões que têm sucesso na coalescência baseada no argumento de que, para haver coalescência, o tempo de contacto das duas gotas que colidem deve exceder o tempo médio necessário para que o filme líquido entre estas atinja a espessura crítica de rotura (Pinto, 2004). A representação desta função está mostrada na Figura C.5, onde se verifica a existência de dois patamares bem distintos:

- um primeiro patamar em que a coalescência é praticamente 100%, que se verifica quando o volume de pelo uma das gotas é reduzido
- e um outro em que a eficiência praticamente se anula quando o volume de ambas as gotas em análise são elevadas.



**Figura C.5.:** Eficiência de coalescência de gotas  $\lambda_m(v, v')$  para  $C_4 = 0.474 \times 10^{13} m^{-2}$ ,  $\epsilon_m = 0.15 W.kg^{-1}$ ,  $\mu_c = 0.001 kg.m^{-1}.s^{-1}$ ,  $\rho_c = 1000 kg.m^{-3}$  e  $\sigma = 0.032 J.m^{-2}$ .

## No decantador

Têm sido vários esforços no sentido de se conhecerem os mecanismos reguladores dos fenômenos da coalescência. Contudo, estes estudos concentram-se maioritariamente em equipamentos como misturadores (secção anterior) ou em decantadores verticais (Pinto, 2004).

**A coalescência de gotas com gotas** Ruiz (1985) estudou o fenómeno de coalescência entre gotas em decantadores de fluxo horizontal, tendo deduzido várias formas funcionais (Pinto, 2004). Contudo, escolheu a forma representada na Equação (C.7) devido à maior adequação a dados experimentais e verificada igualmente por trabalhos posteriores de Ruiz e Padilla (1996).

$$a_{gg}(v, v') = a_0 \left( v^{-1/3} + v'^{-1/3} \right)^2, \quad (C.7)$$

onde  $a_0$  é um parâmetro que caracteriza físico-quimicamente o sistema

A Figure C.6 mostra a evolução da frequência de coalescência no decantador. Como concluído aquando da apresentação da frequência de coalescência no misturador, as gotas de menores dimensões apresentam maior capacidade para coalescer.

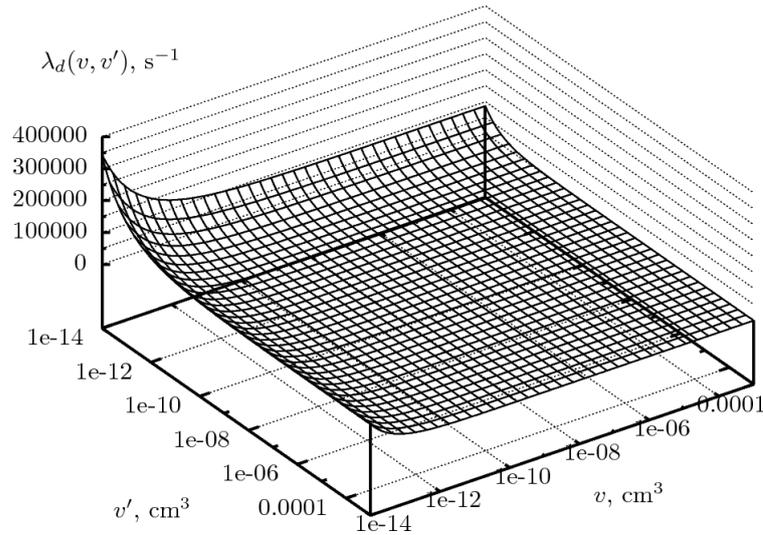


Figura C.6.: Frequência de coalescência de gotas  $a_{gg}(v, v')$  para  $a_0 = 0.0040 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**A coalescência de gotas com a interface activa** Várias pesquisas foram feitas tendo como objectivo o estudo da coalescência duma gota individual com a respectiva interface activa de forma a conhecerem-se as influências de várias variáveis como é a área interfacial, a viscosidade e a tensão superficial.

Nos dias de hoje, é considerado aceitável pela comunidade científica a existência de quatro passos consecutivos para a definição completa deste processo de coalescência: (1) aproximação de uma gota da interface activa com desaceleração, (2) constituição de uma camada limite entre gota e interface, (3) drenagem ou quebra do filme separador e (4) transferência do conteúdo da gota para a interface activa seguida do desaparecimento da gota. Um aspecto também bem aceite, está na definição do passo limitante como sendo a drenagem do filme separador que dita o tempo de coalescência da gota.

