

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VIRGÍNIA MARIA DA SILVA MELO

ESTUDO HIDRODINÂMICO E TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS/LÍQUIDO EM
COLUNA DE BORBULHAMENTO/RECHEADA: APLICAÇÃO PARA SEQUESTRO DE
CO₂ DO BIOGÁS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

RECIFE

2017

VIRGÍNIA MARIA DA SILVA MELO

ESTUDO HIDRODINÂMICO E TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS/LÍQUIDO
EM COLUNA DE BORBULHAMENTO/RECHEADA: APLICAÇÃO PARA
SEQUESTRO DE CO₂ DO BIOGÁS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Ambiental

Orientadores: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta
Sobrinho

Prof. Dr. Mohand Benachour

Co-Orientador: Prof. Dr. André Felipe de Melo
Sales Santos

Recife

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

M528e Melo, Virgínia Maria da Silva.
Estudo hidrodinâmico e transferência de massa gás/líquido em coluna de borbulhamento/recheada: aplicação para sequestro de CO₂ do biogás em soluções aquosas / Virgínia Maria da Silva Melo. - 2017.
118 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.
Prof. Dr. Mohand Benachour.
Coorientador: Prof. Dr. André Felipe de Melo Sales Santos.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.
Inclui Referências, Apêndice, Anexo e Trabalhos publicados.

1. Engenharia Química. 2. Coluna de Borbulhamento. 3. Coluna Recheada. 4. Hidrodinâmica. 5. Transferência de Massa. 6. Biogás. 7. Sequestro de CO₂. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da (Orientador). II. Benachour, Mohand (Orientador). III. Santos, André Felipe de Melo Sales (Coorientador). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-197

VIRGÍNIA MARIA DA SILVA MELO

**ESTUDO HIDRODINÂMICO E TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS/LÍQUIDO
EM COLUNA DE BORBULHAMENTO/RECHEADA: APLICAÇÃO PARA
SEQUESTRO DE CO₂ DO BIOGÁS EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Área Concentração: Engenharia Ambiental

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 21 de fevereiro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho
Departamento de Engenharia Química - UFPE

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Departamento de Engenharia Química - UFPE

Profa.Dra. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha
Departamento de Engenharia Química - UFPE

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Departamento de Engenharia Química - UFPE

Dedico esta dissertação ao Meu Marido Fabiano, a Minha Mãe Teresinha e aos meus filhos Mariana e Felipe por todo apoio, compreensão e ajuda presentes em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A DEUS por todas as bênçãos concedidas para que eu pudesse vencer mais uma etapa da minha vida.

A todos os meus familiares e amigos por todo apoio e ajuda.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, pela fundamental participação na transmissão de conhecimentos indispensáveis para a minha formação profissional, como também, pela disponibilidade de infraestrutura permitindo a realização dos meus experimentos.

Ao Orientador Prof. Maurício Alves da Motta Sobrinho e Co-orientador Prof. André Felipe de Melo Sales Santos pela atenção e profissionalismo aplicados neste trabalho.

Ao Professor Mohand Benachour pela ajuda, conselhos e por todo o incentivo dado durante a realização deste curso.

Aos Professores Nelson Medeiros, Sandra Sarmento e Alexandre Schuler pelas sugestões e simpatia.

A Professora Valdinete Lins, Léa Zaidan, Siberia Caroline, Júlia Barbosa e Ana Maria do Departamento de Engenharia Química, por toda disposição, ajuda e sugestões.

Aos colegas, alunos de mestrado e doutorado, que me ajudaram com sugestões, críticas e conselhos durante a execução desta dissertação: Jokderléa Correa, Laís Alexandre, Brígida Villar e Cícero Soares.

Aos Srs Gilvan Ferreira, Manoel Dinamérito, Marcos Antonio, Carlos Alberto, Chesque Cavassano e Marcelo Khan, por toda a ajuda concedida na montagem e execução dos experimentos.

Ao Sr Flávio Garret por toda a ajuda na parte administrativa.

A Adalberto Freire e Sérgio Peres pela disponibilidade do cromatógrafo do laboratório de combustíveis da Universidade de Pernambuco e toda a infraestrutura para a realização do meu trabalho.

Ao Laboratório de Cromatografia, representados pelo Prof^o Alexandre Schuler e Valmir Lima, pelas tentativas de conserto dos cromatógrafos CG-Master e pelas sugestões e disponibilidade de infraestrutura para execução do meu trabalho.

Ao Laboratório de Resíduos Sólidos do Departamento de Engenharia Civil da UFPE representado pelo mestrando Sávio Holanda, pela disponibilidade do cromatógrafo para realização de algumas análises.

Ao PRH-28, a ANP e a Petrobrás por todo incentivo e apoio na realização deste trabalho.

RESUMO

A pesquisa envolveu o estudo hidrodinâmico e de transferência de massa em uma coluna de borbulhamento/recheada, em escala laboratorial, com 11×10^{-2} m de diâmetro interno e 43×10^{-2} m de altura, com a fase líquida fechada e a fase gasosa (ar) aberta ascendente em diferentes velocidades superficiais. Procurou-se identificar as condições operacionais ótimas para o sequestro de CO_2 do biogás com uso de água pura (destilada) e soluções alcalinas de hidróxido de sódio (NaOH 0,50M). A coluna de borbulhamento foi confeccionada em material acrílico transparente, operando à temperatura ambiente (27°C) e à pressão atmosférica. Foram adicionados ao contactor Gás/Líquido recheios cilíndricos do tipo eletroduto PVC flexível corrugado com diâmetro interno de 16×10^{-3} m, 20×10^{-3} m de diâmetro externo e altura de 12×10^{-3} m, para avaliar os seus efeitos sobre a hidrodinâmica, a transferência de massa Gás/Líquido e as capacidades de sequestro de CO_2 em condições operacionais idênticas ao da coluna de borbulhamento. A retenção gasosa foi estimada por medição da altura dispersão ar/água e da água pura. O coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido, lado líquido, k_{La} , foi determinado empregando-se a técnica de oxigenação dinâmica, com uma sonda tipo WD-35640-50 de tempo de resposta de 50s. As capacidades de absorção do CO_2 na coluna de borbulhamento/recheada foi avaliada mediante o acompanhamento via cromatógrafo à gás Modelo Trace GC Ultra, da concentração do dióxido de carbono na saída da fase gasosa. As velocidades superficiais de ar utilizadas foram $7 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ e $22 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ (27°C e 1,0 atm) correspondendo a vazão de gás de 25 L.h^{-1} ($6,94 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) e 75 L.h^{-1} ($2,08 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), respectivamente. Evidenciou-se que com a velocidade de ar de $22 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ (a maior) e com a coluna completamente recheada, foi obtido o maior valor do k_{La} que foi de $70 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Observou-se que a saturação de líquido pelo CO_2 é mais rápida com o aumento da velocidade superficial do gás e em colunas recheadas do que em colunas de borbulhamento. Isto se deve principalmente aos altos valores de k_{La} obtidos conforme a natureza dos contactores Gás/Líquido empregados, sendo sem (água pura destilada) ou com reação química usando soluções alcalinas de NaOH (0,5M).

Palavras-Chave: Coluna de Borbulhamento. Coluna Recheada. Hidrodinâmica. Transferência de Massa. Biogás. Sequestro de CO_2 .

ABSTRACT

The present work involves the hydrodynamic and mass transfer study in a bubble column / packed, in laboratory scale, 11×10^{-2} m internal diameter and 43×10^{-2} m high, with a closed liquid phase and the phase gas (air) opened upward with different surface speeds. We sought to identify the optimal operating ^{conditions} for biogas CO₂ sequestration with the use of pure water (distilled) and alkaline solutions of sodium hydroxide (NaOH 0.5M). The bubble column was made of transparent acrylic material, operating at room temperature (27 °C) and atmospheric pressure. They were added to the contactor Gas / Liquid fillings cylindrical conduit type of flexible PVC corrugated with an internal diameter of 16×10^{-3} m, outer diameter of 20×10^{-3} m and height of 12×10^{-3} m, to evaluate its effects on hydrodynamics, transfer bulk Gas / Liquid and CO₂ sequestration capacities in operating conditions identical to the bubble column. The gas retention was estimated by measuring the time dispersion air / water and pure water. The volumetric mass transfer coefficient of Gas/Liquid, liquid side, k_L was determined using the dynamic oxygenation technique with WD-35640-50 type probe, 50s response time. The CO₂ absorption capacity of the bubbling / packed column were assessed by monitoring via two gas chromatographs and model such as Trace GC Ultra, the carbon dioxide concentration in the exit gas phase. The superficial air velocities used were 7×10^{-4} m.s⁻¹ and 22×10^{-4} m.s⁻¹ (27 °C and 1.0 atm) corresponding to gas flow of 25 L.h⁻¹ ($6,94 \times 10^{-6}$ m³.s⁻¹) and 75 L.h⁻¹ ($2,08 \times 10^{-5}$ m³.s⁻¹), respectively. It is evident that with the air speed of 22×10^{-4} m.s⁻¹ (the highest) and with a fully packed column, there was obtained the greatest value of k_{La} , which was 70×10^{-4} s⁻¹. It is observed that the saturation of the liquid CO₂ is faster with increasing gas superficial velocity, and columns packed than in bubble columns. This is mainly due to the high k_{La} values obtained according to the nature of the contactors Gas/Liquid employees, and without (pure distilled water) or chemical reaction using alkaline solutions of NaOH (0.5M).

Keywords: Bubbling Column. Packed Column. Hydrodynamics. Mass Transfer. Biogas. CO₂ Sequestration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01	Perspectivas de crescimento da demanda mundial de energia.....	19
Figura 02	Tipos de Reatores Industriais Gás/Líquido.....	24
Figura 03	Regimes hidrodinâmicos em colunas de borbulhamento.....	26
Figura 04	Distribuição da Concentração Média de (CO ₂ .H ₂ O) em função do tempo.....	44
Figura 05	Total de moles de CO ₂ transferido com o tempo.....	44
Figura 06	Comparação do tempo médio da velocidade líquida vertical da absorção e CO ₂ na água na coluna com altura de 0,255m e profundidade de 0,075m.....	45
Figura 07	Evolução das concentrações das espécies durante o processo de quimissorção.....	48
Figura 08	Evolução temporal do volume médio da concentração das espécies durante a quimissorção de CO ₂ na solução de NaOH em função do tempo.....	49
Figura 09	Evolução da concentração CO ₃ ⁻² durante a quimissorção da solução de NaOH.....	50
Figura 10	Tipos de recheios utilizados em colunas de enchimento.....	51
Figura 11	Efeito do conteúdo inicial de CO ₂ na remoção de CO ₂ usando água com uma vazão (L.h ⁻¹).....	52
Figura 12	Efeito do conteúdo inicial de CO ₂ na remoção de CO ₂ usando água com uma vazão (L.h ⁻¹).....	53
Figura 13	Dados Experimentais mostrando o aumento significativo do fluxo absorvido de CO ₂ com o aumento da velocidade do líquido.....	54
Figura 14	Descrição esquemática da montagem usada na execução dos ensaios experimentais.....	56
Figura 15	Evolução do regime de escoamento em coluna de absorção por borbulhamento: efeito da velocidade superficial do ar.....	64
Figura 16	Evolução do diâmetro das bolhas.....	65

Figura 17	Evolução do regime de escoamento em coluna de absorção por recheios: efeito da velocidade superficial do ar.....	65
Figura 18	Potência dissipada (P) em coluna de borbulhamento (CB) <i>versus</i> Velocidade superficial do AR (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (água destilada).....	67
Figura 19	Potência dissipada (P) em coluna recheada (CR) <i>versus</i> Velocidade superficial do gás (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada)	68
Figura 20	Potência dissipada (P) <i>versus</i> Velocidade superficial do gás (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (água destilada).....	68
Figura 21	Retenção gasosa (ϵ_G) <i>versus</i> Velocidade Superficial do Gás (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (água destilada).....	70
Figura 22	Comparação da Retenção gasosa (ϵ_G) Experimental <i>versus</i> Retenção gasosa (ϵ_G) prevista pelo modelo de Hikita <i>et al.</i> (1980). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (água destilada).....	71
Figura 23	Comparação da Retenção gasosa (ϵ_G) Experimental <i>versus</i> Retenção gasosa (ϵ_G) prevista pelo modelo de Hughmark (1967). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura. (água destilada).....	72
Figura 24	- $\ln (1-C_p/Co_2^*)$ <i>versus</i> tempo (s). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	73
Figura 25	Coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_{La}) <i>versus</i> Velocidade Superficial do Gás (U_G) na coluna de borbulhamento. Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	75
Figura 26	Comparação do coeficiente de transferência de massa (k_{La}) Experimental <i>versus</i> coeficiente de transferência de massa (k_{La}) prevista pelo modelo de Akita e Yoshida (1973). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	76
Figura 27	Coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_{La}) <i>versus</i> Velocidade Superficial do Gás (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	78

Figura 28	Comparação do coeficiente de transferência de massa (k_{La}) Experimental <i>versus</i> coeficiente de transferência de massa (k_{La}) prevista pelo modelo de Pérez <i>et al.</i> (2006). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	79
Figura 29	Coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_{La}) <i>versus</i> Velocidade Superficial do Gás (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	80
Figura 30	Evolução da concentração de CO ₂ em função do tempo em água pura, sendo $U_G=0,0022$ m/s. Condições: Gás (CO ₂ =40%/CH ₄ =50%/N ₂ =Balanço) 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	83
Figura 31	Evolução da concentração de CO ₂ em função do tempo em solução alcalina, sendo $U_G=0,0022$ m/s. . Condições: Gás (CO ₂ =40% / CH ₄ =50% / N ₂ = balanço) , 27°C, 1 atm, líquido solução NaOH (0,5M).....	84
Figura 32	Descrição esquemática da montagem experimental da calibração da vazão de gás.....	94
Figura 33	Curva de calibração do rotâmetro para o nitrogênio: vazão experimental do rotâmetro <i>versus</i> vazão do bolhômetro.....	95
Figura 34	Curva de calibração do rotâmetro para o ar comprimido: vazão experimental do rotâmetro <i>versus</i> vazão do bolhômetro.....	96
Figura 35	Curva de calibração do rotâmetro para o dióxido de carbono (40%): vazão experimental do rotâmetro <i>versus</i> vazão do bolhômetro.....	96
Figura 36	$(-\ln(1-C_p/CO_2^*))$ em função do tempo (s) onde o coeficiente angular é o k_p (Experimento 1).....	99
Figura 37	$(-\ln(1-C_p/CO_2^*))$ em função do tempo (s) onde o coeficiente angular é o k_p (Experimento 2).....	100
Figura 38	$(-\ln(1-C_p/CO_2^*))$ em função do tempo (s) onde o coeficiente angular é o k_p (Experimento 3).....	101
Figura 39	Gráfico da Área <i>versus</i> % (v/v).....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Potencial de geração de biogás (bilhões de m ³ de biometano) para os EUA, China e mundo.....	20
Tabela 02	Produção de biogás e concentração de metano em função do substrato e do reator utilizado.....	20
Tabela 03	Correlações para o coeficiente volumétrico de transferência de massa em uma coluna de borbulhamento.....	34
Tabela 04	Lista de correlações de queda de pressão.....	36
Tabela 05	Correlações para a determinação da retenção líquida utilizando números adimensionais.....	38
Tabela 06	Materiais utilizados no aparato experimental laboratorial.....	57
Tabela 07	Composição do cilindro de biogás sintético utilizado no experimento.....	58
Tabela 08	Dados do Cromatógrafo Thermo Scientific.....	62
Tabela 09	Resultados para a potência dissipada P (W) em coluna de borbulhamento em função da velocidade superficial do ar U _G (m.s ⁻¹). Condições: Gás AR 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	66
Tabela 10	Resultados para a potência dissipada P (W) em coluna recheada através do aumento da velocidade superficial do gás U _G (m.s ⁻¹). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	67
Tabela 11	Resultados experimentais da retenção gasosa (ε _G) através do aumento da velocidade superficial do ar U _G (m.s ⁻¹). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	69
Tabela 12	Resultados Obtidos para a retenção gasosa (ε _G). Valores experimentais e valores previstos pela correlação de Hikita <i>et al.</i> (1980). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	71
Tabela 13	Resultados Obtidos para a retenção gasosa (ε _G). Valores experimentais e valores previstos pela correlação de Hughmark (1967). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	72
Tabela 14	Resultados experimentais do Coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k _L a) na coluna de borbulhamento. Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (água destilada).....	74

Tabela 15	Resultados obtidos para o coeficiente de transferência de massa (k_{La}) com diferentes modelos. Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	76
Tabela 16	Resultados experimentais do Coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido (k_{La}) na coluna recheada. Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	77
Tabela 17	Resultados experimentais do Coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_{La}) na coluna recheada previsto pela correlação de Pérez (2006). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	79
Tabela 18	Coeficiente de transferência de massa, lado líquido (k_{La}) do oxigênio para a coluna de borbulhamento e para a coluna recheada e o coeficiente de transferência de massa, lado líquido (k_{La}) do CO ₂ para a coluna de borbulhamento e para a coluna recheada.....	81
Tabela 19	Resultados obtidos para a concentração de CO ₂ (%) em função do tempo em água pura, sendo $U_G=0,0022$ m/s. Condições: Gás (CO ₂ =40%/CH ₄ =50%/N ₂ =Balanço), 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).....	82
Tabela 20	Resultados obtidos para a concentração de CO ₂ (%) em função do tempo em solução alcalina (0,5 M), sendo $U_G=0,0022$ m/s. Condições: Gás (CO ₂ =40%/CH ₄ =50%/N ₂ = balanço),27°C, 1 atm, líquido solução NaOH (0,5M).....	83
Tabela 21	Materiais usados na montagem experimental da calibração da vazão de gás.....	94
Tabela 22	Calibração do rotâmetro usando o nitrogênio.....	95
Tabela 23	Calibração do rotâmetro com o ar comprimido.....	96
Tabela 24	Calibração do rotâmetro com o dióxido de carbono (40%).....	96
Tabela 25	Determinação de $(-\ln(1-(C_p/C_{O_2}^*)))$ em função do tempo (s) onde o coeficiente angular é o k_p (Experimento 1).....	98
Tabela 26	Determinação de $(-\ln(1-(C_p/C_{O_2}^*)))$ em função do tempo (s) onde o coeficiente angular é o k_p (Experimento 2).....	99
Tabela 27	Determinação de $(-\ln(1-(C_p/C_{O_2}^*)))$ em função do tempo (s) onde o coeficiente angular é o k_p (Experimento 3).....	100
Tabela 28	Repetição CO ₂	102
Tabela 29	Linearidade.....	103
Tabela 30	Propriedades físico-químicas das fases gasosa e líquida.....	104
Tabela 31	Condições de operação praticadas.....	104

Tabela 32	Propriedades das fases líquida e gasosa, empregadas no cálculo do ε_G e do k_{La}	104
Tabela 33	Valor do Coeficiente de Difusividade (líquido) empregadas no cálculo do (K_{La}) CO_2 a temperatura ambiente e pressão atmosférica.....	104

LISTA DE SÍMBOLOS

Lista de Simbolos Latinos:

a	área interfacial Gás/Líquido ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)
Bo	número de Bond (adimensional)
Co ₂	concentração de oxigênio dissolvido no seio do líquido (mg.L^{-1})
Co ₂ *	concentração oxigênio na interface Gás/Líquido (mg.L^{-1})
Cp	concentração de oxigênio indicada pela sonda (mg.L^{-1})
d _B	diâmetro médio da bolha do gás (m)
dp	diâmetro efetivo da partícula (m)
e	espessura da placa perfurada (cm)
D _{AB}	difusividade molecular de uma substância A no meio B ($\text{m}^2.\text{s}$)
DO _{2L}	coeficientes de difusão de oxigênio na água ($\text{cm}^2.\text{s}^{-01}$)
D _{CO₂L}	coeficiente de difusão de CO ₂ na água ($\text{cm}^2.\text{s}^{-01}$)
Dc	diâmetro da coluna (m)
Fr	número de Froude (adimensional)
g	aceleração da gravidade (m.s^{-2})
G	velocidade mássica gás ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
Ga	número de Galileu (adimensional)
H	Constante de Henry ($\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$)
H _I	altura do líquido em repouso (m)
H _F	altura da dispersão Gás/Líquido (m)
k _{La}	coeficiente volumétrico de transferência de massa (s^{-1})
kp	coeficiente de transferência a nível da sonda de oxigênio (s^{-1})
L	velocidade mássica líquido ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
Px	pressão hidrostática no ponto x (Pa)
Q _G	vazão de ar ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
rs	velocidade de consumo do substrato
Re	número de Reynolds (adimensional)
Re _L	número de Reynolds da fase líquida (adimensional)
Re _G	número de Reynolds da fase gasosa (adimensional)
Sc	número de Schmidt (adimensional)
Sh	número de Sherwood (adimensional)
T	temperatura (°C)

t	tempo (s)
U_G	velocidade superficial do gás (m.s^{-1}).
V_L	volume de líquido (L)
x	distância ao longo do comprimento da coluna (m)
z	distância entre faixas de pressão (m)

Lista de Simbolos Gregos:

ε_G	retenção gasosa (adimensional)
ε_L	retenção líquida (adimensional)
σ	tensão superficial (N.m^{-2})
σ_L	tensão superficial da fase líquida (N.m^{-2})
ρ_L	massa específica da fase líquida (kg.m^{-3})
ρ_G	massa específica da fase gasosa (kg.m^{-3})
ρ_{Hg}	massa específica do mercúrio (kg.m^{-3})
ν_L	viscosidade cinemática da fase líquida ($\text{m}^2.\text{s}$)
ν_G	viscosidade cinemática da fase gasosa ($\text{m}^2.\text{s}$)
ϕ	diâmetro partícula (m)
μ_L	viscosidade dinâmica da fase líquida (Pa.s^{-1})
μ_G	viscosidade dinâmica da fase gasosa (Pa.s^{-1})
ΔP	queda de pressão (Pa)
ΔL	comprimento do leito (m)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS.....	22
1.1.1	Objetivo Geral.....	22
1.1.2	Objetivos Específicos.....	22
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	23
2	REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1	COLUNAS DE BORBULHAMENTO.....	25
2.1.1	Natureza do Regime de Escoamento.....	25
2.1.2	Retenção gasosa (ϵ_G).....	27
2.1.3	Coefficiente Volumétrico de Transferência de Massa Gás/Líquido (k_{La}).....	30
2.2	COLUNAS RECHEADAS.....	35
2.2.1	Natureza do Regime de Escoamento.....	36
2.2.2	Retenção gasosa (ϵ_G)	37
2.2.3	Coefficiente Volumétrico de Transferência de Massa Gás/Líquido (k_{La}).....	39
2.3	REMOÇÃO DE CO ₂ EM COLUNAS DE BORBULHAMENTO E COLUNAS RECHEADAS.....	40
2.3.1	Colunas de Borbulhamento.....	41
2.3.1.1	Remoção de CO ₂ com água pura.....	42
2.3.1.2	Remoção de CO ₂ com Solução Alcalina.....	46
2.3.2	Colunas Recheadas.....	50
2.3.2.1	Remoção de CO ₂ com água pura.....	51
2.3.2.2	Remoção de CO ₂ com Solução Alcalina.....	54
3	DISPOSITIVOS EXPERIENTAIS E MÉTODOS.....	56
3.1	APARATO EXPERIMENTAL.....	56
3.2	METODOLOGIA.....	58
3.2.1	Regime de escoamento.....	58
3.2.2	Retenção gasosa.....	59
3.2.3	Coefficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido.....	59
3.2.3.1	Avaliação do Coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido	60
3.2.4	Remoção do CO ₂	62

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	NATUREZA DO ESCOAMENTO.....	63
4.1.1	Coluna de Borbulhamento.....	63
4.1.2	Coluna Recheada	65
4.2	ENERGIA DISSIPADA	66
4.2.1	Coluna de Borbulhamento.....	66
4.2.2	Coluna Rechada.....	67
4.2.3	Comparação energética da Coluna Borbulhamento versus Coluna Recheada.....	68
4.3	RETENÇÃO GASOSA.....	69
4.3.1	Coluna de Borbulhamento.....	69
4.3.1.1	<i>Avaliação da retenção gasosa da coluna de borbulhamento.....</i>	69
4.3.1.2	<i>Correlação da retenção gasosa da coluna de borbulhamento.....</i>	70
4.4	COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA LADO LÍQUIDO ($k_L a$).....	73
4.4.1	Determinação da constante de resposta da sonda (k_p).....	73
4.4.2	Coluna de Borbulhamento.....	74
4.4.2.1	<i>Avaliação experimental do coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L ($k_L a$).....</i>	74
4.4.2.2	<i>Correlação do coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L ($k_L a$).....</i>	75
4.4.3	Coluna Recheada.....	77
4.4.3.1	<i>Avaliação experimental do coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L ($k_L a$).....</i>	77
4.4.3.2	<i>Correlação do coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L ($k_L a$).....</i>	78
4.4.4	Coluna Borbulhamento versus Coluna Recheada.....	80
4.4.5	Determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa do CO₂.....	81
4.5	REMOÇÃO DE CO ₂	82
4.5.1	Remoção de CO₂ com água pura.....	82
4.5.2	Remoção de CO₂ com solução de NaOH (0,5M).....	83
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	86

5.1	CONCLUSÕES.....	86
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
	REFERÊNCIAS	88
	APÊNDICE	94
	ANEXOS	104
	TRABALHOS PUBLICADOS.....	105

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e comercial atrelado ao crescimento populacional e as exigências energéticas cada vez maiores de um mercado consumista, que se encontra na era digital, necessita de fontes alternativas para geração de energia. Este fato reside nas considerações envolvendo o impacto ambiental causado pelos combustíveis fósseis, assim como a possível redução de sua disponibilidade em um futuro próximo.

A sustentabilidade energética é crucial para a continuidade da existência humana. De acordo com o autor mostrado na Figura 1, a perspectiva para um futuro próximo (2040) é a redução das fontes fósseis de maior impacto ambiental, como o petróleo e o carvão, e o aumento substancial das fontes renováveis e nuclear.

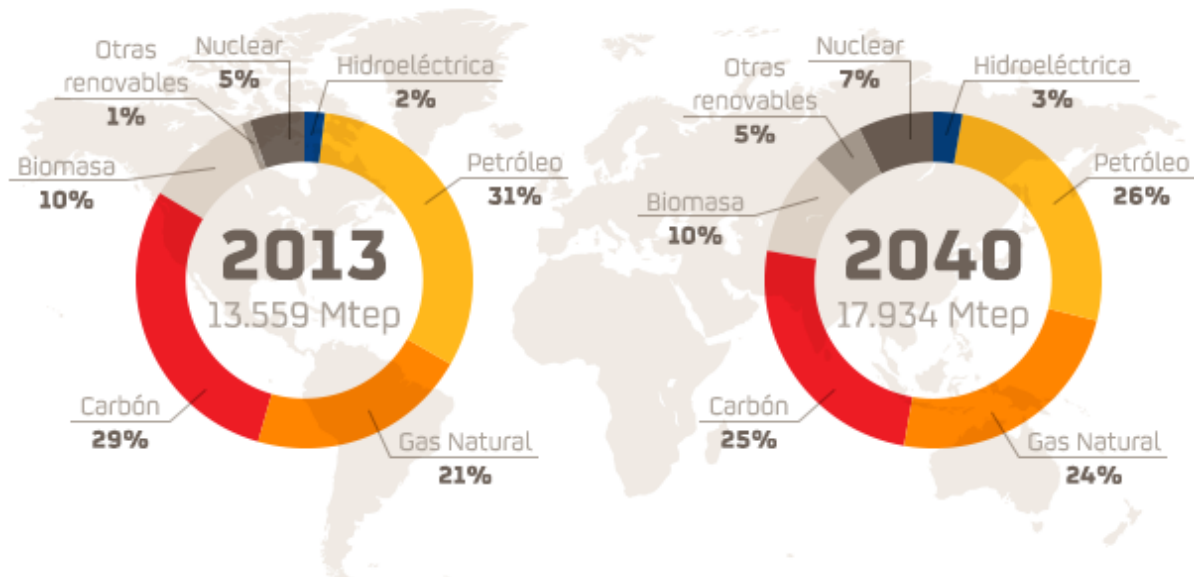


Figura 1 - Perspectivas de crescimento da demanda mundial de energia.

Fonte: Repsol (2017)

Dentre as diversas fontes de energia não fósseis, o biometano é a que apresenta maior flexibilidade de geração e aplicações. O potencial de geração de biometano, que é o biogás com aumento da concentração de metano, é apresentado na Tabela 1. Conforme pode ser observado, só a China responde por 25% do potencial mundial para produção de biogás a partir de resíduos agrícolas.

Ressalta-se que em 2007 o carvão respondia por 71% na matriz energética chinesa e que a perspectiva para 2030 é que esse valor caia para 48%. Este país gerou 120 GW a partir

da fonte eólica e 18,3 GW de fonte solar em 2015, tornando-se um dos líderes em produção de energia renovável no mundo (Gazeta do Povo, 06/05/2016).

Tabela 01 – Potencial de geração de biogás (bilhões de m³ de biometano) para os EUA, a China e o mundo.

Tipo de Fonte	EU 27 bilhões m ³ CH ₄	China bilhões m ³ CH ₄	Mundo bilhões m ³ CH ₄
Estrume	20,5	72	
Resíduos (palha de grão, milho, arroz, resíduos de limpeza)	11,3	32	
Culturas energéticas	27,2	50	
Total da Agricultura	59	154	630
Resíduo Urbano (fração orgânica dos RSU)	10	72	
Resíduos Agroindustriais (fração orgânica)	3	32	
Lodo de Esgoto	6	16	
Total Resíduo (bilhões m ³ CH ₄)	19	120	370
Total (agricultura + resíduos)	78	274	1000

Fonte: Kopetz *et al.* (2013)

Todavia, a produção e a concentração de metano no biogás pode variar devido à diversos parâmetros que vão desde o substrato, inóculo, alcalinidade, pH entre outras variáveis de processo até o tipo de reator utilizado. A Tabela 2 apresenta exemplos de produção e concentração de metano em função do substrato e do reator utilizado.

Tabela 02 - Produção de biogás e concentração de metano em função do substrato e do reator utilizado.

Alimentação usada para co-digestão	Tipo de Digestor	Produção de Biogás (m ³ /d)	Concentração de Metano (%)
Silagem de estrume lacteos de resíduos alimentícios	Pistonado	-	75
30% estrume de porco 70% resíduo alimentício	Vertical	1680	65-70
60% estrume 40% resíduo alimentício	Vertical	25000	60-65
Estrume de silagem de milho	Horizontal / Vertical	10000	52-55
Estrume de silagem de milho moido	Vertical	7800	50-52
Estrume lacteo de silagem de milho	Vertical	28800	51-52
75% estrume de porco 25% carne de gado e milho moido	Vertical	1680	52

Fonte: Divya *et al.* (2015)

Como citado anteriormente, para purificar o biogás e torná-lo um combustível (O biometano), faz-se necessário elevar a concentração de metano e remover compostos que podem comprometer os equipamentos, como é o caso do gás sulfídrico (H_2S).

Ryckebosch *et al.* (2011) e Patterson *et al.* (2011) pesquisaram a utilização de processos para purificação do biogás como absorção em água ou amina, separação por membrana e adsorção por pressão podem permitir obter um produto com um elevado teor de metano podendo assim ser utilizado como combustível de veículo ou como substituto do gás natural.

A transferência de massa do gás para a fase líquida é um importante processo em muitas indústrias, incluindo aquelas que usam o tratamento de águas residuais e fermentações aeróbicas. Estima-se que 25% de todas as reações em uma indústria química ocorrem em fluxos Gás-Líquido multifásicos (NOCK *et al.*, 2016). Dentre essas formas, o presente estudo realizou experimentos com as colunas de borbulhamento e a recheada, de forma comparativa, tendo como foco maximizar a transferência de massa Gás/Líquido.

Colunas de borbulhamento são amplamente utilizadas em operações Gás/Líquido, em processos industriais químicos e bioquímicos (por exemplo, reações Gás/Líquido e fermentações) devido à sua construção simples, baixo custo operacional e alta eficiência energética. Na coluna utilizada nesta pesquisa, o gás é disperso na fase líquida sob a forma de bolhas, onde há criação de grandes áreas interfaciais por unidade de volume. A entrada do gás é feita na base da coluna, permitindo a sua ascensão através do líquido. Em determinadas situações, o contato Gás/Líquido tem por objetivo o transporte de reagentes na forma de solutos gasosos para a fase líquida reacional em que se pretende promover uma determinada reação química.

As colunas recheadas, por sua vez, têm sido usadas em indústrias de petróleo e gás, como também, têm sido largamente utilizadas na indústria química, incluindo aplicações para absorção de gás com cargas de alta liquidez, extração de solvente e destilação de alta pressão. São os reatores mais utilizados para a captura de CO_2 dos gases de combustão usando solvente com absorção (DASHLIBORUN; LARACHI, 2015; ZHAO *et al.*, 2010).

O estudo de uma coluna de borbulhamento ou coluna recheada necessita do conhecimento do regime de escoamento, da retenção gasosa e do coeficiente volumétrico de transferência de massa, lado líquido, designado como $k_L a$. As propriedades físico-químicas do gás e do líquido, o tipo de difusor, o tipo de recheio e as vazões aplicadas são fatores determinantes que afetam o desempenho do reator (PEREIRA, 1997).

Em muitas aplicações industriais, é de interesse prever a queda de pressão (ΔP), a retenção gasosa (ε_G) e os fluxos de transferência de massa Gás/Líquido via avaliação do k_{LA} . A modelagem hidrodinâmica e transferência de massa da coluna é efetuada usando parâmetros adimensionais levando-se em conta as propriedades físico-químicas e as velocidades do gás e do líquido (MAMALIGA *et al.*, 2014).

Há uma variedade de processos para o sequestro do CO_2 e demais contaminantes do biogás. Vários mecanismos básicos estão envolvidos para alcançar a separação dos componentes deste gás. Estes podem incluir a absorção física ou química, adsorção sobre uma superfície sólida, separação por membrana, separação criogênica ou conversão química (VILLERMAUX, 1993).

Os estudos realizados para a remoção de CO_2 do biogás têm como intuito melhorar o poder calorífico da corrente gasosa, aumentando, assim, a eficiência na produção de calor e eletricidade. Procurou-se, também, a redução de seu teor na composição do biogás, pois, ele é, também, um dos gases causadores de efeito estufa e um composto nefasto para o meio ambiente. O CO_2 é considerado altamente indesejável em sistemas de combustão, devido à sua conversão altamente corrosiva (BARIK *et al.*, 2013).

Soluções aquosas alcalinas têm sido amplamente empregada em muitas usinas e fábricas industriais para capturar o CO_2 dos gases de combustão. Para essas razões, este estudo pretende explorar a absorção de CO_2 em água pura e em solução alcalina por intermédio do uso de colunas de borbulhamento e colunas recheadas. Água pura e soluções alcalinas de hidróxido de sódio são, em geral, utilizados como absorventes (CHEN *et al.*, 2013).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho de pesquisa visa determinar as condições ótimas hidrodinâmicas e de transferência de massa Gás/Líquido em uma coluna de borbulhamento laboratorial para sequestro de CO_2 do biogás em água pura e em solução de soda cáustica e avaliar o efeito da presença dos recheios na coluna Gás/Líquido sobre o escoamento bifásico Gás/Líquido, a transferência de massa entre fases e as performances da captura de dióxido de carbono presente na fase gasosa.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para o cumprimento do objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- identificar a natureza do regime na coluna de borbulhamento Ar/Água e quantificar a perda de carga (energia dissipada bifásico Gás/Líquido) em função da velocidade superficial do ar;
- estimar a retenção gasosa (ϵ_G) na coluna de borbulhamento em função da velocidade superficial do ar;
- avaliar o coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido, k_{La} , na coluna de borbulhamento em função da velocidade superficial do ar;
- analisar o efeito da presença dos recheios (partículas de PVC flexível corrugado) sobre a natureza do regime de escoamento, assim como a perda de carga ou energia dissipada no sistema trifásico Gás/Líquido/Sólido, para diferentes velocidades do ar;
- estudar a influência da presença dos recheios na coluna Ar/Água sobre os valores do coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido para diferentes velocidades superficiais do ar e;
- estudar a remoção do CO_2 do biogás com água destilada pura e com soluções alcalinas de NaOH (0,5M) em coluna de borbulhamento e coluna recheada em suas condições ótimas de funcionamento.

1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A redação do presente trabalho de pesquisa de dissertação de mestrado envolve 5 capítulos. O capítulo 1 consiste em uma breve introdução no tema da pesquisa desenvolvida com os objetivos geral e específicos a serem alcançados. O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica e uma revisão da literatura que serviram de base para o desenvolvimento do trabalho e deu suporte para a avaliação dos resultados. O capítulo 3 descreve os materiais e métodos empregados nos ensaios experimentais efetuados. Já o capítulo 4 apresenta o conjunto dos resultados obtidos após a realização dos trabalhos experimentais, como também, suas respectivas interpretações e discussão. Finalmente, o capítulo 5 traz as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Os estudos hidrodinâmicos Gás/Líquido em colunas de borbulhamento e colunas recheadas envolvem principalmente à identificação dos regimes de escoamento, o cálculo da perda de carga e da potência dissipada nesses reatores e a determinação da retenção gasosa. Enquanto que os estudos de transferência de massa Gás/Líquido envolvem principalmente a quantificação do coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido, lado líquido, k_{La} .

As colunas de borbulhamento constituem um dos mais significativos tipos de reatores Gás/Líquido (DARMANA *et al.*, 2007). No intuito de aumentar a área interfacial Gás/Líquido (a), recheios estruturados são amplamente utilizados, devido à sua baixa perda de carga por unidade de eficiência de separação (REJL *et al.*, 2015).

A escolha do tipo de coluna Gás/Líquido é um fator importante e algumas considerações referentes a natureza das transformações físico-químicas, a hidrodinâmica estão intimamente relacionadas com os fenômenos de transferência de calor, transporte de matéria, distribuição dos tempos de residência das fases e dinâmica que acompanham as reações (VILLERMAUX, 1993).

Os parâmetros de transferência de massa são função da hidrodinâmica local, que por sua vez, são afetadas pelo comportamento das bolhas e a variação das propriedades físico-químicas, devido à distribuição de espécies químicas homogêneas (REJL *et al.*, 2015).

Os principais tipos de reatores Gás/Líquido são apresentados na Figura 02 (PERRY; GREEN, 2008).

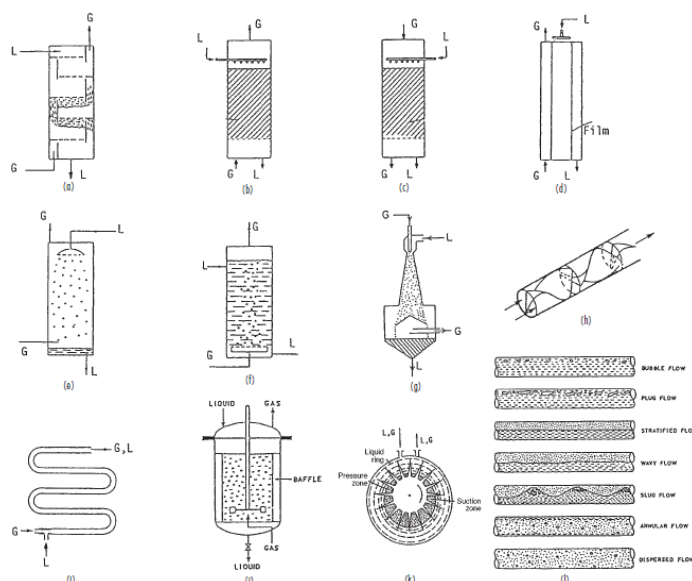


Figura 02 - Tipos de Reatores Industriais Gás/Líquido: (a) Coluna de Bandeira; (b) Coluna Recheada em Contra-Corrente; (c) Coluna Recheada Co-Corrente Descendente; (d) Coluna

Filme de Líquido Caindo; (e) Coluna de Pulverização; (f) Coluna de Borbulhamento; (g) Coluna de Bolhas com um Pré-Misturador Venturi; (h) Coluna Estática no Misturador de linha; (i) Coluna de Borbulhamento com Fluxo Tubular; (j) Tanque Mecanicamente Agitado; (k) Bomba Centrífuga; (l) Colunas Gás/Líquido com 8 tubos horizontais (PERRY; GREEN, 2008).

Neste capítulo, será feito uma revisão bibliográfica fazendo-se uma síntese do estado atual dos estudos hidrodinâmicos e de transferência de massa Gás/Líquido em colunas de borbulhamento e colunas recheadas.

2.1 COLUNAS DE BORBULHAMENTO

A seguir são descritas as características referentes às colunas de borbulhamento segundo o uso em aplicações de processos químicos e bioquímicos através da absorção de solutos gasosos (CO_2 , SO_2 , O_2) em soluções aquosas puras ou reacionais (água destilada soluções de NaOH, KOH), sendo a magnitude do valor do coeficiente de transferência de massa, lado líquido, $k_L a$, determinante para o fenômeno de transferência de massa Gás/Líquido sem ou com reação química.

A absorção estuda a separação de um componente ou vários componentes de uma mistura gasosa por dissolução em um líquido. Nesta operação, ocorre o transporte de matéria de um componente presente na fase gasosa para a fase líquida. Na absorção as moléculas do gas são difundidas dentro do líquido e o movimento na direção inversa é desprezível. A operação inversa da absorção chama-se dessorção (ou *stripping*). Nos casos mais simples de absorção, o gás contém apenas um constituinte solúvel. Atingido o equilíbrio, não há mais transferência efetiva de massa (NÓBREGA, 2007).

2.1.1 Natureza do Regime de Escoamento

O escoamento ascendente de uma dispersão Gás/Líquido conduz ao aparecimento de diferentes regimes de borbulhamento, traduzindo o modo de contato e a forma de interação entre as fases. Estes regimes e seus respectivos limites estão intimamente ligados às condições operacionais (vazões do gás e do líquido, pressão e temperatura), as propriedades físico-químicas do líquido e do gás e também as dimensões da coluna. Têm um forte efeito sobre os parâmetros hidrodinâmicos, de transporte de massa, de calor e de mistura. Segundo a classificação de Wallis (1969), existem três regimes de borbulhamento que aparecem a medida que a velocidade superficial do gás aumenta (Figura 03):

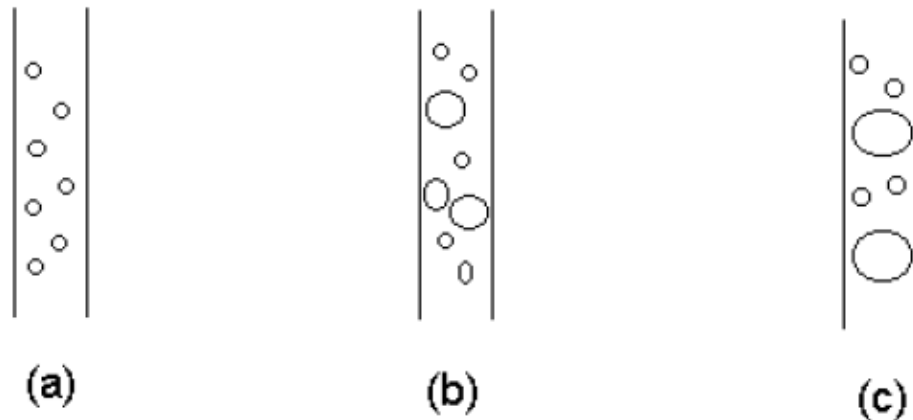


Figura 03 - Regimes hidrodinâmicos em colunas de borbulhamento (a) regime homogêneo, (b) regime heterogêneo e (c) regime pulsante (WALLIS, 1969).

- o regime homogêneo (*bubbly flow*) caracterizado pela formação de bolhas de tamanho quase uniforme e igualmente distribuídas ao longo da seção e da altura da coluna formada pela difusão do gás no meio líquido de forma homogênea.
- o regime heterogêneo (*churn-turbulent flow*) ou de dispersão heterogênea que aparece quando os espaços iguais entre as bolhas começam a apresentar uma heterogeneidade espacial, as bolhas apresentam tamanhos desiguais.
- o regime pulsante (*slug flow*) é identificado pelo estado de estabilidade ou quase estabilidade da formação de “*slugs*” ou de bolhas de diâmetro equivalente ao diâmetro da coluna. Existe ainda uma mistura de bolhas muito agitadas e do líquido entre os “*slugs*” adjacentes. O aumento do número de bolhas conduz a uma interação entre as bolhas vizinhas através de seus rastros (*wakes*). Ao se atingir uma densidade elevada das bolhas, qualificada como “crítica”, esta interação leva a um início do processo de aglutinação ou coalescência (*clustering*) das bolhas, as quais sobem ao longo do eixo central da coluna com velocidade de ascensão maior que as das bolhas individuais, provocando assim uma recirculação do líquido (WALLIS, 1969; SHAH *et al.*, 1982; KANTARCI; BORAK; ULGEN, 2005).

Dependendo da taxa de fluxo de gás, os regimes de escoamento observados na coluna de bolhas podem ser: regime de borbulhamento homogêneo encontrado em velocidades baixas de gás, o heterogêneo observado em regime de velocidade mais alta ou o regime de transição entre o homogêneo e heterogêneo. A caracterização da natureza do regime de

borbulhamento baseiam-se em observações visuais através da parede do reator e no uso de sondas condutimétricas. Os resultados das aplicações destes regime são colocados, em geral, sob a forma de fotografias. A dispersão do gás dentro da coluna é fundamental para a determinação do desempenho dos sistemas Gás-Líquido. Bolhas pequenas e uma distribuição uniforme sobre a seção transversal do equipamento é desejável para maximizar a área interfacial e melhorar a taxa de transferência de massa. Por esse motivo, a formação de bolhas em orifícios submersos num líquido tem sido o objeto de muitos trabalhos teóricos e experimentais (MACEIRAS; ÁLVAREZ; CANCELA, 2010).

2.1.2 Retenção gasosa (ε_G)

A retenção gasosa (*gas hold-up*) é um dos parâmetros mais importantes das colunas de borbulhamento. Definida como a percentagem de volume de gás na mistura bifásica Gás/Líquido ou trifásica Gás/Líquido/Sólido (MERCHUK *et al.*, 1994; MACEIRA ÁLVAREZ; CANCELA, 2010).

Há diversas técnicas para se determinar a retenção gasosa, as mais usadas são:

- Técnica de medição de deslocamento de altura inicial do líquido após passar por uma expansão devido ao borbulhamento do gás (MERCHUK *et al.*, 1994; MACEIRAS; ÁLVAREZ; CANCELA, 2010), sendo a retenção gasosa ε_G em colunas de borbulhamento bifásica Gás/Líquido (fase líquida fechada) avaliada a partir da seguinte relação:

$$\varepsilon_G = \frac{H_F - H_I}{H_F} \quad (1)$$

Sendo: H_I = altura do líquido em repouso (m); H_F = altura da dispersão Gás/Líquido (m).