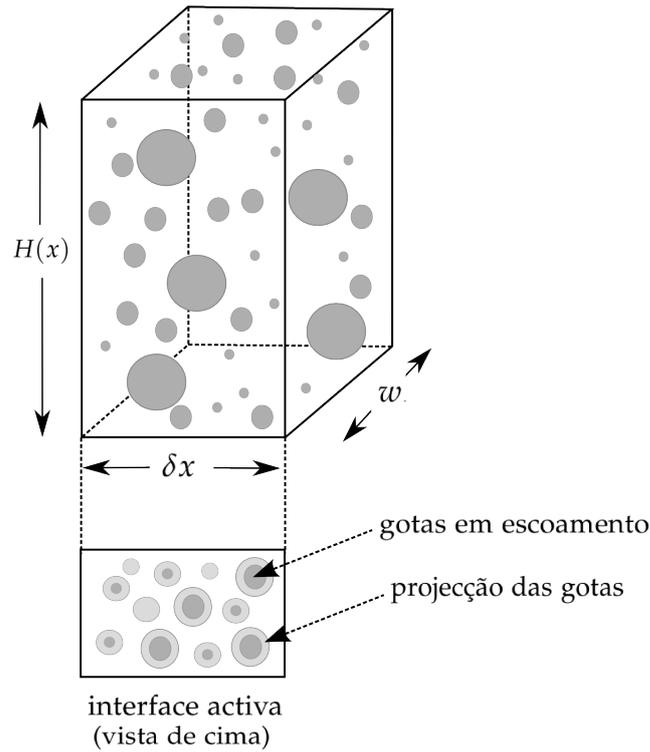
Em Ruiz e Padilla (1996) é inferido um modelo para a frequência de coalescência das gotas com a interface activa,  $a_{gi}(v|fase\ leve, x)$ . Para isso, define a função frequência de colisão,  $\lambda^*(v, fase\ leve, x)$ , e uma função que traduz a eficiência de coalescência com a fase leve,  $\psi(v|fase\ leve, x)$ , de modo a

$$a_{gi}(v|fase\ leve, x) = \lambda^*(v, fase\ leve, x)\psi(v, fase\ leve, x). \quad (C.8)$$

Ruiz e Padilla (1996) chegaram à conclusão, através da comparação com dados experimentais, que a frequência de colisão  $\lambda^*(v|fase\ leve, x)$  pode ser aproximada a uma constante dependente unicamente das características físico-químicas do sistema. Assim

$$\lambda^*(v|fase\ leve, x) = \lambda_0^*. \quad (C.9)$$

Já para a função que traduz a eficiência de coalescência das gotas com a fase leve é determinada utilizando as áreas da fase dispersa junto à região de coalescência com a interface (Figura C.7), nomeadamente a área projectada média de gotas na



**Figura C.7.:** Elemento de volume  $\delta x$  com projecção da interface activa.

interface activa,  $A_p(x)$ , e a fracção superficial de fase dispersa na interface activa,  $\eta^*(x)$ . Assim, a eficiência de coalescência afecta pelo volume total da dispersão  $V$  é representada por

$$\psi(v|fase\ leve, x) = \frac{\bar{\psi}(v|fase\ leve, x)}{V} = \frac{\eta^*(x)}{A_p(x) \cdot H(x)}. \quad (C.10)$$

É necessário algum cuidado na interpretação desta função.  $\bar{\psi}(v, fase\ leve, x)$  consiste na eficiência de coalescência. Já a variável  $\psi(v|fase\ leve, x)$  é afectada pelo volume  $V$  como se torna evidente na equação anterior e nas suas unidades

$$\frac{\text{número de entidades que morre devido à coalescência com a fase leve}}{(\text{número total de gotas})(\text{unid. de volume de dispersão})}.$$

Desta forma, conclui-se que o termo de morte devido à coalescência das gotas com a fase leve é dado por

$$a_{gi}(v|fase\ leve, x) = \lambda^*(v|fase\ leve, x) \cdot \frac{\eta^*(x)}{A_p(x) \cdot H(x)} \cdot \frac{f(v, x)}{N(x)}. \quad (C.11)$$

## D. Conceitos matemáticos

As regras e teoremas descritos no presente apêndice, de acordo com Salas e Hille (1978), foram referidos no Capítulo 3.

### D.1. Regra de Leibniz

Suponha-se o integral  $I(t)$  em função do parâmetro  $t$

$$I(t) = \int_a^b f(x, t) dx. \quad (\text{D.1})$$

onde  $f(x, t)$  é uma função real definida num rectângulo  $R = [a, b] \times [c, d] \in \mathbb{R}^2$  integrável em  $x$  para cada valor real de  $t$  e  $\partial f(x, t)/\partial t$  a sua derivada parcial contínua em  $x$  e  $t$  no mesmo rectângulo. Então considerando  $I'(t)$  a derivada em  $t$  de  $I(t)$  vem que

$$I'(t) = \int_{u(t)}^{v(t)} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} dx + f(v(t), t)v'(t) + f(u(t), t)u'(t). \quad (\text{D.2})$$

### D.2. Teorema da divergência ou teorema de Gauss

Se  $T$  for um sólido totalmente limitado por uma superfície fechada  $S$  e se as componentes de  $\mathbf{v}=\mathbf{v}(x, y, z)$  forem completamente diferenciáveis em  $T$  então

$$\int \int_S (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS = \int \int \int_T (\text{div} \cdot \mathbf{v}) dx dy dz. \quad (\text{D.3})$$

### D.3. Teorema do valor médio ou teorema de Cauchy

Supondo  $f$  e  $g$  diferenciáveis nos pontos  $a$  e  $b$  e contínuas no intervalo  $[a, b]$ . Se  $g'$  nunca tomar o valor zero no intervalo então existe um número  $c$  no intervalo de tal modo que

$$\frac{f'(c)}{g'(c)} = \frac{f(b) - f(a)}{g(b) - g(a)}. \quad (\text{D.4})$$





UNIVERSIDADE DE COIMBRA