- técnica manométrica, que se baseia na medição do perfil da pressão ao longo da coluna em regime permanente (SHETTY *et al.*, 1992), onde o balanço da quantidade de movimento, em regime Gás/Líquido conduz a expressão:

$$-\frac{dP_x}{dx} = (\varepsilon_G \cdot \rho_G + \varepsilon_L \cdot \rho_L) \cdot g \quad (2)$$

Sendo: P_x = pressão hidrostática no ponto x; x = distância ao longo do comprimento da coluna; ε_G = retenção gasosa; ε_L = retenção líquida (fração do líquido na dispersão gás/líquido).

Resultando em:

$$\varepsilon_G + \varepsilon_L = 1 \quad (3)$$

Medindo-se a pressão P_x ao longo do comprimento da coluna x , determina-se dP_x/dx , com o perfil longitudinal da pressão sendo linear.

Alguns estudos experimentais mostraram que a retenção gasosa está intimamente ligada às condições operacionais, às propriedades físico-químicas do gás e do líquido, às dimensões da coluna e ao diâmetro médio das bolhas (SHAH *et al.* 1982; MACEIRAS; ÁLVAREZ; CANCELA, 2010).

Uma revisão bibliográfica do efeito da velocidade superficial do gás U_G sobre a retenção gasosa ε_G foi apresentada por Shah *et al.* (1982), no qual destaca uma variação da ε_G proporcional a U_G^n , onde n depende do tipo de regime de borbulhamento. Em regime de dispersão homogêneo, valor de “ n ” varia de 0,7 a 1,2 (REITH *et al.*, 1980; SCHUGERL *et al.*, 1977, BOTTON *et al.*, 1978, DECKWER *et al.*, 1980). Enquanto no regime de dispersão heterogêneo, o efeito da velocidade do gás é menor e é “ n ” varia de 0,4 a 0,7.

Akita e Yoshida (1973) investigaram o efeito das propriedades físico-químicas do líquido sobre a retenção gasosa e apresenta-se da seguinte forma:

$$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)^4} = \alpha \cdot \left(\frac{g \cdot D_c^2 \cdot \rho_L}{\sigma_L} \right)^{1/8} \cdot \left(\frac{g \cdot D_c^3 \cdot \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{1/12} \cdot \frac{U_G}{(g \cdot D_c^{1/2})} \quad (4)$$

na qual: $\alpha = 0,20$ para líquidos puros e soluções não eletrolíticas; $\alpha = 0,25$ para soluções de sais; D_c = diâmetro da coluna (m); ρ_L = massa específica do líquido (kg.m^{-3}); μ_L = viscosidade dinâmica do líquido (Pa.s); g = aceleração da gravidade (m.s^{-2}); U_G = velocidade superficial do gás (m.s^{-1}); σ_L = tensão superficial do líquido (N.m^{-1}).

Como Bo , Ga e Fr são números adimensionais de Bond, de Galileu e de Froude, são definidos pelas Equações 5, 6 e 7 respectivamente,

$$Bo = \frac{g \cdot D_c^2 \cdot \rho_L}{\sigma_L} \quad (5)$$

$$Ga = \frac{g \cdot D_c^3 \cdot \rho_L^2}{\mu_L^2} \quad (6)$$

$$Fr = \frac{U_G}{(g \cdot D_c^{1/2})} \quad (7)$$

Logo, é possível reescrever a Equação 4 por meio destes números adimensionais:

$$\frac{\varepsilon_G}{(1 - \varepsilon_G)^4} = \alpha \cdot Bo^{1/8} \cdot Ga^{1/12} \cdot Fr \quad (8)$$

A correlação de Hikita *et al.* (1980) permite determinar a retenção gasosa em uma coluna de borbulhamento de 0,10 m de diâmetro com vários sistemas Gás/Líquido. Eles foram os primeiros a considerar o efeito da massa específica do gás e a correlacionaram de acordo com a Equação 9.

$$\varepsilon_G = 0,672 \cdot f \cdot \left(\frac{U_G \cdot \mu_L}{\sigma} \right)^{0,578} \cdot \left(\frac{g \cdot \mu_L}{\rho_L \cdot \sigma^3} \right)^{-0,131} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,062} \cdot \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0,107} \quad (9)$$

sendo: $f = 1$ para soluções não eletrolíticas, $f = 10^{0,04141 I}$ para $I < 1,0 \text{ kg ion m}^{-3}$, e $f = 1,1$ para $I > 1,0 \text{ kg ion m}^{-3}$, sendo I é a força iônica da solução.

Hikita *et al.* (1980), tentando comparar dados experimentais com correlações propostas na literatura, encontraram diferenças com desvio médio de 11%. Akita e Yoshida (1973) e Hikita *et al.* (1980) atribuíram estas diferenças principalmente à geometria do distribuidor de gás e este método é capaz de prever a retenção gasosa com bastante precisão. No entanto, quando a transferência de massa é considerada, a retenção gasosa é superestimada, o que é consistente com a distribuição do tamanho das bolhas (MALTA, 1995).

O perfil de velocidade média das bolhas revela que, em média, as bolhas estão movendo-se em toda a coluna e que a velocidade do líquido tem máximo fluxo ascendente no centro do coluna, enquanto as velocidades de fluxo descendente é observado perto da região da parede. No entanto, as velocidades de bolhas médias são significativamente maiores na região do centro da coluna e na parte inferior perto das paredes. O tempo médio da retenção gasosa mostra estatisticamente que as bolhas estão presentes em toda a região superior da coluna enquanto que na parte inferior da coluna, as bolhas estão mais concentradas em direção ao centro da região da coluna. No entanto, as velocidades médias das bolhas são mais uniformes (DARMANA *et al.*, 2007).

Hughmark (1967) propôs uma equação para o cálculo da retenção gasosa, cujo procedimento experimental de origem envolvia a injeção de múltiplas bolhas na coluna de borbulamento, conforme pode ser visto na Equação 10.

$$\varepsilon_G = \frac{1}{(2 + (\frac{0,35}{U_G}) \cdot (\frac{\rho_L \cdot \sigma}{72})^{1/3})} \quad (10)$$

2.1.3 Coeficiente Volumétrico de Transferência de Massa Gás/Líquido ($k_L a$)

O estudo da transferência de massa Gás/Líquido é quase inevitável em qualquer processo reacional bifásico ou trifásico. Apresentam-se como uma etapa fundamental na estimativa de fluxos de absorção ou da velocidade global da reação. As colunas de borbulhamento são usadas para reações cujo regime de absorção reacional é lento e a resistência da fase gasosa é desprezível, devido a natureza do soluto pouco solúvel na fase líquido, sendo o coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido ($k_L a$) suficiente para avaliar os fluxos de transferência de massa Gás/Líquido (MALTA, 1995).

O $k_L a$ pode ser determinado por técnicas químicas e físicas. As técnicas físicas estão limitadas a pequenos valores de $k_L a$, por duas razões. Em primeiro lugar, o valor inverso $1/k_L a$ deve ser sempre grande em relação ao tempo de resposta do sensor de oxigênio. Esta limitação pode ser crítica com a usual membrana de sensor de oxigênio, mas pode ser mais factível por meio de sensores eletroquímicos. Em segundo lugar, mesmo com uma baixa solubilidade de gás, tal como oxigênio, a diferença entre a concentração real e o valor da solubilidade de equilíbrio torna-se muito pequeno e difícil de medir (MÁRQUEZ e MIDOUX, 1994).

Segundo Alvarez-Cuenca, Bayer, Bergougnou (1980); Márquez e Midoux (1994), as técnicas físicas se dividem em duas categorias: Estacionária e Dinâmica.

A técnica estacionária consiste em determinar o $k_L a$ a partir de medidas de absorção de um gás numa fase líquida em ausência de reação química.

As técnicas dinâmicas são as mais fáceis de se realizar e fornecem, normalmente, resultados corretos e confiáveis. Nesta categoria, destaca-se a técnica de oxigenação dinâmica de uma fase líquida que consiste em seguir a concentração de oxigênio dissolvido no líquido

mediante o uso de uma sonda dinâmica de medição do teor de oxigênio, apresentando um tempo de resposta relativamente baixo comparado ao tempo de oxigenação ($1/k_L a$). Mesmo apresentando algumas desvantagens como a lentidão da dinâmica da sonda e a sua variação com a turbulência do líquido e é a mais usada na determinação das capacidades de oxigenação em biorreatores (ALVAREZ-CUENCA *et al.*, 1980).

A maioria das técnicas de absorção química estão preocupadas com a determinação da área interfacial através de uma reação rápida de pseudo ordem m. No entanto, um número de técnicas químicas são dedicados à determinação do coeficiente volumétrica de transferência de massa. Uma revisão do número de técnicas possíveis foi apresentada por Charpentier (1981) e Charpentier e Wild (1983).

De acordo com Laurent (1975), os sistemas de reação gás/líquido mais usados na determinação de $k_L a$ foram: CO_2/NaOH ; $\text{CO}_2/\text{Aminas}$ e $\text{O}_2/\text{Na}_2\text{SO}_3$ em presença de CaSO_4 .

Alguns modelos foram desenvolvidos para avaliar o fluxo do soluto transferido entre a fases gasosa e a fase líquida, destacam-se os seguintes:

- Modelo de dois filmes de Whitman (1923);
- Modelo da penetração de Higbie (1935);
- Modelo de renovação da interface de Danckwerts (1970).

Os modelos de Higbie (1935) e Danckwerts (1970) chamados de modelos dinâmicos, estão mais próximos da realidade, mas mesmo assim, o modelo mais antigo de dois filmes (WHITMAN, 1923), continua a ser usado em razão da sua simplicidade e conduz aos resultados sensivelmente equivalentes na concepção das colunas de absorção com reação química.

Segundo a teoria de Whitman (1923), a transferência de solutos gasosos de uma fase gasosa para a fase líquida envolve diferentes estágios, a saber: transporte da fase gasosa para a interface gás/líquido; transferência através da interface para o filme líquido e transporte através do filme líquido estagnado para a fase líquida.

Dependendo da solubilidade do gás a transferir a fase líquida, distingue-se segundo dois parâmetros:

- o coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$), caracterizando a transferência de Gás/Líquido através do filme líquido;
- o coeficiente de transferência de massa através do filme gasoso ($k_G a$), caracterizando a transferência de massa através do filme gasoso.

Admitindo-se que o equilíbrio termodinâmico é estabelecido na interface Gás/Líquido, introduz-se os coeficientes volumétricos globais do lado líquido $K_L a$ e do lado gasoso $K_G a$, sendo o coeficiente global volumétrico definido como:

$$\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{H \cdot k_G a} + \frac{1}{k_L a} \quad (11)$$

na qual: H = Constante de Henry

As colunas de borbulhamento Gás/Líquido são usadas para reações cujo o regime de absorção é lento e a resistência da fase gasosa é desprezível devido a natureza do soluto gasoso pouco solúvel na fase líquida, portanto, o produto $H K_G a$ apresenta-se mais importante do que o $k_L a$ e desta forma aproxima $K_L a$ do $k_L a$.

Alguns estudos realizados por Akita e Yoshida (1973), referentes a correlação para o coeficiente volumétrico de transferência de massa, em colunas de borbulhamento de diferentes diâmetros em sistemas Gás/Líquido diversos (ar, CO₂, e misturas), estabelecem dependências importantes para o $k_L a$. Medições de $k_L a$ feitas com oxigênio e ar conduzem a valores muito próximos evidenciando o efeito desprezível da resistência em fase gasosa comparada com a fase líquida. A altura do líquido não tem efeito sobre o $k_L a$ desde que o valor desta seja maior do que 1m. Os valores de $k_L a$ apresentam um crescimento monotônico com o aumento da velocidade do gás u_G na faixa de 0,083 m.s⁻¹ a 0,472 m.s⁻¹ para temperatura de 283 a 303 K. O $k_L a$ diminui com o aumento da viscosidade do líquido.

Uma das correlações mais utilizadas é de Akita e Yoshida (1973) que se apresenta na forma da Equação 12:

$$k_L a \cdot \frac{D_c^2}{D_L} = 0,6 \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{g \cdot D_c^2 \cdot \rho_L}{\nu} \right)^{0,62} \cdot \left(\frac{g \cdot D_c^3 \cdot \rho_L}{\mu_L} \right)^{0,3} \cdot \varepsilon_G^{1,1} \quad (12)$$

sendo: D_L o coeficiente de difusão do soluto na fase líquida; ε_G a retenção gasosa, ou em termos de números adimensionais (Equação 13):

$$\text{Sh} = 0,6 \text{ Sc}^{0,5} \cdot \text{Bo}^{0,62} \cdot \text{Ga}^{0,30} \cdot \varepsilon_G^{1,1} \quad (13)$$

na qual: Sh = número de Sherwood ($k_L a \cdot D_c^2 \cdot D_L^{-1}$); Sc = número de Schmidt ($\mu_L \cdot \rho_L \cdot D_L$); Bo = número de Bond; Ga = número de Galileu.

A dependência do $k_L a$ com a velocidade do gás u_G foi observada por vários autores outros autores como Deckwer *et al.* (1976), Burckhard e Deckwer (1976) e Burckhard (1976).

O efeito da velocidade do líquido u_L sobre o $k_L a$ é pouco desenvolvido na literatura especializada e, em geral, não aparece nas expressões das correlações. Burckhard e Deckwer (1976) mostraram experimentalmente que o efeito da velocidade do líquido é desprezível sobre o $k_L a$.

Uma outra correlação adimensional foi apresentada por Hikita *et al.* (1981) incluindo o efeito da viscosidade do gás. A correlação é apresentada através da Equação 14.

$$k_L a \cdot \frac{U_G}{D_L} = 14,9 \cdot f \cdot (U_G \cdot \mu_L \cdot \sigma)^{1,76} \cdot \left(\frac{\mu_L^4 \cdot g}{\rho_L \cdot \sigma^3} \right)^{0,248} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\mu_G} \right)^{0,243} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{-0,604} \quad (14)$$

na qual, $f=1$ para soluções não eletrolíticas como água, butanol, metanol, sendo função da força iônica para soluções eletrolíticas.

Medições de $k_L a$ feitas por Hikita *et al.* (1981), em colunas com diâmetro entre 0,1 m e 0,29 m, não mostraram nenhum efeito significativo da velocidade do líquido. Na Tabela 03 são mostrados algumas correlações disponíveis na literatura para o cálculo de $k_L a$ em colunas de borbulhamento. Na tabela poderá ser verificada a dependência do $k_L a$ com a velocidade superficial do gás U_G .

Tabela 03 – Correlações para o coeficiente volumétrico de transferência de massa em uma coluna de borbulhamento.

Correlação	Referência
$k_L a = D_C^{0,17} \cdot U_G^{0,7}$	Akita e Yoshida (1973)
$k_L a = 0,6 \cdot D_{AB}^{0,50} \cdot v_L^{-0,12} \cdot \left(\frac{\sigma_L}{\rho_L}\right)^{-0,62} \cdot D_C^{0,17} \cdot g^{0,93} \cdot \varepsilon_G^{1,10}$	Akita e Yoshida (1973)
$k_L a = 0,0269 \cdot U_G^{0,82}$	Deckwer; Burckart e Zoll (1974)
$k_L a \cdot \frac{U_G}{g} = 14,9 \cdot \left(\frac{U_G \cdot \mu_L}{\sigma}\right)^{1,76} \cdot \left(\frac{\mu_L \cdot g}{\rho_L \cdot \sigma^3}\right)^{-0,248} \cdot \left(\frac{\mu_G}{\mu_L}\right)^{0,243} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_{AB}}\right)^{-0,604}$	Hikita <i>et al.</i> (1981)
$\frac{k_L a}{U_G} \cdot \left(\frac{v_L^2}{g}\right)^{0,33} = 3,9 \cdot 10^{-05} \cdot \left(\left(\frac{\mu_G}{v_L \cdot g}\right)^{0,33}\right)^{-0,1}$	Zlakamik (1981)
$k_L a = 0,476 \cdot U_G^{0,82}$	Shah; Godbole e Deckwer (1982)
$k_L a = 0,75 \cdot U_G^{0,85}$	Zharadnik <i>et al.</i> (1982)
$k_L a = 0,39 \cdot \left(1 - \left(\frac{\varepsilon_G}{0,58}\right)\right) \cdot U_G^{0,67}$	Nguyen-Tien <i>et al.</i> (1985)
$k_L a = 0,014 \cdot U_G^{0,86}$	Sada <i>et al.</i> (1985)
$k_L a = 0,70 \cdot \varepsilon_G^{1,05}$	Zharadnik, Kratochvil e Rylek (1985)
$k_L a \cdot \frac{D_C}{D_{AB}} = 0,452 \cdot \left(\frac{v_L}{D_{AB}}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{D_C \cdot U_G}{v_G}\right)^{3/4} \cdot \left(\frac{g \cdot D_C^2 \cdot \rho_L}{\sigma_L}\right)^{3/5} \cdot \left(\frac{U_G^2}{D_C \cdot g}\right)^{7/60}$	Kawase e Moo-Young (1987)
$k_L a = 1,08 \cdot U_G^{0,92}$	Mandal; Kundu e Muukherjee (2003)

Fonte: Vuitik (2013)

O coeficiente volumétrico de transferência de massa, $k_L a$, é correlacionado com a velocidade do gás U_G , conforme pode ser verificado na Equação 15.

$$k_L a = a \cdot U_G^b \quad (15)$$

sendo: U_G = Velocidade superficial do líquido (m.s^{-1})

Os valores das constantes a e b variam dependendo da natureza do meio do líquido usado.

Diferentes autores mostram que o coeficiente volumétrico de transferência de massa é um parâmetro relacionado diretamente com a velocidade superficial e com as propriedades físicas das fases líquida e gasosa. Porém, de acordo com cada autor a relação entre os parâmetros são diferentes e isto se deve, dentre outros motivos, ao aparato experimental utilizado e às variáveis avaliadas. Malej, Benadda e Otterbein (2003) citaram como parâmetros que possuem influência sobre o $k_L a$ a forma de distribuição da fase gasosa, única ou múltiplas; a fase líquida, seja água pura ou com presença de sólidos; a velocidade superficial gasosa; a retenção gasosa; regime de escoamento da fase gasosa dentre outros parâmetros (VUITIK *et al.*, 2013).

2.2 COLUNAS RECHEADAS

Neste parágrafo são apresentadas as propriedades das colunas recheadas com aplicações para a purificação do biogás em lavadores químicos empacotados e através de processo de absorção química com soluto gasoso com fluxo vertical ascendente e o solvente líquido com fase líquida fechada, apresentando no interior das colunas grandes coeficientes volumétricos de transferência de massa ($k_L a$).

As colunas recheadas têm sido amplamente usadas nas indústrias de petróleo e gás, visando, controlar e prever a eficácia e o desempenho das instalações *offshore* (DASHLIBORUN, LARACHI, 2015). Recheios são amplamente utilizados devido à sua baixa perda de carga por unidade de separação prevendo sua performance em transferência de massa para colunas recheadas (REJL *et al.*, 2015).

Uma grande quantidade de trabalhos tem sido feitos para melhorar o desempenho de dispositivos de contato vapor-líquido (destilação, colunas de destilação reativa, e de absorção). Para otimizar a coluna de absorção recheada, é preciso determinar os parâmetros hidrodinâmicos, tais como a queda de pressão (ΔP) e a retenção gasosa (ε_G), bem como, em muitas aplicações industriais, é de interesse prever essas grandezas hidrodinâmicas que

dependem de muitas variáveis, tais como, as taxas de fluxo, as características do fluido sob as condições operacionais, como também, o tipo de coluna recheada (tamanho, forma, fração de vazios (AFERKA *et al.*, 2011).

2.2.1 Natureza do Regime de Escoamento

Importantes correlações da literatura para a queda de pressão (ΔP) Gás-Líquido em colunas recheadas com fluxo gasoso ascendente são apresentadas na Tabela 04 (MURUGESAN, SIVAKUMAR, 2002).

Tabela 04 – Lista de correlações de queda de pressão.

Autor	Correlação	Sistema	Variação Range
Ford	<p>Fluxo poroso de fase única</p> $\left(\frac{\Delta P}{z \cdot \rho_L \cdot g}\right) = 0,024 \cdot (\text{Re}_G)^{0,3} \cdot (\text{Re}_L)^{0,67} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\mu_G}\right)^{0,8}$ <p>Fluxo Poroso de duas fases</p> $\left(\frac{\Delta P}{z \cdot \rho_L \cdot g}\right) = 0,0407 \cdot (\text{Re}_G)^{0,57} \cdot (\text{Re}_L)^{0,29} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\mu_G}\right)^{0,28}$	Ar - Água	<p>dp = 0.001</p> <p>Dc = 0.01</p>
Saad	<p>Fluxo poroso de fase única</p> $\left(\frac{\Delta P}{z \cdot \rho_L \cdot g}\right) = 0,024 \cdot (\text{Re}_G)^{0,39} \cdot (\text{Re}_L)^{0,6} \cdot \left(\frac{d_p}{D_C}\right)^{-1,1}$ <p>Fluxo Poroso de duas fases</p> $\left(\frac{\Delta P}{z \cdot \rho_L \cdot g}\right) = 0,027 \cdot (\text{Re}_G)^{0,51} \cdot (\text{Re}_L)^{0,35} \cdot \left(\frac{d_p}{D_C}\right)^{-1,15}$	Ar - Água	<p>dp=0.000514 - 0.000974</p> <p>and</p> <p>0.002(spheres)</p> <p>G = 0.147–16.6</p> <p>L = 2–205</p>

Fonte: Murugesan, Sivakumar (2002)

2.2.2 Retenção gasosa (ε_G)

A retenção gasosa é um dos parâmetros mais importantes na extrapolação (*scale-up*) de colunas recheadas e pode ser determinado por várias técnicas: (i) técnica de medição de deslocamento de altura inicial do líquido após sofrer uma expansão devido ao borbulhamento do gás; (ii) técnica manométrica, que se baseia na medição do perfil da pressão ao longo da coluna em regime permanente; (iii) método de drenagem, que se baseia na medição do volume de líquido escoado em função da velocidade da fase gasosa aplicada na coluna e pode ser medida utilizando o método de volume ambos sem gás e a diferentes taxas de fluxos de gás na coluna. Este último método é muito utilizado para obtenção de medidas de retenção líquida (*hold-up*), em colunas recheadas (NÓBREGA, 2007).

A retenção líquida estática é o líquido remanescente da coluna recheada depois de drenado. Corresponde ao líquido preso em pontos de contato entre recheios ondulados adjacentes ou gotas de líquido remanescentes após os filmes líquidos terem sido. A retenção líquida total é o líquido efetivamente presente no recheio durante a operação (AFERKA *et al.*, 2011).

A retenção líquida dinâmica corresponde ao líquido retido no interior da coluna recheada em funcionamento, é então calculada como a razão entre o volume de líquido recolhido e o volume total da coluna. Muitos estudos experimentais realizados mostraram que a retenção da fase dispersa está intimamente ligada às condições operacionais, às propriedades físico-químicas do gás e do líquido, às dimensões da coluna e ao diâmetro médio das bolhas. A retenção líquida (*hold-up*) pode ser considerada como a variável dependente do líquido na operação de coluna recheada. A retenção líquida tem influência direta na transferência de massa da fase líquida, no ponto de inundação, no gradiente de pressão da fase gasosa, e na transferência de massa. É o parâmetro que define o comportamento instável da coluna (MAMALIGA *et al.*, 2014).

Muitos trabalhos têm medido a retenção líquida, com ou sem fluxo de gás, e têm produzido descrições empíricas dos seus resultados. Diversos autores tentaram desenvolver numerosos modelos, para as correlações empíricas para a retenção, para a hidrodinâmica de colunas recheadas por meio de parâmetros adimensionais. Estes parâmetros levam em conta as propriedades do sistema juntamente com a velocidade de gás e líquido. A Tabela 05 apresenta correlações para a determinação da retenção líquida usando números adimensionais

para hidrodinâmica de colunas recheadas recheada (MAMALIGA *et al.*, 2014; AFERKA *et al.*, 2011; NÓBREGA, 2007).

Tabela 05 - Correlações para a determinação da retenção líquida utilizando números adimensionais.

Referência	Correlação
Saada (1975)	$\varepsilon_L = 0,32 \cdot \left(\frac{\text{Re}_L}{\text{Re}_G}\right)^{0,07}$
Akita & Yoshida (1973), Hikita <i>et al.</i> (1980)	$\varepsilon_L = 0,672 \cdot Ca^{0,578} \cdot Mo^{-0,131} \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_G}\right) \cdot \left(\frac{\mu_G}{\mu_L}\right)^{0,107}$
Miahara <i>et al.</i> (1982)	$\varepsilon_L = \frac{0,000153}{d_p^{1,2}} + 0,0000142 \cdot \varepsilon^{0,66} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\mu_G}\right)^{0,75} \cdot d_p^{-1,2} + 411 \cdot \left(\frac{Z}{d_p}\right)^{-0,35} \cdot Ca^{0,80} \cdot Mo^{-0,16} \cdot Fr_G$
Sivakumar <i>et al.</i> (2005)	$\varepsilon_L = 1,15 \cdot Fr_G^{0,30} \cdot Fr_L^{-0,05} \cdot \varepsilon^{2,1}$

Fonte: Mamaliga (2014).

onde: Ca = número de capilaridade ($\mu_L \cdot u_L \cdot \sigma_L^{-1}$); Mo= número de Morton ($g \cdot \mu_L^4 \cdot \rho_L^{-1} \cdot \sigma_L^{-3}$); Fr = número de Froude ($u^2 \cdot g^{-1} \cdot d_0^{-1}$); Re= número de Reynolds ($\rho \cdot u \cdot d \cdot \mu^{-1}$); ρ = densidade ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); μ = viscosidade dinâmica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e d_p = diâmetro da partícula (m).

Não houve a possibilidade de se medir a retenção líquida e, consequentemente, encontrar-se a retenção gasosa ($\varepsilon_G + \varepsilon_L = 1$) porque a coluna utilizada neste trabalho experimental tem o volume de líquido constante, sem válvula e sem manômetro instalado no fundo do reator, como também, no laboratório onde foram realizados os experimentos não havia equipamentos adequados tais como um tomógrafo X-ray CT visando a medição da retenção líquida estática e a retenção líquida total.

2.2.3 Coeficiente Volumétrico de Transferência de Massa Gás/Líquido ($k_L a$)

Os valores do coeficiente volumétrico de transferência de massa no filme líquido ($k_L a$) variam dependendo de como o recheio foi arranjado e as condições de funcionamento.

Há efeito da velocidade do líquido sobre os coeficientes de transferência de massa. Assumiu-se que o líquido flui como uma película sobre a superfície do recheio e a transferência de massa do filme líquido ocorre, de acordo com a teoria da penetração ao longo de um comprimento de percurso, com uma mistura intermitente de fluxo líquido descendo pela coluna recheada. Para o recheio modificado a uma forte relação linear entre $k_L a$ e a velocidade do líquido observada. Os valores experimentais obtidos para a coluna recheada aleatória são aproximadamente 50% mais elevados comparando-se com os obtidos com a coluna recheada organizada e mais de duas vezes mais altos que os coeficientes de transferência de massa obtidos para anel Raschig regular de cerâmica de 25 mm. Isto é devido a uma melhor distribuição do líquido no interior do recheio e uma turbulência aumentada fornecida pelo recheio modificado. Na mesma vazão de líquido, o coeficiente volumétrico de transferência de massa aumenta com a velocidade superficial do gás. Esta dependência só é devido às mudanças hidrodinâmicas. Os resultados obtidos indicam que a intensidade da transferência de massa para o novo recheio é maior do que para o anel comum Raschig mesmo que a retenção e a queda de pressão não aumentam significativamente. A intensificação da transferência de massa pode ser devido ao aumento da mistura em ambas fases gasosa e líquida. Além disso, a promoção de turbulência determina um aumento da área específica do recheio. Os recheios arranjados, a retenção dinâmica e também, a queda de pressão são inferiores aos valores correspondentes aos recheios aleatórios (tanto o normal quanto o anel Raschig modificado) (MAMALIGA *et al.*, 2014).

Pérez *et al.*, (2006) determinou os valores do $k_L a$ em um reator de biofilme em coluna recheada com fluxo ascendente de volume total de 0,62 L, e de altura de aproximadamente 43cm e com dois diâmetros principais, 3,8 cm e 7,8 cm. Os recheios utilizados foram constituídos de partículas esféricas de poliestireno expandido com 4,1 mm de diâmetro médio (Bioster). Os ensaios foram realizados a temperatura de 28°C e a pressão atmosférica. As vazões de gás utilizadas foram 40 mL.min⁻¹ e 500 mL.min⁻¹. Com os valores do $k_L a$ encontrados, foi elaborada a correlação descrita na Equação 16:

$$k_L a = 0,082 \cdot U_G^{0,35} \quad (16)$$

E segundo Pérez *et al.*, (2006) os resultados experimentais e de modelagem mostraram a importância de se considerar a fase líquida nos cálculos usados para a determinação do $k_L a$.

2.3 REMOÇÃO DE CO₂ EM COLUNAS DE BORBULHAMENTO E COLUNAS RECHEADAS

A energia renovável derivada de fontes de biomassa tem grande potencial de crescimento para atender às demandas de energia no futuro. O biogás é uma fonte muito importante de metano renovável. Com as crescentes preocupações com a crise energética e a poluição ambiental, o desenvolvimento de energia limpa e renovável tem sido uma estratégia para a segurança energética e para a proteção do meio ambiente. O poder calorífico do biogás bruto é 22.000-25.000 kJ.m⁻³. Após a remoção de CO₂, o biogás pode alcançar um poder calorífico acima de 35.000 kJ.m⁻³ (XIAO *et al.*, 2014).

O biogás bruto é composto principalmente de metano (CH₄, de 40 a 75%) e dióxido de carbono (CO₂, de 15 a 60%) e de quantidades vestigiais de outros componentes tais como água (H₂O, de 5 a 10%), sulfeto de hidrogênio (H₂S, de 0,005 a 2%), siloxanos (de 0 a 0,02%), hidrocarbonetos halogenados (VOC, < 0,6%), amônia (NH₃, <1%), oxigênio (O₂, de 0 a 1%), monóxido de carbono (CO, < 0,6%) e nitrogênio (N₂, de 0 a 2%) podem estar presentes e podem ser inconvenientes quando não removidos (RYCKEBOSCH, DROUILLON, VERVAEREN, 2011).

O tratamento do biogás, geralmente, tem como objetivos eliminar os componentes nocivos à rede de gás natural e aos aparelhos, a remoção do CO₂ para ajustar o poder calorífico e a densidade relativa do biogás. A purificação de biogás alcançando teores de metano acima de 96% confere propriedades semelhantes à do gás natural, podendo, assim, substituir os gases fósseis, com aplicações muito mais amplas e com maior valor agregado. Portanto, é importante desenvolver a tecnologia de purificação para a massificação de uso do biogás (XIAO, *et al.*, 2014; BACIOCCHI *et al.*, 2013).

De acordo com Pol, Van Lier, Zeeman (2008), as possibilidades de utilização do biogás são: cogeração de eletricidade e produção de calor; utilização de queimadores industriais a vapor para fornecimento de energia mecânica; produção de vapor para fornecer energia térmica (ou seja, para abatedouros, destilarias); energia de base para as instalações de incineração, resfriamento ou para a refrigeração de medicamentos em hospitais e postos de saúde; energia para sistemas de aquecimento de estações de tratamento anaeróbico municipal;

industrial ou agrícola (principalmente por meio de água quente); dinamização das redes urbanas de tubulação de gás ou aquecimento e para fins de secagem de grãos, alimentos ou madeira.

É possível produzir metano de alta qualidade de gás enriquecido a partir de biogás por absorção química, em uma coluna de borbulhamento e em coluna recheada que são, em geral, utilizadas para proporcionar um contato eficiente entre a fase gasosa e fase líquida. No entanto, continuam a existir várias desvantagens para o uso de soluções líquidas para remoção de CO₂. Estes incluem a exigência de alta energia para a regeneração, a estabilidade e a seletividade dos produtos químicos utilizados, impacto ambiental de resíduos líquidos, grandes equipamentos e altas taxas de corrosão no equipamento. Apesar deste método ser convencional, complexo e dispendioso, porém pode ser adotado e modificado para o emprego do biogás em pequena escala de produção (TIPPAYAWONG, THANOMPONGCHART, 2010; XIAO *et al.*, 2014).

2.3.1 Colunas de Borbulhamento

Grandes quantidades de combustíveis fósseis vem sendo queimados com o propósito de obtenção de calor e energia desde a Revolução Industrial, que ocorreu em 1760. Isto resulta na emissão de quantidades de gases de efeito estufa (GEE) para a atmosfera. O mais importante GEE, em termos de quantidade, na atmosfera é o CO₂. As emissões totais de CO₂ de todas as usinas de energia movidas a carvão em 2009 foram de aproximadamente 2 bilhões de toneladas. A taxa de crescimento média de CO₂ na atmosfera foi de cerca de 1,4 ppm por ano a partir de 1932 a 1994, e foi cerca de 1,9 ppm por ano a partir de 1995 a 2011. A concentração média de CO₂ na atmosfera era de cerca de 390 ppm em 2011. Foi previsto que o aumento das emissões de CO₂ provenientes da combustão pode chegar a 70% de todas as emissões de CO₂ em 2030 (CHEN *et al.*, 2013).

Por essas razões, a captura e armazenamento de carbono (CAC) tem sido considerado como uma ferramenta importante para mitigar as emissões de GEE a partir da queima de combustíveis fósseis. Atualmente, três métodos principais são empregados para o sequestro de CO₂ em usinas: pré-combustão, pós-combustão e oxi-combustão. Para a pós-combustão, uma série de tecnologias de separação de CO₂ pode ser empregadas: elas incluem adsorção, absorção física, absorção química, criogenia e separação por membranas. Entre estes métodos, a absorção de produtos químicos é uma das rotas mais usadas para remover o CO₂. A absorção química de correntes gasosas de CO₂, reconhecido gás ácido, pode ser realizada

usando solventes alcalinos, baseando em reações de neutralização ácido-base (CHEN *et al.*, 2013). Para aplicação da absorção química, um solvente químico ideal deve possuir as seguintes características (CHEN *et al.*, 2013) alta reatividade ao CO₂, elevada estabilidade térmica, baixo impacto ambiental e reduzido custo de regeneração.

A absorção de dióxido de carbono (CO₂) gasoso em soluções alcalinas fortes é um exemplo típico de dissolução aquosa combinada às reações químicas. Neste processo, primeiro o CO₂ absorvido altera os íons bicarbonato e em seguida, íons carbonato. Porque a dissolução de CO₂ é promovida por essas reações. Uma vez que a dissolução de CO₂ é promovida por essas reações químicas, este processo tem sido usado para tecnologia de absorção de gás e muitas pesquisas foram desenvolvidas em torres de absorção que empregam colunas de borbulhamento (TAKEMURA; MATSUMOTO, 2000).

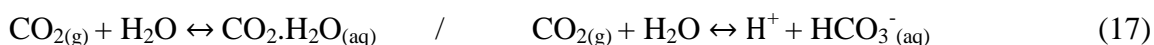
2.3.1.1 Remoção de CO₂ com água pura

A absorção de gás é uma operação unitária na qual ocorre a transferência de um ou mais componentes presentes no gás para o líquido absorvente, através de uma fase fronteira (SILVA FILHO, 2009). Nesse processo de separação, as moléculas do gás são difundidas dentro do líquido e o movimento na direção inversa é desprezível. Nos casos mais simples de absorção, o gás contém apenas um constituinte solúvel (LOPES, 2003).

Nos processos de absorção, a água é o mais comum solvente para lavagem em contracorrente de biogás. A concepção de um sistema de lavagem com água para retirada de CO₂ do biogás depende da solubilidade deste componente. Como a solubilidade é regida por pressão, temperatura e pH, à medida que se aumenta a pressão, a solubilidade do CO₂ na água aumenta, mas diminui à medida que ocorre o aumento da temperatura (APPELS *et al.*, 2008).

Bertevello (1997) relata ser grande o número de processos de absorção de gases em líquidos que são acompanhados por reações químicas, tanto para lavagem de gases para purificação de correntes gasosas, como para geração de novos produtos obtidos destas reações. Nos processos de remoção de gases para purificação, as reações químicas fazem com que a quantidade de solvente utilizado no processo seja menor.

A Absorção de CO₂ em água pura envolve a transferência de massa entre a fase gasosa e a fase líquida. Enquanto isso, as reações químicas ocorrem após o CO₂ ser absorvido (Equação 17) (CHEN *et al.*, 2013):



Logo depois que o CO_2 é capturado reage com o OH^- para formar HCO_3^- por causa da quantidade abundante de OH^- na solução inicial. Então o HCO_3^- reage com OH^- para produzir CO_3^{2-} .

Os processos de absorção ocorrem devido a absorção contínua de CO_2 e o consumo de OH^- e a concentração média de $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aumenta com o tempo enquanto ocorre a diminuição de OH^- . Contrariamente a OH^- a concentração média de H^+ continua a aumentar ao longo de todo o processo de captura. Uma vez que o tempo de absorção atinge um determinado momento, a concentração de OH^- cai rapidamente e a concentração de H^+ cresce excessivamente, obtendo-se o ácido a partir de uma base diminuindo também a concentração média de CO_3^{2-} . No processo inicial de remoção do dióxido de carbono, a concentração média de $(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ é maior do que a de HCO_3^- , mas o comportamento inverso é exibido quando o processo de captura é próximo do pH neutro. Em geral a concentração média CO_3^{2-} é menor do que $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e HCO_3^- . Inicialmente, valores maiores de pH facilitam a absorção química de acordo com a Figura 4. Em vista do valor de pH elevado e a baixa concentração $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o gradiente de concentração de $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é relativamente grande e a difusão de espécies é pronunciado. Mais CO_2 é capturado com o tempo, de modo que a concentração de $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é elevada e o valor de pH cai a 10 ms. O valor do pH é abaixo de 4 quando o tempo de absorção é 50 ms. A concentração de $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tende a se tornar uniforme a um tempo de 120 ms, o que implica que o processo de captura é fraco. Ao longo de todo o processo de captura, as distribuições de valores de pH e da concentração de $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ são consistentes. Isso resulta do fato de que a característica do tempo de circulação interna é muito mais curto do que a difusão mássica.

Aumentando o tempo progressivamente diminui a diferença de concentração. A variação do valor de pH e as concentrações de $(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$, evidenciam uma dissociação química menor do que a difusão mássica, de modo que a difusão mássica é o mecanismo de controle de captura de CO_2 . Mais CO_2 é capturado com o aumento do tempo de modo que o gradiente de concentração de $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na superfície da bolha diminui. Na Figura 04, mostra-se que há a distribuição média da concentração de $(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ em função do tempo praticamente independente do valor do pH entre 10 e 12 (CHEN *et al.*, 2013).

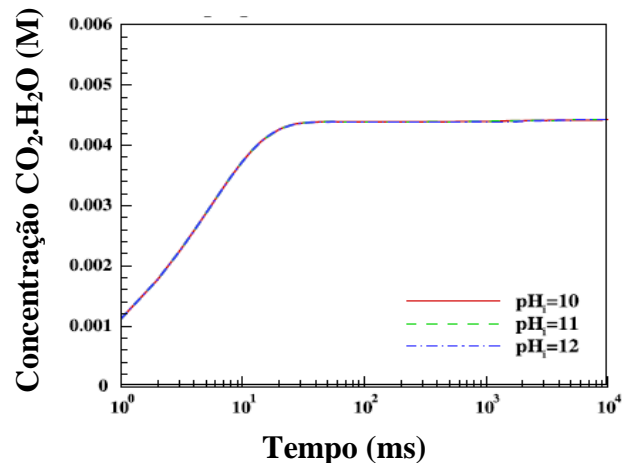


Figura 04 – Distribuição da Concentração Média de ($\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) em função do tempo

Fonte: CHEN *et al.* (2013)

Gruber (2015) realizou estudos com uma coluna de borbulhamento em escala laboratorial alimentada por uma corrente gasosa de $1,1 \times 10^{-4} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, com bolhas uniformes com diâmetro de 4 mm. O ensaio foi feito usando-se um difusor de gás tendo a finalidade de manter o fluxo contínuo de gás (na forma de bolhas) ascendente em água pura. No estudo (caso 4, caso 5, caso 6 e caso 7), as bolhas com tamanhos menores de 20 micrometro (μm) foram removidas por dissolução e então transferida para a fase líquida de forma a conservar a massa. A temperatura foi uniforme em todo o sistema. Desse forma foram possíveis quatro combinações e estes foram comparados verificando-se a influência da redução da bolha e a quebra e coalescência das bolhas na absorção de CO_2 em água. Todas essas combinações avaliaram o impacto dos fenômenos particulares sobre a transferência de massa na interfase e da hidrodinâmica do líquido. A Figura 05 mostra a quantidade total de CO_2 transferido por absorção com água, sendo no caso 04, foram consideradas bolhas com diâmetros constantes de 4 mm, enquanto no caso 05 as bolhas diminuíram devido à transferência de massa, já nos casos 06 e 07 a quebra e a coalescência de bolhas geraram bolhas dispersas.

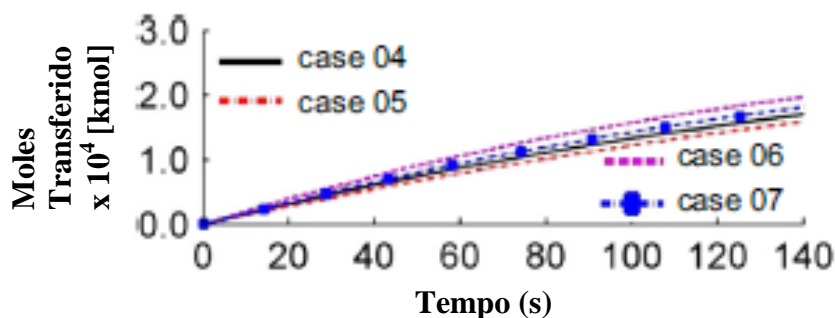


Figura 05 - Total de moles de CO_2 transferido em função do tempo.

Fonte: Gruber, Radl, Khinast, 2015

Os casos 04 e 06, caracterizados pela ausência da redução no tamanho das bolhas, mostram valores mais elevados na quantidade de moles de CO_2 transferidos para fase líquida. Além deste fato, as simulações com quebra e coalescência das bolhas (casos 06 e 07), previam maiores quantidades de CO_2 transferidos do que os sem a quebra e coalescência das bolhas (casos 04 e 05). Depois de um tempo de 140s, a transferência de massa no caso 06 é 25% maior do que no caso 05.

Já a Figura 06 apresenta a comparação do tempo médio da velocidade líquida vertical da absorção de CO_2 na água em uma coluna com altura de 0,255m e profundidade de 0,075m. O impacto da absorção de CO_2 sobre as velocidades médias do líquido é mostrado na Figura 06 com análise de cinco casos (caso padrão, caso 4, caso 5, caso 6 e caso 7).

O caso padrão (sem absorção) serviu como referência. Já os casos 04 e 05 revelam apenas uma menor influência de redução do tamanho das bolhas sobre as características de fluxo de líquido. No caso 07, a velocidade de absorção é a mais baixa e seu perfil acusa uma ligeira mudança para o lado direito da Figura 06.

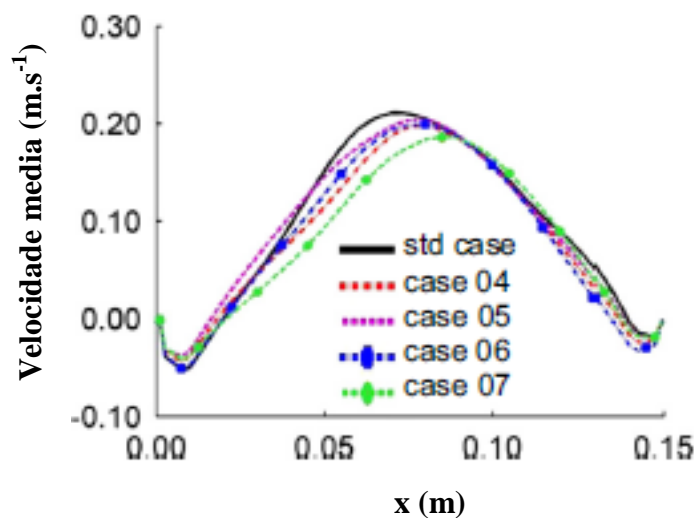


Figura 06– Comparação do tempo médio da velocidade líquida vertical da absorção de CO_2 na água na coluna com altura de 0,255m e profundidade de 0,075m.

Fonte: Gruber, Radl, Khinast, 2015

Em resumo, a absorção mostrou um impacto significativo menor sobre a retenção gasosa e sobre os perfis de velocidade do líquido em comparação com os casos sem transferência de massa.

2.3.1.2 Remoção de CO₂ com soluções alcalinas

De acordo com (DARMANA *et al.*, 2007) a quimissorção de CO₂ (remoção de CO₂) em soluções alcalinas aquosas ocorre por meio de duas reações. Antes destas reações acontecerem, primeiro o CO₂ gasoso é absorvido em água fisicamente (Equação 18).



As reações elementares em seguida são as seguintes (Equações 19 e 20):



Sendo: $k_{1,1}$ e $k_{1,2}$, respectivamente, são a constantes de velocidade direta e inversa para a primeira reação. $k_{2,1}$ e $k_{2,2}$ representam, respectivamente, as constantes de velocidade direta e inversa para o segundo reação (DARMANA *et al.*, 2007).

As velocidades de reação são, por conseguinte, como mostrado nas Equações 21, 22, 23 e 24 (DARMANA *et al.*, 2007):

$$R_{1,1} = k_{1,1} [\text{CO}_{2(\text{aq})}][\text{OH}^-], \quad (21)$$

$$R_{1,2} = k_{1,2} [\text{HCO}_3^-] \quad (22)$$

e

$$R_{2,1} = k_{2,1} [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-], \quad (23)$$

$$R_{2,2} = k_{2,2} [\text{CO}_3^{2-}] \quad (24)$$

Sendo: $R_{1,1}$ e $R_{1,2}$, respectivamente, são a velocidade de reação direta e inversa para a primeira reação. $R_{2,1}$ e $R_{2,2}$ representam, respectivamente, as velocidade de reação direta e inversa para a segunda reação (DARMANA *et al.*, 2007).

Há influência da transferência de massa e da reação química sobre a hidrodinâmica, a retenção gasosa, sobre o comportamento das bolhas e sobre as velocidades médias (DARMANA *et al.*, 2007).

Os parâmetros físico-químicos que descrevem o processo de quimissorção utilizados estão no Anexo 1.

Progresso da reação:

O CO₂ gasoso puro é alimentado a uma velocidade superficial de $7 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ e dentro da coluna há uma solução de NaOH com um pH inicial de 12,5. Na primeira fase, o CO_{2(g)} é fisicamente dissolvido no líquido. Na segunda fase, o CO_{2(aq)} reage com íons hidróxila (OH⁻) para formar um produto intermediário de íons carbonato de hidrogênio (HCO₃⁻). Na última etapa da reação, o íon (HCO₃⁻) reage com o íon (OH⁻) para forma o íon carbonato (CO₃²⁻) (GRUBER *et al.*, 2015).

A taxa de reação direta da segunda Equação 19 é significativamente maior que a da primeira reação da Equação 18. Portanto, pode-se concluir que a primeira etapa da reação é um limitante. A concentração de equilíbrio dos íons (HCO₃⁻) é pequena e pode ser desprezada. Deste modo, para soluções de NaOH altamente concentradas, apenas a reação global (Equação 25) com uma única etapa de velocidade de reação direta caracterizada por $R_{f,1}=k_{f,1} [\text{CO}_{2(aq)}][\text{OH}^-]$ precisa ser considerada (GRUBER *et al.*, 2015).



Sendo: $R_{f,1}$, a velocidade de reação direta. $k_{f,1}$, a constante de velocidade para a reação direta.

Durante a sua jornada a partir da entrada de gás para a superfície do líquido, as bolhas serão transferidas do CO₂ gasoso para a interfase do líquido através do mecanismo de transferência de massa que subsequentemente inicia as reações reversíveis de dois passos tal como indicado nas Equações (30) e (31) (DARMANA *et al.*, 2007).

Conforme mostra a Figura 07, no início do processo, todo o CO₂ gasoso reage imediatamente com ions hidróxido (OH⁻) e é convertido em carbonato de (CO₃²⁻). Portanto, apenas pequenos traços de CO₂ gasoso dissolvido localizado perto das bolhas são observados, enquanto a concentração de bicarbonato (HCO₃⁻) na coluna é desprezível. Os produtos

resultantes da reação são imediatamente transportados pelo campo do fluxo convectivo para toda a região da coluna. Como todas as espécies são transportadas com a mesma velocidade do líquido, os perfis de concentração do hidróxido, carbonato e bicarbonato são semelhantes. Após 80 s do início da reação, a concentração do carbonato atinge um máximo e começa a diminuir. Enquanto a concentração de bicarbonato começa a aumentar (DARMANA *et al.*, 2007).

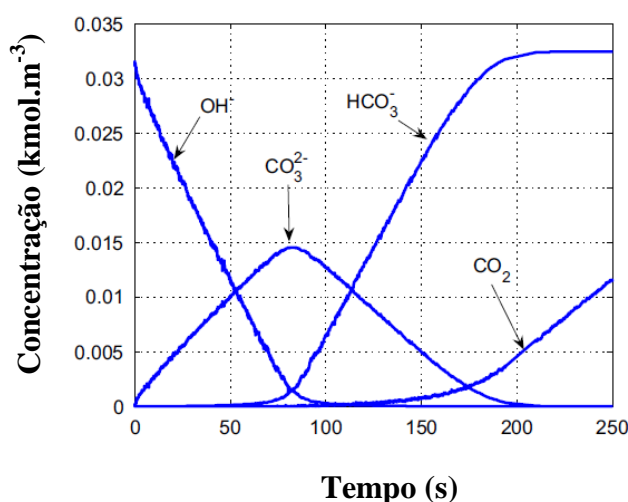


Figura 07 - Evolução das concentrações das espécies durante o processo de quimissorção

Fonte: DARMANA *et al.*, 2007.

Este evento é refletida na curva de pH por uma mudança na inclinação, que é causada pela mudança do equilíbrio da primeira reação de Eq. (19) que passa em torno de pH 11 em favorecer de bicarbonato. Depois de cerca de 200 s, o bicarbonato atinge concentração inicial OH^- , enquanto o carbonato é quase inteiramente consumido. Neste momento, a primeira reação Eq. (18) é deslocado no sentido de CO_2 dissolvido e outra alteração evidente da inclinação do pH é observada, o que acontece em torno de pH 7,5. Após desta etapa, as velocidades de reação químicas diminuem e o CO_2 gasoso dissolvido começa a se acumular em toda a coluna. Pode-se estimar a taxa total de transferência de massa do CO_2 gasoso a partir da taxa de consumo de hidróxido durante as fases do início da reação. Nesta fase, o CO_2 dissolvido imediatamente reage com OH^- para produzir o carbonato; assim, a taxa de CO_2 gasoso transferido para o líquido é proporcional à taxa de OH^- consumido (DARMANA *et al.*, 2007).

Segundo Gruber, Radl, Khinast (2015), no início do processo de quimisorção o $\text{CO}_2(\text{aq})$ dissolvido reage para um produto intermediário (CO_3^{2-}) através do consumo de íons OH^- . A diminuição na concentração de OH^- levou a uma mudança no pH, fazendo com que um produto intermediário seja convertido para (HCO_3^-). Depois de transcorrido 75s, só (HCO_3^-) estava presente e o CO_2 dissolvido aumentou rapidamente indicando que a reação foi completada. A Figura 08 mostra a evolução da concentração das espécies durante a quimisorção de CO_2 na solução de NaOH.

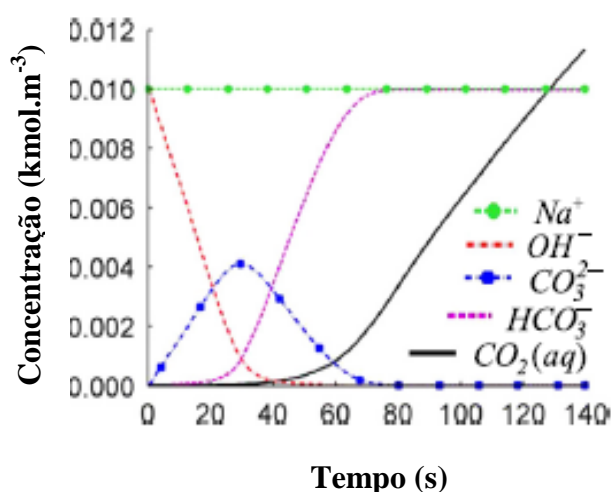


Figura 08 – Evolução da concentração durante a quimisorção de CO_2 na solução de NaOH em função do tempo.

Fonte: Gruber, Radl, Khinast, 2015

De acordo com a Figura 09 (casos 08, 09, 10 e 11) foi necessário 90 s para a concentração CO_3^{2-} cair abaixo de 10^{-5} kmol.m⁻³. Esta concentração já foi obtida depois de 64 s para o caso 10. Comparando a absorção de CO_2 , os casos com quimisorção causou só uma pequena redução na retenção gasosa de 0,06% para 1,09% (caso 09), enquanto no caso 11, caiu de 0,08% para 0,98%.

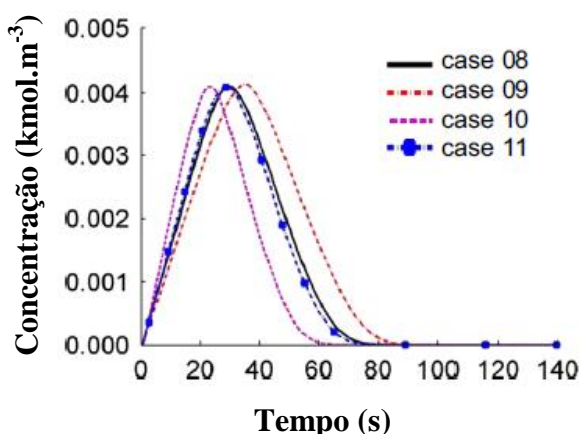


Figura 09 - Evolução da concentração CO_3^{2-} durante a quimissorção da solução de NaOH.

Fonte: Gruber, Radl, Khinast, 2015

Em resumo, os resultados da quimissorção para a retenção gasosa e os perfis de velocidade do líquido são parecidos com os resultados obtidos na absorção. Além disso, o tratamento da distribuição do tamanho das bolhas mostrou-se sem influência para o desenvolvimento temporal da reação (GRUBER, RADL, KHINAST, 2015).

2.3.2 Colunas Recheadas

As colunas recheadas são usadas em indústrias quer como contactores de duas fases ou como reatores, como também, têm sido largamente utilizado na indústria química, incluindo aplicações para absorção de gás, extração de solvente e destilação de alta pressão. É o equipamento mais utilizado para a captura de CO_2 dos gases de combustão usando solvente com absorção (DASHLIBORUN, LARACHI, 2015 *apud* WEILAND *et al.*, 2013, 2014; KISTER *et al.*, 1994 *apud* ZHAO *et al.*, 2011).

Existem um grande número de recheios utilizados no mercado mundial e são a chave para otimizar a eficiência de transferência de massa do gás nos tratamento de processos pós-combustão, todavia apenas um pequeno grupo é usado. Há duas formas dos recheios serem dispostos dentro da coluna: de forma aleatória ou de maneira ordenada (organizada). No primeiro caso, denominados de recheios randômicos, utilizam basicamente os recheios, tais como, anel de raschig, anel de pall, sela berl, sela intalox, dentre outros. No segundo caso, chamados de estruturados, são recheios montados de forma ordenada, criando canais preferenciais para o escoamento das fases. Esses recheios podem ser confeccionados de

diversos tipos de materiais, tais como, metal, PVC, PVC rígido dentre outros (ZHAO *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2012). Na Figura 10 mostra os tipos de recheios usados em colunas recheadas.



Figura 10 – Tipos de recheios utilizados em colunas de enchimento

Fonte: Gerônimo (2016).

2.3.2.1 Remoção de CO_2 com água pura

Magalhães *et al.* (2004) confeccionou e avaliou um sistema de remoção de CO_2 contido no biogás por meio de uma coluna de recheio com tubos de PVC rígido de 20 mm de diâmetro e usando água como solvente. A pressão interna da coluna de absorção variou entre 300 e 500 kPa e a vazão de biogás entre 190 e 670 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A concentração inicial de CO_2 era de 33%. Ao fim deste estudo o poder calorífico do biogás por unidade de massa aumentou 57%.

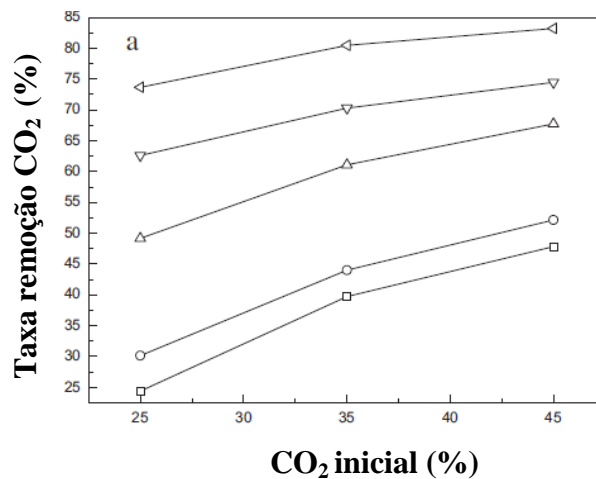
Xiao *et al.*, 2014 investigou a remoção de CO_2 a partir do biogás pelo sistema de lavagem com água com uma torre de absorção de 50 mm de diâmetro, com uma altura total efetiva de 0,9 m, repleta com anéis de aço inoxidável de tamanho de 6 mm x 6 mm. Este método foi usado para investigar os efeitos dos parâmetros sobre a remoção de CO_2 num gás. O conteúdo do CO_2 no biogás bruto era na faixa de 25% - 45%. A pressão na torre de absorção estava na faixa de 0,8 - 1,2 MPa e a taxa de escoamento do gás para a torre era de 400-700 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$. Os experimentos foram realizados fazendo-se variar as taxas de fluxo de gás na torre de absorção. O sistema foi mantido em funcionamento de modo estável durante 12 h todos os dias sob certas condições. Para determinar a remoção de CO_2 do gás na saída da torre de absorção foi utilizado um cromatógrafo a gás (SP 2100, Beifen Ruili Co., Beijing) com medição a cada 0,5 h.

Dados do experimento:

- Diferentes taxas de fluxo de água foram utilizadas nas experiências (100, 120, 140, 160, 180, 200 e L.h^{-1}).
- A vazão de entrada de gás na torre de absorção foram 400, 550 e 700 L.h^{-1} .
- A pressão na torre de absorção foi mantida em 0,8, 1,0 e 1,2 MPa.
- A fração volumétrica de CO_2 no biogás foi de 45%.

Deste experimento verificou-se que uma melhor remoção de CO_2 pode ser conseguido controlando a pressão e a vazão de gás do sistema G/L. A remoção de CO_2 diminuiu de 85,3% para 52,2% quando a temperatura aumentou de 7°C para 40°C . Altas temperaturas não são benéficas para a melhoria na remoção de CO_2 . A absorção e dessorção do CO_2 pode ser obtido em água e a mudança de solubilidade do CO_2 na água depende da pressão e da temperatura.

As Figuras 11 e 12 mostram o efeito da taxa de remoção de CO_2 (%) com relação a concentração inicial de CO_2 (%).

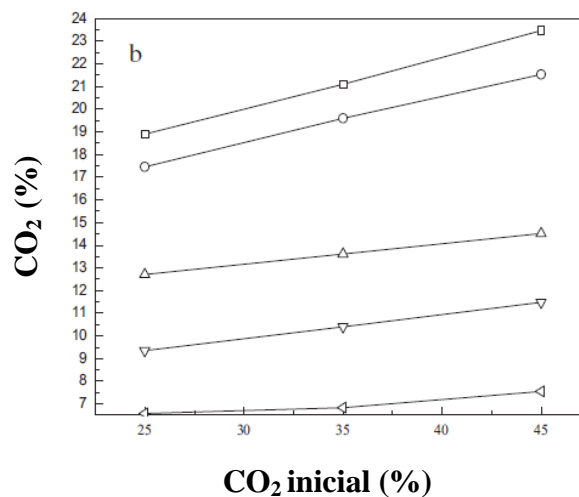


Fonte: Xiao (2014)

Figura 11 – Efeito da concentração inicial de CO_2 usando água para a remoção de CO_2 com uma vazão (L.h^{-1}): (□) 100, (○) 120, (△) 140, (▽) 160, (●) 180; Pressão de 1,0 MPa; vazão de entrada do gás de 550 L.h^{-1} ; na entrada da água.

Ao se analisar a Figura 11, a taxa de remoção de CO_2 aumentou de 24,4% a 83,2% e o conteúdo de CO_2 no gás aumentou de 25% a 45%.

Na Figura 12 mostra na saída da torre de absorção o teor de CO_2 também aumentou. Isto pode ser causado pela reforçada área de transferência de massa Gás-Líquido com maior teor inicial de CO_2 . Isto é um benefício para a remoção de CO_2 . A remoção de CO_2 melhora com o aumento da vazão de entrada de água. A absorção de CO_2 na água é processo de controle da película líquida. A resistência da película líquida diminui à medida que o fluxo de água aumenta. Este resultado demonstra novamente que a alta relação Gás/Líquida é benéfico para a absorção de CO_2 .



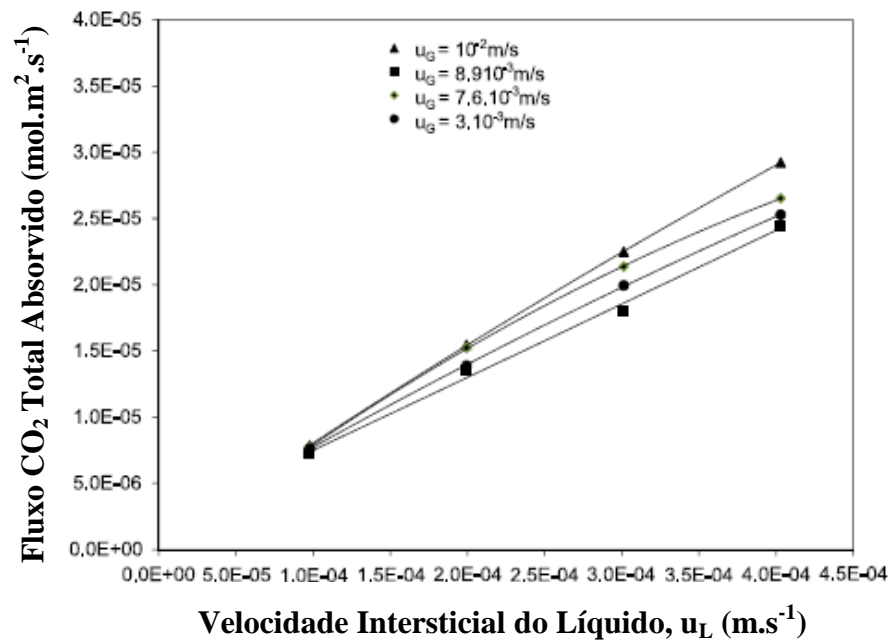
Fonte: Xiao (2014)

Figura 12 – Efeito do conteúdo inicial de CO_2 na remoção de CO_2 usando água com uma vazão (L.h^{-1}): (□) 100, (○) 120, (△) 140, (▽) 160, (○) 180; Pressão de 1,0 MPa; vazão de entrada do gás de 550 L.h^{-1} ; na saída da torre de absorção.

A pressão de 1.2 MPa com gás de entrada de 400 L.h^{-1} e a água com vazão de entrada de 200 L.h^{-1} , a taxa de remoção de CO_2 atingiu o maior valor de 94,2%. Este valor corresponde a 2,6% de teor de CO_2 no gás de saída, que é inferior ao requisito de 3% de CO_2 no gás natural para utilização veicular.

Os resultados indicaram que a taxa de remoção de CO_2 pode alcançar 34,6% - 94,2% como a proporção Gás/Líquido aumentou de 0,14 para 0,50. O aumento da pressão (de 0.8 para 1,2 MPa) melhorou a purificação de gás com uma taxa de fluxo constante de gás. A temperatura desempenhou um papel fundamental no processo e a temperaturas mais baixa na torre de absorção é benéfica para a redução do teor de CO_2 . O menor teor de CO_2 após a absorção foi de 2,6% a 1.2 MPa com 400 L.h^{-1} de fluxo de gás e um fluxo de água de 200 L.h^{-1} que cumpre a exigência do teor de CO_2 no gás natural como combustível veicular (XIAO *et al.*, 2014).

A Figura 13 mostra a influência da velocidade do líquido sobre o fluxo total absorvido de CO_2 .



Fonte: Belaissaoui (2016)

Figura 13 – Dados Experimentais mostrando o aumento significativo do fluxo absorvido de CO_2 com o aumento da velocidade do líquido

De acordo com Belaissaoui (2016), para a purificação de biogás com água um módulo de membrana de fibra oca de pele densa com base em óxido de fenileno foi testado para remoção de CO_2 de uma mistura CH_4/CO_2 em condições de estado estacionário. A concentração de CO_2 na corrente de alimentação de 30% a 2,5 bar e as condições típicas de alimentação de biogás. A eficiência de remoção de CO_2 foi avaliada para diferentes taxas de fluxo de líquido e mostrou o aumento significativo do fluxo de CO_2 absorvido com o aumento da velocidade do líquido.

2.3.2.2 Remoção de CO_2 com soluções alcalinas

Tippayawong e Thanompongchart (2010) estudaram a remoção simultânea de CO_2 do biogás a partir de soluções aquosas em uma coluna recheada. Foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e monoetanolamina (MEA). Estes solventes químicos foram distribuídos ao longo da coluna em contracorrente com o biogás. Os resultados indicaram padrões de absorção semelhantes entre eles e revelaram que as soluções utilizadas foram eficazes na reação com o CO_2 . Porém, a capacidade de absorção diminuiu

rapidamente com o tempo para estas soluções. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ficou saturada mais rapidamente do que os outros solventes, a partir de 50 min de reação, enquanto NaOH e MEA levaram cerca de 100 min para saturação

Carvalho *et al.* (2007) estudaram a tecnologia de separação do CO_2 de gases industriais por absorção com Monoetanolamina-MEA. Para isto, utilizou uma coluna cilíndrica recheada com anéis de Rasching de vidro e MEA em contracorrente com o gás. A pressão da mistura gasosa era de 1,5 bar e a sua vazão de $38 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$. O gás seco proveniente da queima de gás natural apresentava concentração inicial de CO_2 de 11,5%, chegando à concentração final deste gás purificado de 98% (v/v). A regeneração de MEA ocorreu a 120°C , ocasionando a dessorção do CO_2 .

Dados da taxa de absorção química no regime de reação rápida é freqüentemente utilizada para determinar efetivamente a área interfacial gás-líquido em colunas recheadas. Entre a grande variedade dos sistemas, a absorção de CO_2 na solução de NaOH é especialmente adequada. CO_2 reage na fase líquida com NaOH e forma bicarbonato e carbonato. A reação é de segunda ordem e a formação de ions de bicarbonato é uma reação limitante. O valor da constante de equilíbrio à temperatura ambiente é suficientemente grande para permitir que a reação considerando como praticamente irreversível. A cinética do sistema tem sido extensivamente estudada e caracterizada (AFERKA *et al.*, 2011).

Extensivamente investigada como as condições de ensaio devem ser escolhidas de modo a operar na reação rápida desejada condição de pseudo-primeira ordem. Descobriram que o uso de ar em vez de uma corrente de gás enriquecida com CO_2 não tem nenhum efeito sobre o regime de reação, e que o método é preferível, pois desta forma, a utilização de produtos químicos é significativamente reduzida e, mais importante concentrações cáustica e de carbonato alteram muito lentamente. A resistência do lado de gás é limitada operando a velocidades de gás elevadas ($1 - 2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Medições área interfacial gás-líquido eficazes usando o ar e 0,1 – 1,0 M solução de NaOH têm sido relatados recentemente para caracterizar a estrutura recheada (AFERKA *et al.*, 2011).

3. DISPOSITIVOS EXPERIMENTAIS E MÉTODOS

O presente capítulo apresenta o dispositivo experimental coluna de borbulhamento/recheada estudado assim como as técnicas empregadas na identificação do regime de escoamento na medição da retenção gasosa e na determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa lado líquido ($k_L a$) e na quantificação das capacidades que esses reatores possui na remoção de CO_2 do biogás usando água pura e soluções alcalinas (NaOH).

3.1 APARATO EXPERIMENTAL

Os estudos de remoção de CO_2 do biogás foram realizados em um reator do tipo coluna de borbulhamento/recheada com fluxo ascendente para a fase gasosa e fechada para a fase líquida, sendo os contactores Gás/Líquido operando a temperatura ambiente (27°C) e sob pressão atmosférica. O esquema do dispositivo experimental empregado na execução dos ensaios se encontra apresentado na Figura 14, os diferentes elementos que constituíram a montagem são listados na Tabela 06 com às suas respectivas características (dimensões, faixa de variação, etc.) e funções e a Tabela 07 descreve a composição do cilindro de biogás utilizado no experimento.

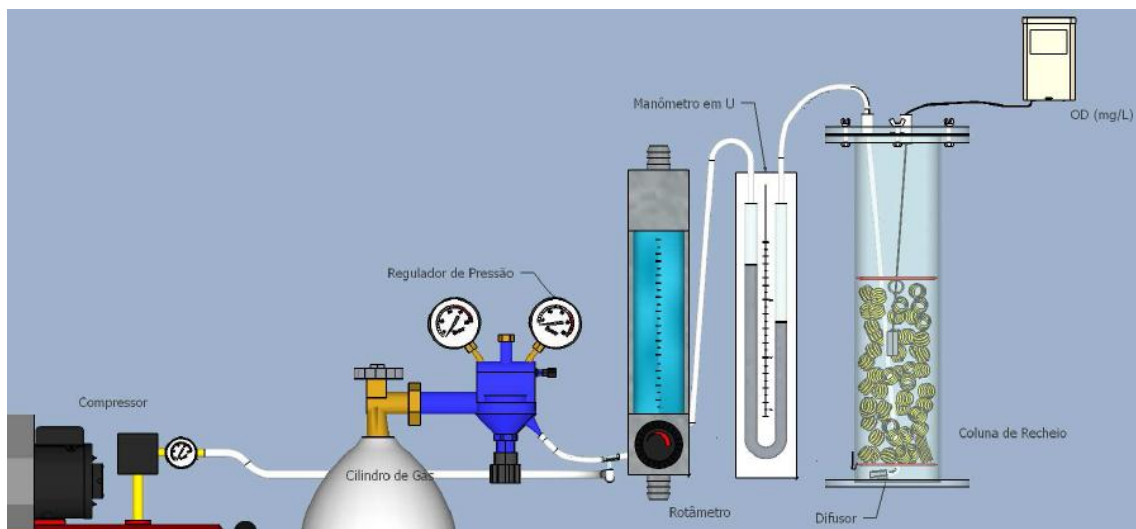


Figura 14 - Descrição esquemática da montagem usada na execução dos ensaios experimentais.

Tabela 06 - Materiais utilizados no aparato experimental laboratorial:

Equipamento	Dimensões	Fabricante	Observação
Coluna cilíndrica de acrílico (reator)	De=11,50 cm Di=11,00 cm H=43,00 cm	Bubble-magus BM-CM120WP	No centro da base da coluna foi instalado um difusor de gás. A 5,0 cm de sua base, ficou situado o distribuidor de placa perfurada. No topo, há uma entrada para a mangueira de silicone que sai do rotâmetro e entra no reator pela lateral interna e segue até sua base onde foi conectado ao difusor de gás. No topo também, há um ponto para passagem da sonda de medição de oxigênio dissolvido e um ponto para coleta do material para realização de análises cromatográficas gasosas. Para o uso da coluna recheada, foi colocado 0,30 kg de recheio atingindo uma altura de 25,8 cm.
Difusor de gás	L=3,9 cm, l=2,5 cm, D=1,4 cm, d=0,4 cm	-	Utilizado para geração das bolhas de gás com aeração da solução aquosa.
Distribuidor tipo placa perfurada inferior	D=11,0 cm e= 0,4 cm 121 furos	-	Feito de material acrílico. Usado na parte inferior da coluna para estabilização do tamanho das bolhas de gás formadas
Distribuidor Tipo placa perfurada superior	D =11,0 cm, e = 0,4 cm 105 furos D _{furocentro} = 2,85 cm	-	Feito de material acrílico. Usado na parte superior da coluna. Permite a estabilidade da altura de recheio e a passagem de gás
Partículas de Recheio	De=2,0 cm, Di = 1,6 cm H = 1,2 cm, L/D = 0,75	-	Eletroduto PVC flexível Amanco. Corrugado, amarelo, antichama. Classe de resistência mecânica. Permite de melhorar a áreaPermite de melhorar a área interfacial contato Gás/Líquido
Medidor de Oxigênio Dissolvido (OD)	-	OAKTON	Modelo PCD650, Waterproof, sonda galvânica OD com ATC,visando a determinação da concentração de O ₂ .
Compressor de ar	-	Motomil MAN	8,5 pés.min ⁻¹ , 25 litros , Comprimido 120 psi ,1,5 kW, 2 HP. Fonte de alimentação de gás do reator.
Rotâmetro (Medição da vazão de gás)	Comprimento da escala (0 – 350 L/h)	Rheotest Haake GMBH	Modelo: Ld-L N° 96005 Germany, com tubo de vidro cônico com flutuador em aço inox, esférico cilíndrico com base cônica.
Regulador de Pressão	-	WM	Composta por dois Manômetros e uma válvula reguladora de pressão
Manômetro “U”	-	-	Contendo Mercúrio. Usado para medição da Pressão na base da coluna.

Tabela 07 – Composição do cilindro de biogás sintético utilizado no experimento

Componente	Fornecedor/ Fabricante	Pureza (%)
Dióxido de Carbono (CO ₂)	Linde Gases	40
Metano (CH ₄)		50
Nitrogênio (N ₂)		10

3.2 METODOLOGIA

Serão apresentadas as metodologias utilizadas para obtenção dos resultados experimentais referente ao estudo hidrodinâmico e transferência de massa Gás/Líquido no reator do tipo coluna de borbulhamento/coluna recheada, em escala laboratorial, com fluxo de gás ascendente e fase líquida fechada, funcionando a temperatura e pressão atmosférica.

3.2.1. Regime de escoamento

A identificação do regime hidrodinâmico da coluna de borbulhamento/recheada foi efetuada por meio de uma câmera fotográfica SONY, modelo DSC-W5700, através da parede transparente do reator em acrílico. A dispersão do gás no líquido foi observada em função da vazão volumétrica (velocidade superficial) da fase gasosa, sem recheios (coluna de borbulhamento).

O modo operatório usado para calibração do rotâmetro para medição da vazão volumétrica do gás se encontra indicado no apêndice 1.

A medida que se identificou o regime de escoamento em função da vazão volumétrica do gás (Q_G), mediu-se ao mesmo tempo a pressão estática do gás na entrada da coluna de borbulhamento/recheada mediante uso de manômetro em “U” com mercúrio para determinação da potência dissipada na coluna (P) por meio da relação (26) apresentada a seguir:

$$P = \rho_{Hg} \cdot g \cdot \Delta H \cdot Q_G \quad (26)$$

sendo: ΔH : Diferença de altura do mercúrio registrada pelo tubo em U (m); ρ_{Hg} : Densidade do mercúrio a 27°C (13.528,71 kg.m⁻³); g : Aceleração da gravidade (9,81 m.s⁻²); Q_G : Vazão de ar (0,6944.10⁻⁰⁶ e 2,083.10⁻⁰⁵ m³.s⁻¹).

3.2.2 Retenção gasosa

A determinação da retenção gasosa na coluna de borbulhamento foi realizada através da medição da altura final da dispersão Gás/Líquido (H_F) durante o borbulhamento com ar e a altura do líquido em repouso (H_I) (CHISTI, 2001).

A retenção gasosa ε_G foi avaliada na coluna de borbulhamento através da Equação 01 mostrada no item 2.1.2.

3.2.3 Determinação do Coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido

A avaliação do coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido, lado líquido, $k_L a$, foi feita pelo método de oxigenação dinâmica. A concentração do oxigênio dissolvido na água destilada foi monitorada em função do tempo por meio de sonda de oxigênio tipo ATC (Waterproof PCD 650, OAKTON), que foi inserida na meia altura do reator.

Previamente, foi determinada a constante dinâmica da sonda, k_p ($1/k_p$ representa o tempo de resposta da sonda), adotando o procedimento experimental seguinte:

- Inseriu-se a sonda de oxigênio num béquer de 200 mL contendo água destilada e magneticamente agitado;
- Borbulhou-se o gás nitrogênio na água até que o líquido ficasse isento de oxigênio e a sonda marcar a concentração de oxigênio dissolvido igual a zero ($C_p=0,00 \text{ mg.L}^{-1}$), esperou-se estabilizar;
- Foi retirada então a sonda deste meio e, instantaneamente, foi inserida em outro béquer de 200 mL contendo água destilada saturada com oxigênio fornecido por uma alimentação através de compressor de ar;
- Acompanhou-se a evolução da concentração de oxigênio ao longo do tempo utilizando-se um cronômetro e anotando-se o valor da concentração do oxigênio absorvida na fase aquosa, em mg.L^{-1} , de 15 em 15s até a saturação da água pelo oxigênio dissolvido;
- Plotou-se, no microsoft excel®, o perfil crescente da concentração de oxigênio (C_p) registrada pela sonda ao longo do tempo (t) até atingir o valor máximo, correspondente à saturação do meio líquido com oxigênio ($C_{O_2^*}$).

3.2.3.1 Avaliação do Coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido

Considerando o volume de água contido no segundo béquer completamente saturado pelo oxigênio do ar e obedecendo a batelada de mistura perfeita e isotérmica, pode-se então escrever o balanço de transferência de massa do oxigênio do seio do líquido (Equação 27) para o registro da sonda atravessando a camada limite na volta do sensor (sistema de resposta de primeira ordem):

$$\frac{dC_p}{dt} = k_p \cdot (C_{O_2}^* - C_p) \quad (27)$$

sendo a $t=0$, $C_p=0$.

A resolução da equação (27), levando em consideração a condição inicial, conduz a expressão seguinte (Equação 28):

$$(-\ln \cdot (1 - \frac{C_p}{C_{O_2}^*})) = k_p \cdot t \quad (28)$$

Plotando-se $(-\ln \cdot (1 - \frac{C_p}{C_{O_2}^*})) = k_p \cdot t$ em função do tempo, determina-se k_p avaliando-

se o coeficiente angular da reta obtida.

A estimativa de k_p foi feita em triplicata no início e no fim dos ensaios do dia.

Para determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido, lado líquido, $k_L a$, na coluna de borbulhamento/recheada, iniciou-se desoxigenando totalmente a fase líquida injetando gás nitrogênio no reator. Uma vez a concentração de oxigênio dissolvida na água destilada atingiu o valor zero, indicado pela sonda imersa no líquido, se fechou a alimentação de nitrogênio e instantaneamente se abriu a entrada do ar com a vazão volumétrica (velocidade superficial) estudada e no mesmo tempo se registrou a concentração de oxigênio indicada pelo sensor (C_p) de 1,0 min em 1,0 min até a saturação do líquido. Posteriormente, esses dados foram utilizados para a avaliação do $k_L a$.

Um modelo foi construído considerando o volume da fase líquida como sendo homogêneo e isotérmico com realização de um equilíbrio termodinâmico na interface Gás/Líquido (modelo de dois filmes de Whitman).

O balanço de massa do oxigênio ao nível da sonda e no seio do líquido (*bulk*) é dado pelo sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem apresentadas pelas Equações 29 e 30, respectivamente:

$$\frac{dC_p}{dt} = k_p \cdot (C_{O_2}^* - C_p) \quad (29)$$

$$V_L \cdot \frac{dC_{O_2}}{dt} = k_L S \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (30)$$

dividindo por V_L , a equação (31) fica:

$$\frac{dC_p}{dt} = k_L a \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (31)$$

Sendo: t : tempo de análise dinâmica; C_{O_2} : concentração de oxigênio dissolvido no seio do líquido; $C_{O_2}^*$: concentração oxigênio na interface Gás/Líquido; C_p : concentração de oxigênio indicada pela sonda; S : superfície de contato Gás/Líquido; V_L : Volume de líquido; e a : superfície de contato Gás/Líquido por unidade de volume de líquido (área interfacial).

Considerando as condições iniciais: $C_{O_2} = C_p = 0$ a $t=0$, o sistema de Equações (29) e (31) possui uma solução analítica e a expressão teórica da concentração em função do tempo é dada pela equação (32):

$$\frac{C_p(t)}{C_{O_2}^*} = 1 - \frac{[(k_p \exp \cdot (k_L a \cdot t) - (k_L a \cdot \exp \cdot (k_p t))]}{(k_p - k_L a)} \quad (32)$$

O coeficiente volumétrico de transferência de massa $k_L a$ é obtido por otimização a um parâmetro. A identificação das curvas experimentais $C_p(t)$ com a equação (44) permite obter $k_L a$ minimizando a função do erro relativo (Equação 33):

$$F = \frac{2 \cdot \sum \cdot (C_p, e(t) - C_p, t(t))}{(C_p, e(t) - C_p, t(t))} \quad (33)$$

Construída sobre um a média de pontos experimentais. O acordo entre os valores experimentais ($C_p, e(t)$) e teóricos ($C_p, t(t)$) é satisfatório.

3.2.4 Remoção do CO₂

O acompanhamento da concentração do CO₂ na fase gasosa (CO₂=40%, CH₄=50% e N₂=10%) foi efetuado mediante o uso da cromatografia a gás. Foi empregado um cromatógrafo a gás: modelo GC Ultra, Thermo Cientific (Tabela 08), empregado para avaliar o percentual de remoção de CO₂ tanto na coluna de borbulhamento, como na coluna recheada. O sequestro de CO₂ é efetuado por absorção em água pura e em soluções alcalinas de NaOH (0,50M).

Tabela 08 - Dados do Cromatógrafo Thermo Scientific

Modelo	Trace GC Ultra
Gás de arraste	Hidrogênio AP
Grau de pureza	99,9999% H ₂
Coluna	RTX-QBON 30 m/ 0,32 mm/1µm
Detector	Condutividade térmica
Temperatura do bloco	210°C
Temperatura da linha transferência	190°C
Tensão filamento	10V
Equipamento	220V
Fluxo gás referência	20mL.min ⁻¹ (H ₂)
Temperatura do forno (isotérmica)	40°C (não tem rampa de aquecimento)
Temperatura do injetor	200°C
Fluxo fase móvel	2,5 mL.min ⁻¹ .
Split	1:20

O tratamento de dados, cálculos e a construção de gráficos dos resultados obtidos ao longo dos ensaios experimentais e verificação das correlações foram feitos através do software de cálculo microsoft excel®.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo hidrodinâmico e transferência de massa Gás/Líquido no reator do tipo coluna de borbulhamento/coluna recheada, em escala laboratorial, com fluxo de gás ascendente e fase líquida fechada, funcionando a temperatura (27°C) e pressão atmosférica. Assim como os resultados de sequestro de CO₂, presente em biogás, utilizando absorção física (em água pura) e absorção química (em soluções alcalinas de NaOH) empregando a coluna de borbulhamento e a coluna recheada.

O estudo hidrodinâmico enfoca a análise dos regimes de escoamento para a coluna de borbulhamento e para a coluna recheada e envolve também a avaliação da perda de carga com a quantificação da potência dissipada correspondente e a retenção gasosa em função da velocidade superficial do gás (U_G), compreendida entre $0,0007 \leq U_G \leq 0,0022 \text{ m.s}^{-1}$. O estudo de transferência de massa foi realizado mediante a determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás-Líquido, lado líquido, ($k_L a$). Correlações da literatura foram usadas para apresentar os resultados da retenção gasosa e do $k_L a$ obtidos nos ensaios experimentais. O estudo do sequestro de CO₂ do biogás tratou da elaboração dos perfis temporais de redução do teor do dióxido de carbono em água pura e soluções alcalinas de NaOH (0,5M) na coluna de borbulhamento/recheada.

4.1 NATUREZA DO ESCOAMENTO

4.1.1 Coluna de Borbulhamento

Camarasa *et al.* (1999) explicam que o comportamento da coluna de borbulhamento é influenciado pela natureza da dispersão. Conforme Figura 15, pode ser verificado que o regime se altera em função da vazão de gás, passando do regime homogêneo para regime heterogêneo. O regime homogêneo é identificado em baixas velocidades do gás, com restrita distribuição do tamanho das bolhas e retenção gasosa praticamente uniforme. Já no regime heterogêneo, observado com utilização de altas velocidades de gás, além de bolhas pequenas há a presença também de bolhas largas, formadas por coalescência e o valor da retenção gasosa se encontra não uniforme ao longo da coluna (axialmente e radialmente).

A Figura 15 mostra a evolução do regime do borbulhamento na coluna em função da velocidade superficial do ar, podendo-se concluir que aumentando a vazão do ar, o regime de escoamento tende a passar de um regime de bolhas homogêneo (bolhas praticamente de mesmo tamanho) para um regime de bolhas heterogêneo (coexistência de bolhas pequenas com bolhas grandes).

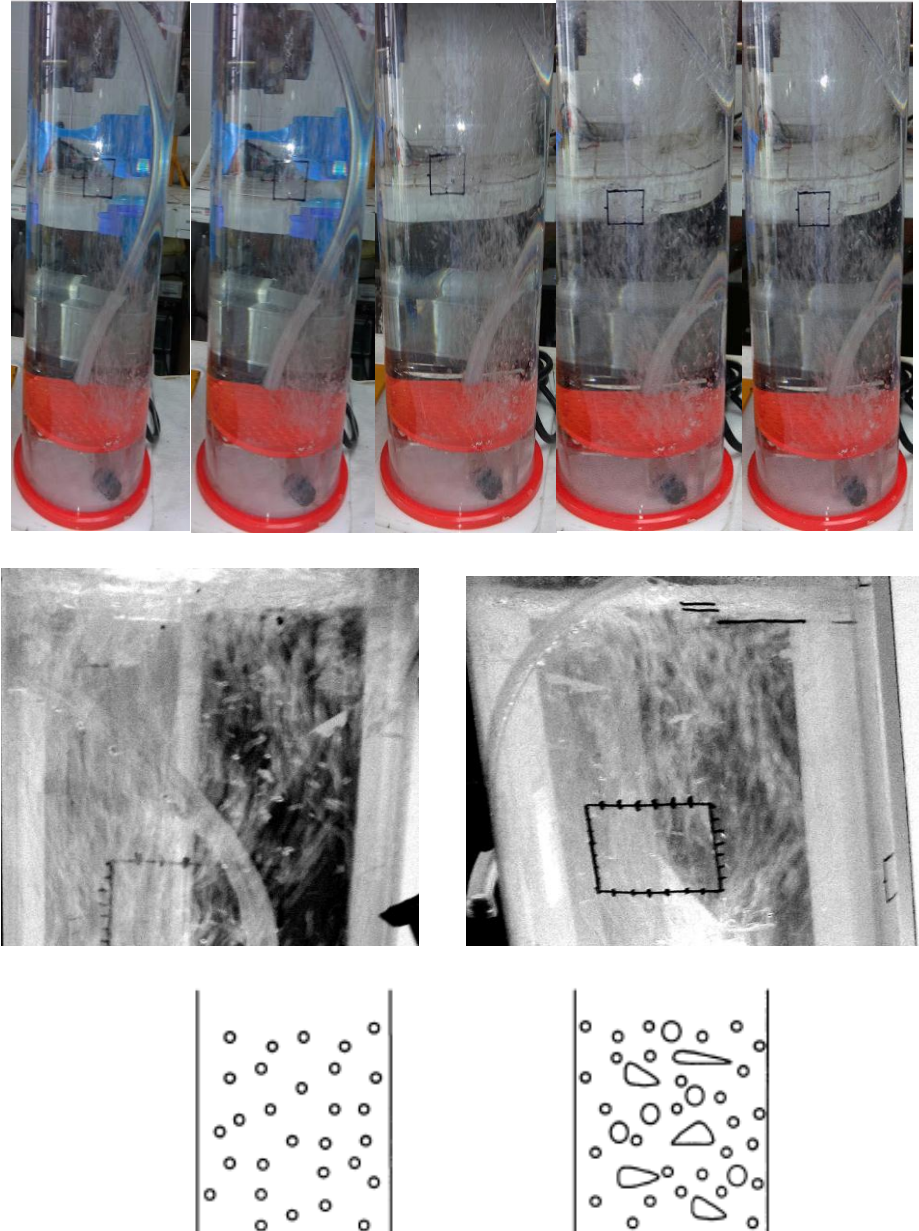


Figura 15 – Evolução do regime de escoamento em coluna de absorção por borbulhamento: efeito da velocidade superficial do ar.

Fonte: Camarasa *et al.* (1999)

A Figura 16 mostra a evolução do diâmetro das bolhas com o aumento da vazão de gás. Quando se aumenta a velocidade do ar numa coluna de borbulhamento, se aumenta o teor de dispersão do ar na fase aquosa conduzindo ao aumento da retenção gasosa.

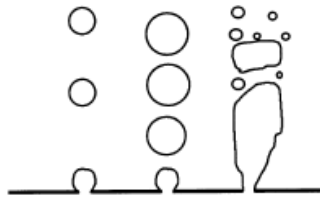


Figura 16 – Evolução do diâmetro das bolhas

Fonte: Camarasa *et al.* (1999)

4.1.2 Coluna Recheada

Na Figura 17 estão apresentadas as evoluções dos regimes de escoamento em colunas recheadas.

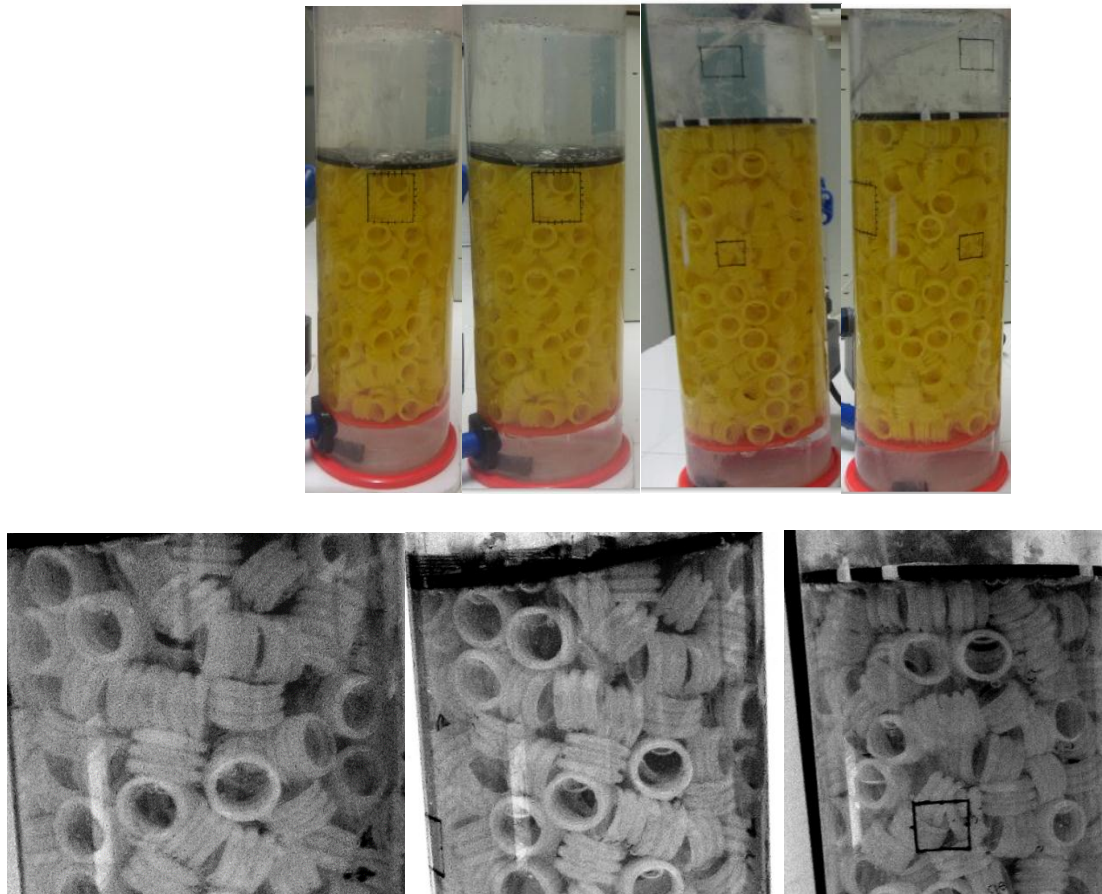


Figura 17 - Evolução do regime de escoamento em coluna de absorção com recheios: efeito da velocidade superficial do ar.

Na Figura 17 observa-se que o regime homogêneo aparece primeiro para baixas velocidades do gás, posteriormente, verifica-se o regime heterogêneo para velocidades

intermediárias do gás e finalmente o regime pulsante para altas velocidades do gás. As transições entre os regimes, em geral, não foram facilmente identificadas.

4.2 ENERGIA DISSIPADA

A determinação da potência dissipada (W) na coluna foi calculada conforme a Equação 26 apresentada no Item 3.2.1.

Os valores das diferentes grandezas utilizadas no cálculo da dissipação de energia estão descritos no Apêndice 1.

As ordens de grandezas da dissipação de energia na coluna de borbulhamento e recheada são apresentados a seguir.

4.2.1 Coluna de Borbulhamento

Os resultados de potência dissipada na coluna de borbulhamento em função da velocidade superficial do gás são listados na Tabela 09 e mostrados na Figura 18.

Tabela 09 – Resultados para a potência dissipada P (W) em coluna de borbulhamento em função da velocidade superficial do ar U_G ($m.s^{-1}$). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Q_{ar} ($m^3.s^{-1}$)	U_G ($m.s^{-1}$)	ΔH (m)	ΔH Médio (m)	ΔP (Pa)	P (W)	P (W) Média
$6,94 \times 10^{-6}$	0,0007	0,044	0,046	5839,5	0,041	0,042
$6,94 \times 10^{-6}$	0,0007	0,047		6237,7	0,043	
$2,08 \times 10^{-5}$	0,0022	0,048	0,049	6330,6	0,132	0,135
$2,08 \times 10^{-5}$	0,0022	0,050		6622,6	0,138	

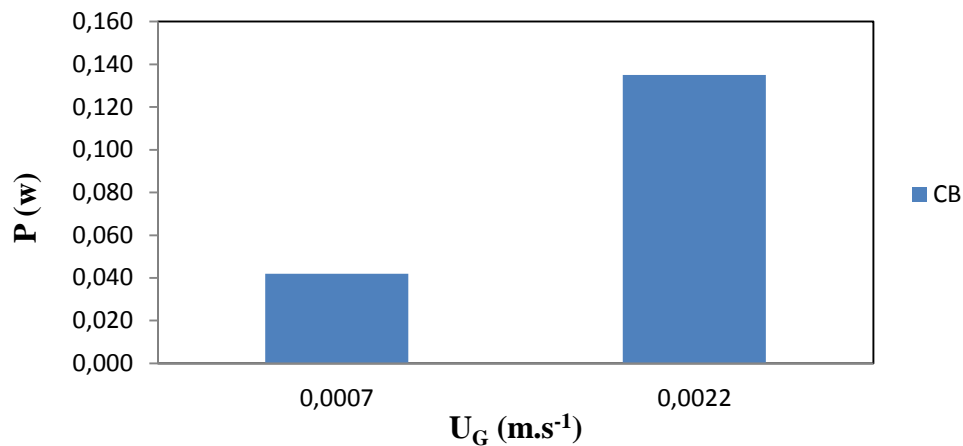


Figura 18 – Potência dissipada (P) em coluna de borbulhamento (CB) *versus* Velocidade superficial do AR (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Um acréscimo na vazão de gás de três vezes promoveu um aumento de praticamente de três vezes (3,21) da potência dissipada na coluna de borbulhamento. O aumento da vazão do ar aumenta o atrito e força de contato entre a fase gasosa e líquida conduzindo ao aumento da perda de carga e consequentemente a energia dissipada na coluna de borbulhamento. Conforme os resultados obtidos, encontra-se um valor de perda de carga proporcional a velocidade superficial do gás.

4.2.2 Coluna Recheada

Os resultados de dissipação de energia na coluna recheada em função da velocidade superficial do gás estão resumidos na Tabela 10 e apresentados na Figura 19.

Tabela 10 – Resultados para a potência dissipada P (W) em coluna recheada através do aumento da velocidade superficial do gás $U_G \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$. Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

$Q_{ar} \text{ (m}^3\text{.s}^{-1}\text{)}$	$U_G \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$\Delta H \text{ (m)}$	$\Delta H \text{ Médio (m)}$	$\Delta P \text{ (Pa)}$	P (W)	P (W) Média
$6,94 \times 10^{-6}$	0,0007	0,048	0,048	6370,4	0,044	0,044
$6,94 \times 10^{-6}$	0,0007	0,049		6436,8	0,045	
$2,08 \times 10^{-5}$	0,0022	0,052	0,052	6901,3	0,144	0,142
$2,08 \times 10^{-5}$	0,0022	0,051		6768,5	0,141	

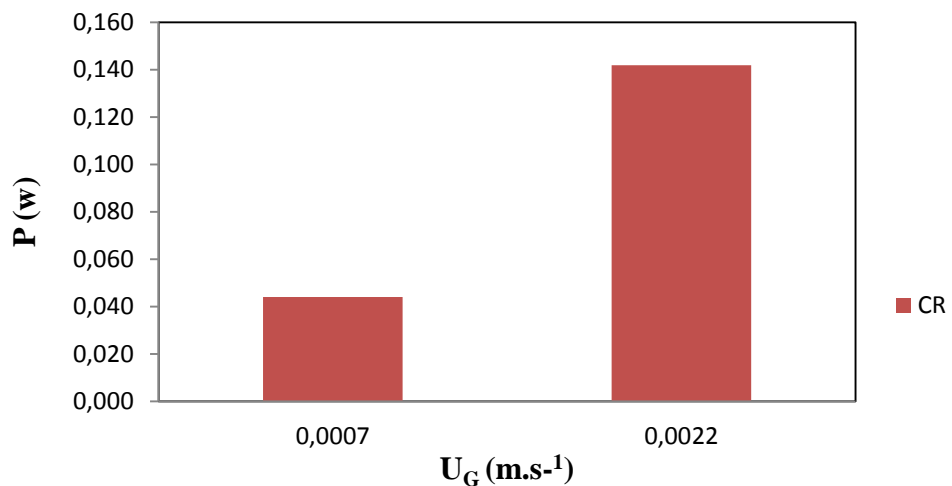


Figura 19 –Potência dissipada (P) em coluna recheada (CR) *versus* Velocidade superficial do gás (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Um aumento na vazão de gás de três vezes promoveu um aumento de praticamente de três vezes (3,23) da potência dissipada na coluna recheada. O aumento da vazão do ar aumenta o atrito e força de contato entre a fase gasosa e líquida, gás e sólida (recheios) e líquida e sólida, conduzindo ao aumento da perda de carga e consequentemente a energia dissipada na coluna recheada. Conforme os resultados obtidos, encontra-se também um valor de perda de carga proporcional a velocidade superficial do gás.

4.2.3 Comparação Energética da Coluna Borbulhamento *versus* Coluna Recheada

Utilizando-se os dados contidos nas Tabelas 09 e 10 obtém-se a Figura 20.

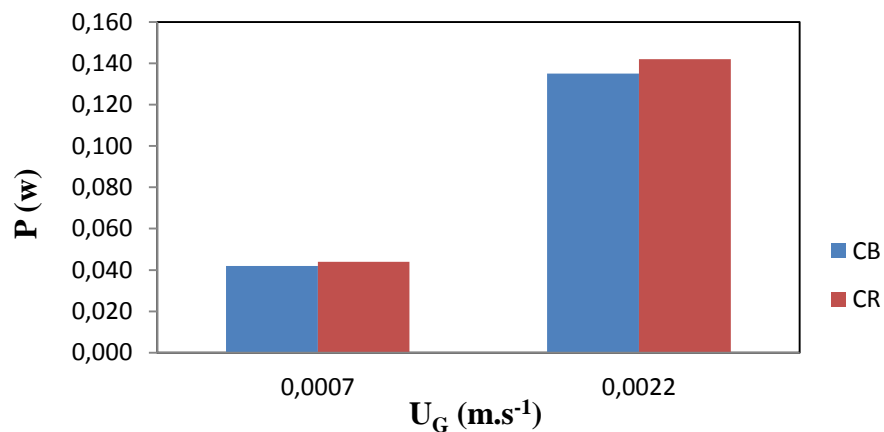


Figura 20 - Potência dissipada (P) *versus* Velocidade superficial do gás (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

A energia dissipada aumenta com o aumento da velocidade do gás e com a presença de recheios, conforme observado no Figura 20, pois tanto o aumento de U_G , quanto a presença de recheios tende a aumentar a perda de carga no reator, devido aos efeitos de atrito entre fases nos sistemas polifásicos G/L e G/L/S. Todavia, o aumento da dissipação de energia na coluna recheada em comparação a coluna de borbulhamento não foi tão significativo, pois os recheios de PVC flexível corrugado usados constituem um leito fixo pouco denso e de alta porosidade (0,86) resultando numa perda de carga G/L/S pouco diferente daquela obtido em sistema G/L em condições de U_G iguais visto que a coluna recheada apresenta uma perda de carga apenas um pouco maior (1,3%) em comparação com a coluna de borbulhamento e o emprego dos recheios (PVC flexível corrugado), torna-o preferencial para o aumento da transferência de massa de um determinado soluto gasoso (CO_2 por exemplo) para a fase líquida.

4.3 RETENÇÃO GASOSA

A retenção gasosa ϵ_G foi avaliada na coluna de borbulhamento através da Equação 01 do item 2.1.2, ressaltando que a medição foi feita em duplicata e de forma aleatória.

4.3.1 Coluna de Borbulhamento

4.3.1.1 Avaliação da retenção gasosa na Coluna de Borbulhamento

Os resultados de medição da retenção gasosa em função da velocidade superficial do ar, na coluna de borbulhamento são listados na Tabela 11 e apresentados na Figura 21.

Tabela 11 – Resultados experimentais da retenção gasosa (ϵ_G) através do aumento da velocidade superficial do ar U_G ($m.s^{-1}$). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

$Q_{ar} (m^3.s^{-1})$	$U_G (m.s^{-1})$	$\epsilon_{G \text{ Exp}}$	$\epsilon_{G \text{ Exp}} \text{ Médio}$
$6,94 \times 10^{-6}$	0,0007	0,0080	0,0079
$6,94 \times 10^{-6}$	0,0007	0,0078	
$2,08 \times 10^{-5}$	0,0022	0,0146	0,0150
$2,08 \times 10^{-5}$	0,0022	0,0154	

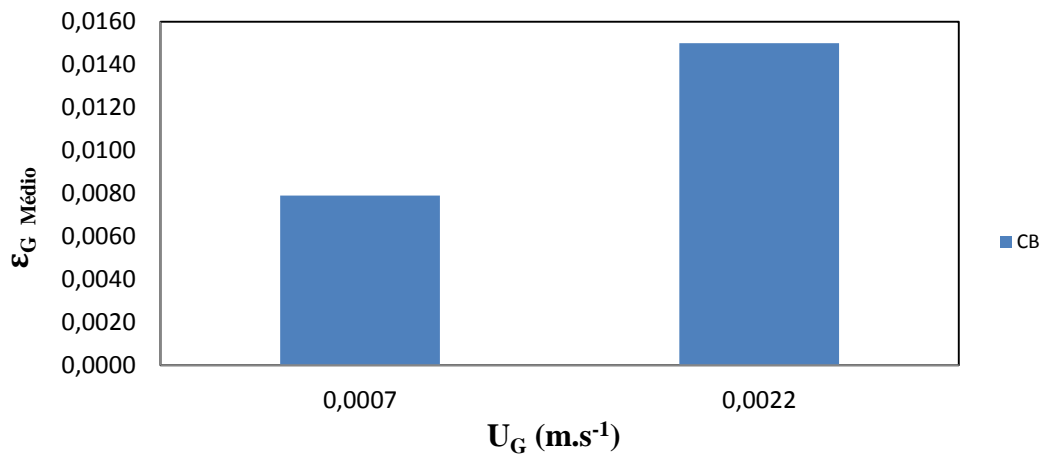


Figura 21 – Retenção gasosa (ϵ_G) *versus* Velocidade Superficial do Gás (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Um acréscimo na vazão de gás de três vezes promoveu um aumento de praticamente duas vezes (1,89) na retenção gasosa.

Quando se aumenta a velocidade do ar numa coluna de borbulhamento se aumenta o teor de dispersão do ar na fase aquosa conduzindo sem surpresa ao aumento da retenção gasosa, ou seja, a quantidade de gás por unidade de volume de líquido. Nos trabalhos realizados por Maceiras *et al.*, 2010, verificou-se também o aumento da retenção gasosa com o aumento da velocidade do gás uma vez que estes parâmetros conduzem a maiores valores para o coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$) e parâmetro este que acelera a transferência de CO_2 para a fase líquida.

4.3.1.2 Correlação da retenção gasosa da coluna de borbulhamento

A correlação de Hikita *et al.* (1980) foi usada para prever a retenção gasosa na coluna de borbulhamento conforme Equação (09) apresentada no item 2.1.2, sendo os resultados listados na Tabela 12 e Figura 22.

Tabela 12 – Resultados Obtidos para a retenção gasosa (ϵ_G). Valores experimentais e valores previstos pela correlação de Hikita *et al.* (1980). Condições: Gás ar, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

$Q_{ar} (m^3.s^{-1})$	$U_G (m.s^{-1})$	ϵ_G Exp Médio	ϵ_G previsto pela Eq. Hikita <i>et al.</i> (1980)	Erro (%)
$6,94 \times 10^{-6}$	0,0007	0,0079	0,0069	14%
$2,08 \times 10^{-5}$	0,0022	0,0150	0,0134	12%

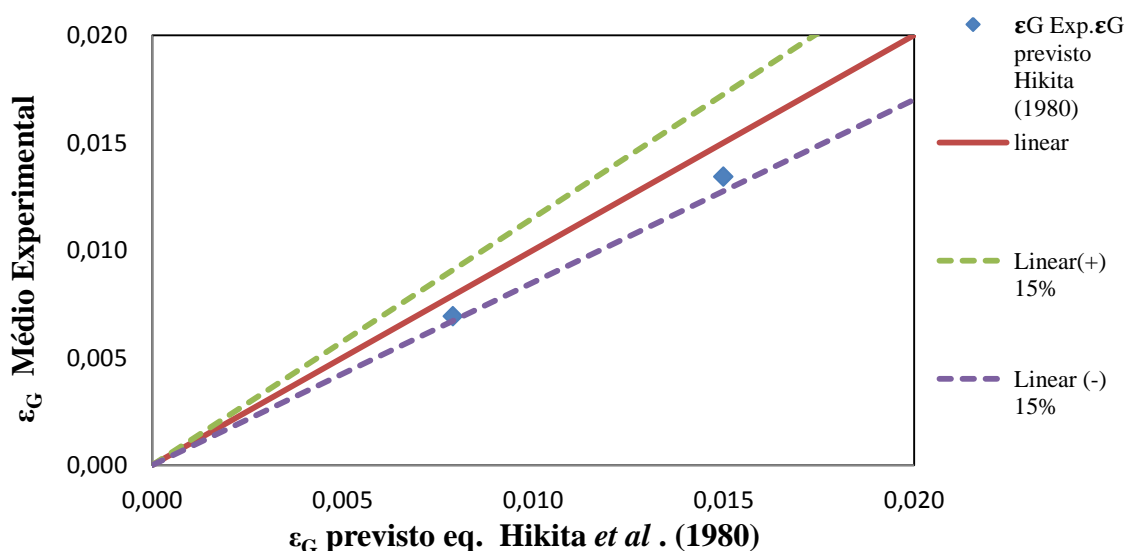


Figura 22 – Comparação da Retenção gasosa (ϵ_G) Experimental *versus* Retenção gasosa (ϵ_G) prevista pelo modelo de Hikita *et al.* (1980). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Levando-se em consideração as condições operacionais, como também, as dimensões da coluna, verificou-se que os valores experimentais da retenção gasosa se aproximam dos valores previstos pela correlação de Hikita *et al.* (1980) com uma precisão de $\pm 15\%$, onde o erro (%) diminui a medida que se aumenta a velocidade superficial do ar.

De acordo com MALTA (1995), a equação de Hikita *et al.* (1980) é apropriada para coluna de borbulhamento com 0,10 m de diâmetro com vários sistemas Gás/Líquido e considerando o efeito da massa específica do gás. Ozturk *et al.* (1980) ao testar a correlação de Hikita *et al.* (1980) para a retenção gasosa em diversos sistemas Gás/Líquido usando os

gases hidrogênio, hélio, argônio e dióxido de carbono constataram que para esta situação os resultados experimentais teve um ajuste com erro médio de 11%.

Também foi utilizado a correlação de Hughmark (1967) para prever a retenção gasosa na coluna de borbulhamento conforme Equação (10) apresentada no item 2.1.2, sendo os resultados resumidos na Tabela 13 e Figura 23.

Tabela 13 – Resultados Obtidos para a retenção gasosa (ϵ_G). Valores experimentais e valores previstos pela correlação de Hughmark (1967). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

$Q_{ar} (m^3.s^{-1})$	$U_G (m.s^{-1})$	ϵ_G Exp Médio	ϵ_G previsto pela Eq Hughmark (1967)	Erro (%)
$6,94 \times 10^{-6}$	0,0007	0,0079	0,0060	33%
$2,08 \times 10^{-5}$	0,0022	0,0150	0,0182	18%

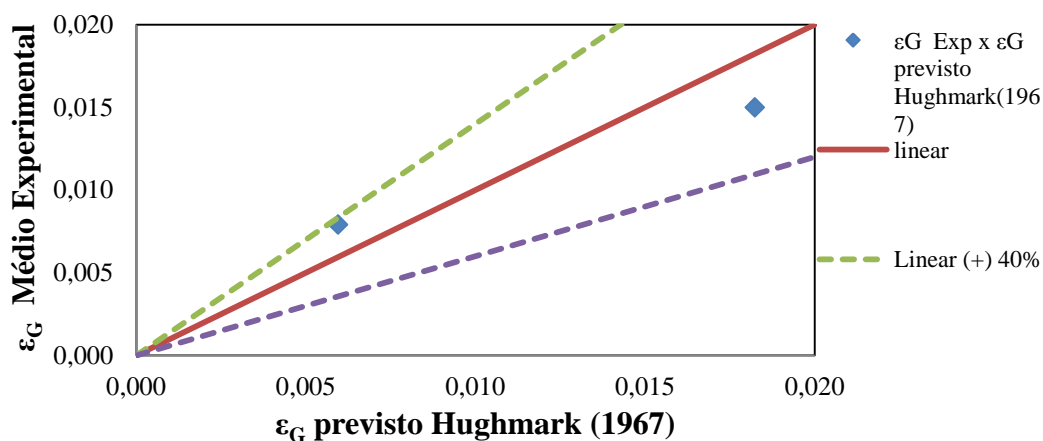


Figura 23 – Comparação da Retenção gasosa (ϵ_G) Experimental *versus* Retenção gasosa (ϵ_G) prevista pelo modelo de Hughmark (1967). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

De acordo com Bortolozzo (2010), o valor da retenção gasosa tendem a estar subestimado ou superestimado dependendo do diâmetro da bolha e das condições de fluxo.

Levando-se em consideração as condições operacionais, verificou-se que os valores experimentais da retenção gasosa previstos pela correlação de Hughmark (1967) se aproximam dos valores experimentais de $\pm 40\%$.

Nas condições de trabalho, a correlação de Hikita *et al.* (1980) apresentou melhor ajuste aos dados experimentais e portanto mais adequada para quantificar a retenção gasosa na coluna de borbulhamento.

4.4 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, LADO LÍQUIDO (k_{La})

4.4.1 Determinação da constante de resposta da sonda (k_p)

Conforme a metodologia descrita no parágrafo 3.2.3, plotou-se $(- \ln (1-C_p/C_{O_2}^*))$ em função do tempo (t) que é apresentada na Figura 24, sendo k_p o coeficiente angular da reta obtida.

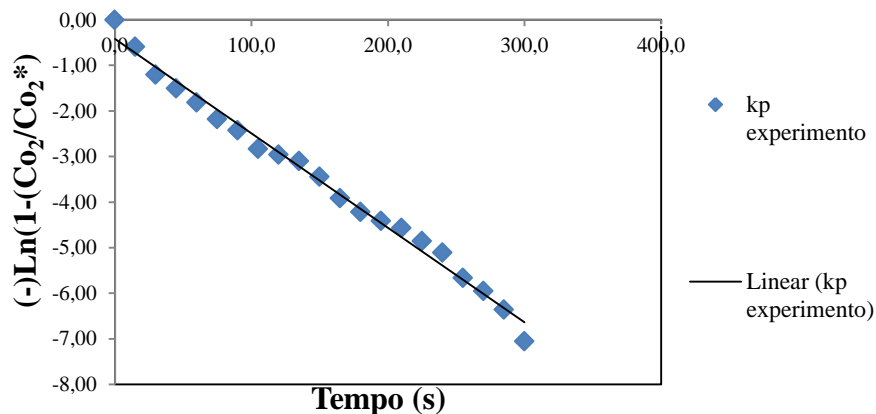


Figura 24: $(- \ln \cdot (1 - \frac{C_p}{C_{O_2}^*}))$ versus tempo (s). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

A curva de $(- \ln \cdot (1 - \frac{C_p}{C_{O_2}^*}))$ (y) em função do tempo (x) é apresentada pela Equação

34:

$$y = -0,0207x - 0,4236 \quad (34)$$

sendo: o coeficiente de correlação $R^2 = 0,9897$, o que mostra um bom ajuste dos resultados experimentos pela Equação (28) e uma precisão elevada na avaliação da constante da sonda k_p (coeficiente angular da reta).

O valor de k_p é a média de três repetições efetuadas. O valor médio geral obtido de k_p é de $0,020 \text{ s}^{-1}$, sendo assim o tempo de resposta da sonda do oxigênio é de 50s, valor adotado para determinação do k_{La} na coluna de borbulhamento/recheada.

O conjunto dos resultados obtidos na avaliação do k_p estão apresentados nas Tabelas 24, 25 e 26 e nas Figura 35, 36 e 37 que se encontram no Apêndice 2.

4.4.2 Coluna de Borbulhamento

A quantificação do coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás-Líquido, lado líquido, (k_{La}) para a coluna de borbulhamento foi efetuada conforme a metodologia apresentada no item.

4.4.2.1 Avaliação experimental do coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_{La}) para diferentes velocidades de ar

Os resultados do k_{La} obtidos na coluna de borbulhamento para diferentes velocidades do ar são listados na Tabela 14 e mostrados na Figura 25.

Tabela 14 – Resultados experimentais do coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_{La}) na coluna de borbulhamento. Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Qar (m³.s⁻¹)	U_G (m.s⁻¹)	k_{La} exp. (s⁻¹)	k_{La} exp. rep. (s⁻¹)	k_{La} Médio (s⁻¹)
6,94 x 10 ⁻⁶	0,0007	0,0030	0,0035	0,0033
6,94 x 10 ⁻⁶	0,0007	0,0033	0,0035	
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	0,0045	0,0050	0,0048
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	0,0047	0,0050	

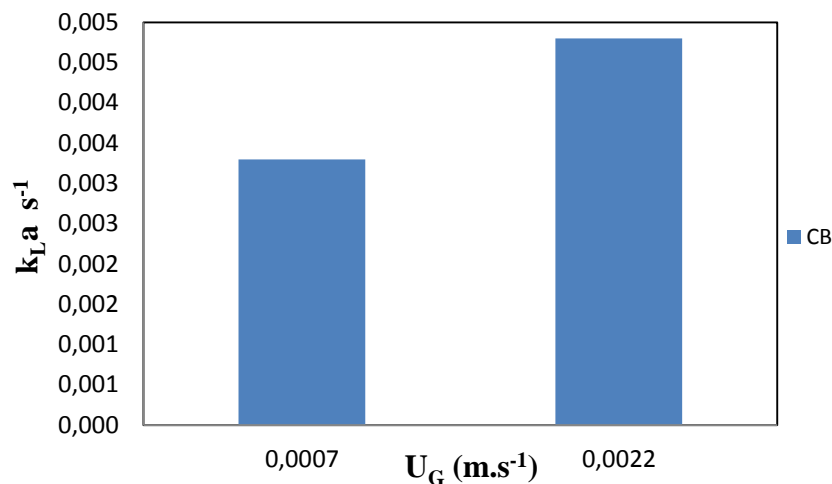


Figura 25 – Coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_La) na coluna de borbulhamento *versus* Velocidade Superficial do Gás (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Um acréscimo na vazão de gás de três vezes na vazão do gás promoveu um aumento em torno de 1,5 (1,45) vezes no coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido (k_La).

O aumento do k_La se deve principalmente ao aumento da área interfacial Gás/Líquido (a) devido ao aumento da retenção gasosa e da redução do tamanho das bolhas de gás (KANTARCI, 2005). Essas observações foram também efetuadas por Shah *et al.* (1982), Deckwer *et al.* (1974), Zahradnik *et al.* (1982) e Mandal *et al.* (2003) que evidenciaram que o aumento de U_G conduz ao crescimento do k_La .

A análise dos dados da Tabela 14 e Figura 25 permitam concluir que o valor de k_La assume um valor maior quando se faz aumentar a velocidade de gás observa-se, também, que os valores obtidos para o coeficiente volumétrico de transferência de massa gás/líquido (k_La) apresentam comportamento similares a da retenção gasosa para a coluna de borbulhamento (Figura 21).

4.4.2.2 Correlação do Coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_La)

Os valores experimentais de k_La obtidos na coluna de borbulhamento foram comparados com os valores previstos pelas correlações de Akita e Yoshida (1973), Shah;

Godbole e Deckwer (1982), Deckwer; Burckart e Zoll (1974), Zahradnik et al. (1982) e Mandal *et al.* (2003) conforme descritas na Tabela 03 do item 2.1.3, sendo os resultados apresentados na Tabela 15 e na Figura 26, com os respectivos erros e desvios padrão.

Tabela 15 – Resultados obtidos para o coeficiente de transferência de massa (k_La) com diferentes modelos. Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Q_{ar} (m ³ .s ⁻¹)	U_G (m.s ⁻¹)	ϵ_G Exp Médio	k_La Exp.	k_La previsto por Akita e Yoshida (1973)	k_La previsto por Akita e Yoshida (1973)	k_La previsto por Shah <i>et al.</i> (1982)	k_La previsto por Deckwer <i>et al.</i> (1974)	k_La previsto por Zahradnik <i>et al.</i> (1982)	k_La previsto por Mandal <i>et al.</i> (2003)
$6,94 \times 10^{-6}$	0,0007	0,0079	0,0033	0,0043	0,0015	0,0012	0,0001	0,0016	0,0014
$2,08 \times 10^{-5}$	0,0022	0,0150	0,0048	0,0095	0,0031	0,0032	0,0002	0,0041	0,0039
Média			0,0041	0,0069	0,0023	0,0022	0,0001	0,0028	0,0026
desvio padrão				3,70E-03	1,12E-03	1,36E-03	7,67E-05	1,82E-03	1,79E-03
erro (%)				41%	74%	85%	3171%	42%	55%

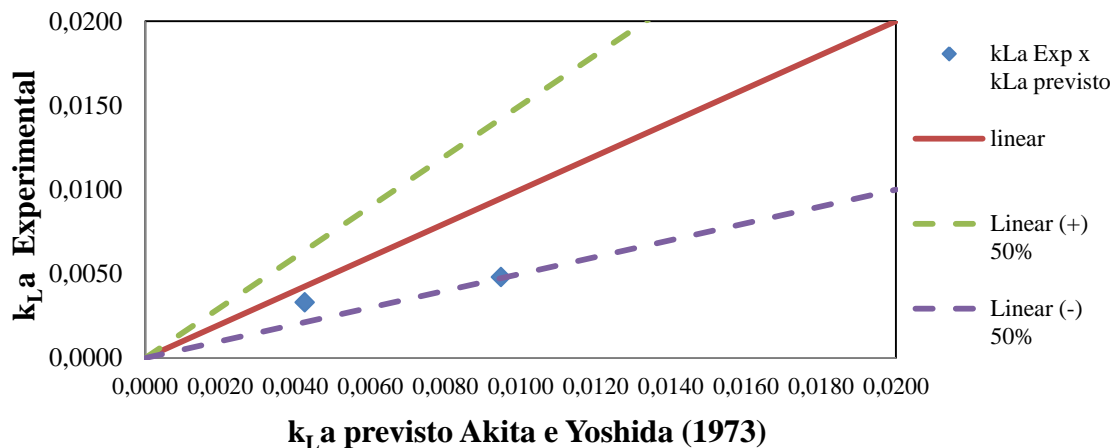


Figura 26- Comparação do coeficiente de transferência de massa (k_La) experimental *versus* coeficiente de transferência de massa (k_La) prevista pelo modelo de Akita e Yoshida (1973).

Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Das correlações utilizadas, a proposta por Akita e Yoshida (1973) (primeira) apresentou melhor os resultados experimentais do k_La (Figura 26).

Estudos clássicos realizados por Akita e Yoshida (1973) estabeleceram dependências de parâmetros importantes para o k_La . Medições de k_La feitas com oxigênio e ar conduzem a valores muito próximos evidenciando o efeito desprezível da resistência em fase gasosa comparado com a fase líquida. A dependência de k_La com a velocidade do gás U_G foi

observada por vários autores Shah *et al.* (1982), Deckwer *et al.* (1974), Zahradnik *et al.* (1982) e Mandal *et al.* (2003).

4.4.3 Coluna Recheada

A quantificação do coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás-Líquido, lado líquido, ($k_L a$) para a coluna recheada foi efetuada conforme a metodologia apresentada no item.

4.4.3.1 Avaliação experimental do coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L ($k_L a$)

Os resultados do $k_L a$ obtidos na coluna recheada para diferentes velocidades do gás são listados na Tabela 16 e mostrados na Figura 27.

Tabela 16 - Resultados experimentais do coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido ($k_L a$) na coluna recheada. Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada)

Qar (m³.s⁻¹)	U_G (m.s⁻¹)	k_La exp. (s⁻¹)	k_La exp. rep. (s⁻¹)	k_La Médio (s⁻¹)
6,94 x 10 ⁻⁶	0,0007	0,0042	0,0045	0,0043
6,94 x 10 ⁻⁶	0,0007	0,0040	0,0043	
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	0,0070	0,0060	0,0063
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	0,0060	0,0060	

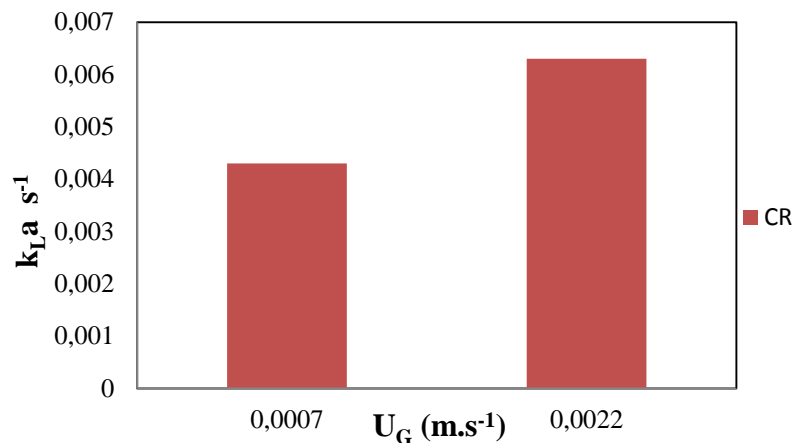


Figura 27 - Coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_{La}) na coluna recheada *versus* Velocidade Superficial do Gás (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Um acréscimo na vazão de gás de 3 vezes promoveu um aumento de 1,47 vezes no coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_{La})

Conforme também observado na coluna recheada a elevação da velocidade do gás conduziu ao aumento do k_{La} , o aumento da retenção gasosa, a diminuição do diâmetro das bolhas. Todavia ressalta-se que o k_{La} obtido na coluna recheada é maior como esperado que o k_{La} obtido na coluna de borbulhamento visto que a presença dos recheios favorece um acréscimo na área interfacial e consequentemente o k_{La} .

Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos por quem conduziram as mesmas conclusões de Pérez *et al.* (2006) que ao usar colunas recheadas e aumentar a velocidade do gás, obtêve valores maiores do k_{La} em comparação a colunas de borbulhamento, em condições operacionais idênticas. A dependência de k_{La} com a velocidade do gás (U_G) foi também observada por vários outros autores: Midoux *et.al.* (1984); Márquez *et al.* (1994), Wang *et al.* (2012).

4.4.3.2 Correlação do Coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_{La})

Foi utilizada a correlação de Pérez *et al.* (2006) para prever o coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido (k_{La}) conforme Equação (16) apresentada no item 2.2.3. Sendo os resultados apresentados na Tabela 17 e Figura 28.

Tabela 17 – Resultados experimentais do coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_La) na coluna recheada previsto pela correlação de Pérez (2006). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

$Q_{ar} (m^3.s^{-1})$	$U_G (m.s^{-1})$	k_La Exp.	k_La previsto por Pérez (2006)	Erro (%)
$6,94 \times 10^{-6}$	0,0007	0,0043	0,0065	34%
$2,08 \times 10^{-5}$	0,0022	0,0063	0,0096	35%

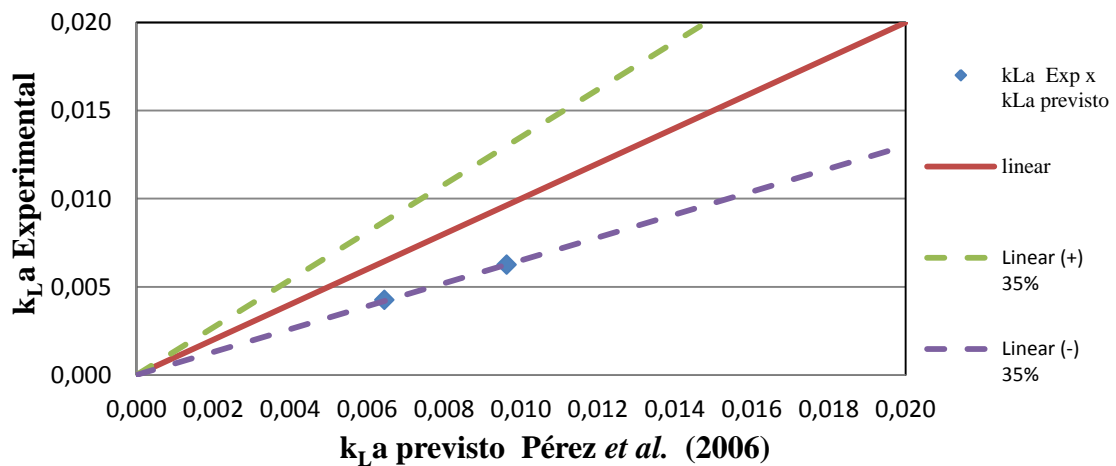


Figura 28- Comparação do coeficiente de transferência de massa (k_La) experimental *versus* coeficiente de transferência de massa (k_La) prevista pelo modelo de Pérez *et al.* (2006).

Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Considerando as condições operacionais, como também, as dimensões da coluna, verificou-se que os valores experimentais k_La para a coluna recheada se aproximaram dos valores previstos pela correlação de Pérez (2006) com uma precisão de $\pm 35\%$.

4.4.4 Coluna Borbulhamento *versus* Coluna Recheada

Utilizando-se os dados contidos na Tabela 14 e 16 obtém-se a Figura 29.

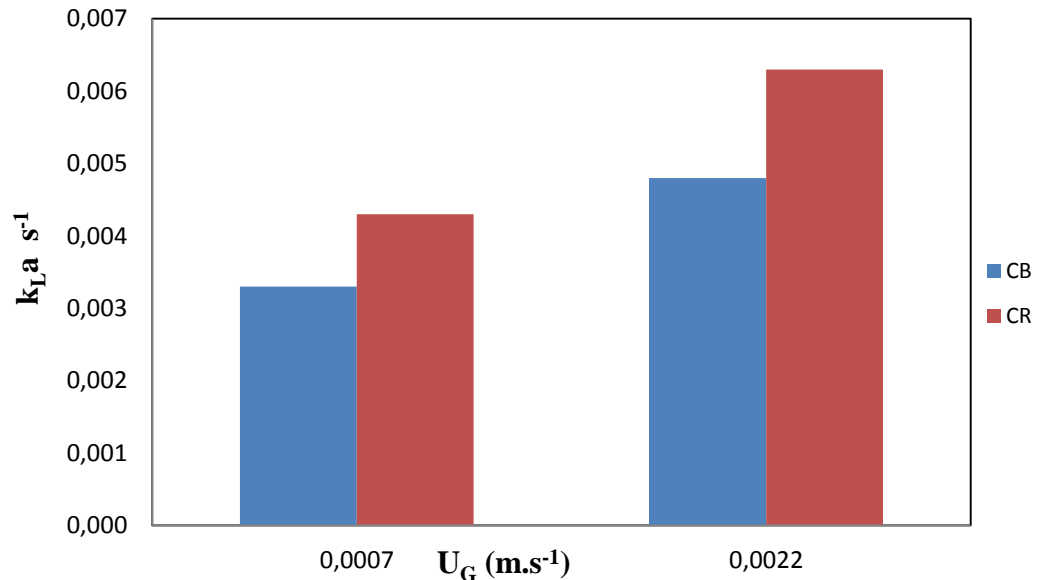


Figura 29- Coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_{La}) *versus* Velocidade Superficial do Gás (U_G). Condições: Gás AR, 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Um acréscimo na vazão de gás de 3 vezes promoveu um aumento de 1,1 % no coeficiente volumétrico de transferência de massa G/L (k_{La}) comparando-se a coluna de borbulhamento com a coluna recheada.

O valor de k_{La} assume um valor maior quando aumenta-se a velocidade de gás e acrescentando-se o recheio a coluna de borbulhamento.

Constata-se que independentemente da velocidade superficial do gás usada, o k_{La} é maior em coluna recheada do que coluna de borbulhamento. Resultado esperado tendo em vista que a área interfacial “a” se encontra acrescida em colunas com recheios que favorecem o contato G/L e reduzem a camada limite na volta das bolhas de gás.

4.4.5 Determinação do Coeficiente volumétrico de transferência de massa do CO₂

O valor do $k_L a$ do CO₂, a ser quantificado, e do $k_L a$ do O₂, medido experimentalmente, podem ser relacionados pela Equação (35):

$$\underbrace{\frac{\cancel{K_L} a \cdot CO_2}{\cancel{K_L} a \cdot O_2}}_{\text{Medido}} = \frac{K_L \cdot CO_2}{K_L a \cdot O_2} = \frac{\frac{D_L \cdot CO_2}{\cancel{\delta_L}}}{\frac{D_L \cdot O_2}{\cancel{\delta_L}}}$$

$$k_L a \cdot CO_2 = k_L a \cdot O_2 \cdot \frac{DCO_{2L}}{DO_{2L}} \quad (35)$$

Sendo: o $k_L a \cdot O_2$ determinado pela técnica de oxigenação dinâmica, considerando os coeficientes de difusão de oxigênio na água (DO_{2L}) e o coeficiente de difusão de CO₂ na água (DCO_{2L}) conhecidos (ver apêndice X). Os valores de $k_L a \cdot CO_2$ estão apresentando na tabela 18.

Tabela 18 – Coeficiente de transferência de massa, lado líquido ($k_L a$) do oxigênio para a coluna de borbulhamento e para a coluna recheada e o coeficiente de transferência de massa, lado líquido ($k_L a$) do CO₂ para a coluna de borbulhamento e para a coluna recheada.

$U_G \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$(k_L a) \text{ O}_2 \text{ CB}$ (s ⁻¹)	$(k_L a) \text{ O}_2 \text{ CR}$ (s ⁻¹)	$(k_L a) \text{ CO}_2 \text{ CB}$ (s ⁻¹)	$(k_L a) \text{ CO}_2 \text{ CR}$ (s ⁻¹)
0,0007	0,0033	0,0043	0,0030	0,0039
0,0022	0,0048	0,0063	0,0044	0,0058

Considerando que os coeficientes de difusão de CO₂ e O₂ na água são de mesma ordem de grandeza, isso teve como consequência a obtenção de valores de $k_L a \cdot CO_2$ e $k_L a \cdot O_2$, medidos em condições iguais, próximos.

4.5 REMOÇÃO DE CO₂

Visando a remoção de CO₂ de biogás, água pura e soluções de NaOH (0,5 M), foram usadas para absorver, respectivamente, por absorção física, com água pura, e absorção química com o soluto presente na fase gasosa (CO₂) reagindo com a solução de NaOH 0,5 M. Os ensaios foram realizados tanto na coluna de borbulhamento que a coluna recheada, usando a maior velocidade superficial do gás (maior $k_L a$), objetivando-se comparar as capacidades de sequestro de CO₂ pelos dois tipos de reator.

4.5.1 Remoção de CO₂ com água pura

Para avaliar as capacidades de remoção de CO₂ em água pura (destilada) nos dois tipos de reatores Gás/Líquido (Coluna de Borbulhamento - CB) e Gás/Líquido/Sólido (Coluna Recheada - CR), foram quantificados os perfis de evolução da concentração de dióxido de carbono presente na saída da fase gasosa em função do tempo, ressaltando que fase líquida é fechada. Os resultados são apresentados na Figura 30, sendo a curva de calibração concentração CO₂ *versus* área do pico cromatográfico mostrada no Apêndice 4.

Tabela 19 – Resultados obtidos para a concentração de CO₂ (%) em função do tempo em água pura, sendo $U_G=0,0022$ m/s. Condições: Gás (CO₂=40%/CH₄=50%/N₂=10%) , 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada).

Qar (m ³ .s ⁻¹)	U _G (m.s ⁻¹)	Coluna Borbulhamento		Coluna Recheada	
		Tempo (min)	C CO ₂ (% v/v)	Tempo (min)	C CO ₂ (% v/v)
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	0	40,0	0	40,0
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	6	29,3	6	34,6
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	14	35,2	14	39,0
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	20	37,7	20	40,1
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	25	39,0	25	40,2

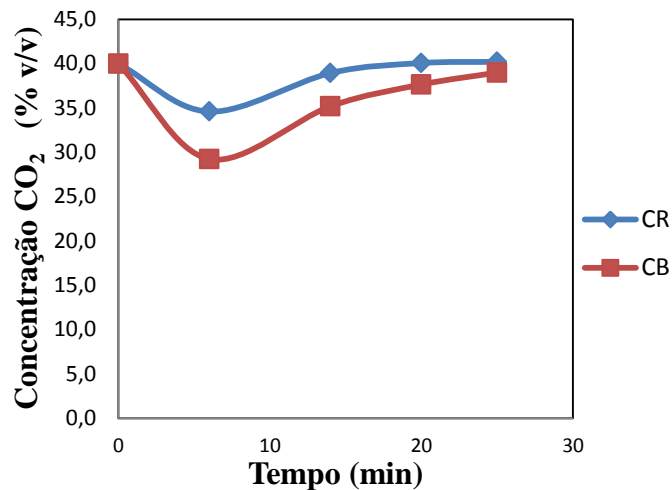


Figura 30 - Evolução da concentração de CO₂ em função do tempo em água pura, sendo $U_G=0,0022$ m/s. Condições: Gás (CO₂=40%/CH₄=50%/N₂=10%) , 27°C, 1 atm, líquido água pura (destilada)

4.5.2 Remoção de CO₂ com Solução NaOH (0,5 M)

Para avaliar as capacidades de remoção de CO₂ em solução de NaOH (0,5M) nos dois tipos de reatores Gás/Líquido (CB) e Gás/Líquido/Sólido (CR), foram quantificados os perfis de evolução da concentração de dióxido de carbono presente na saída da fase gasosa. Os resultados são apresentados na Figura 31.

Tabela 20 – Resultados obtidos para a concentração de CO₂ (%) em função do tempo em solução alcalina (0,5 M), sendo $U_G=0,0022$ m/s. Condições: Gás (CO₂=40% / CH₄=50% / N₂= 10%) , 27°C, 1 atm, líquido NaOH (0,5 M).

Qar (m ³ .s ⁻¹)	U _G (m.s ⁻¹)	Coluna Borbulamento		Coluna Recheada	
		Tempo (min)	C CO ₂ (% v/v)	Tempo (min)	C CO ₂ (% v/v)
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	0	40,0	0	40,0
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	10	0,0	10	0,0
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	20	0,0	20	0,0
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	30	0,0	30	0,0
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	40	0,0	40	0,0
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	50	0,0	50	0,0
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	60	0,0	60	0,0
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	110	11,6	80	8,4
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	120	18,3	90	15,5
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	140	19,8	100	18,3
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	150	21,2	120	21,4
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	160	24,2	130	23,0
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	180	26,5	140	26,2
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	190	28,3	160	34,0
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	200	33,6	170	36,7
2,08 x 10 ⁻⁵	0,0022	210	35,1		

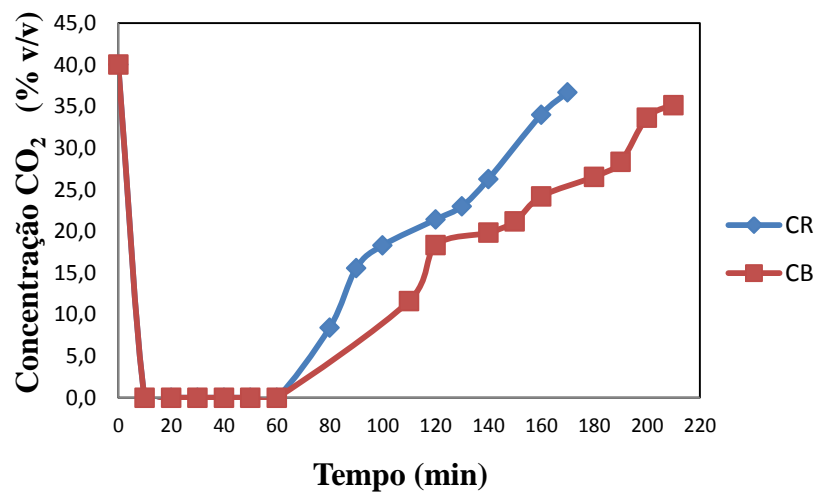


Figura 31- Evolução da concentração de CO₂ em função do tempo em solução alcalina, sendo U_G=0,0022 m/s. . Condições: Gás (CO₂=40% / CH₄=50% / N₂= 10%) , 27°C, 1 atm, líquido NaOH (0,5 M).

Sendo a coluna de borbulhamento e coluna recheada fechada para a fase líquida, a transferência de massa do CO_2 do gás para o líquido se encontra limitada exclusivamente pelo $k_L a$. Maior o $k_L a$ maior a transferência de massa o que satura em CO_2 o líquido contido na coluna mais rapidamente (seja coluna de borbulhamento ou coluna recheada) conduzindo a uma redução do gradiente de concentração do CO_2 na fase líquida com a saturação.

Quando a fase líquida é água pura (Figura 30) se trata da saturação desse fase pelo CO_2 transferido da fase gasosa. Evidencia-se também que a saturação de CO_2 em água se faz mais rapidamente na coluna recheada que na coluna de borbulhamento. Isto ocorre visto que a transferência de massa ($k_L a$) é mais eficiente em coluna recheada que a coluna de borbulhamento, para a mesma velocidade de gás, conforme os resultados obtidos anteriormente (Figura 29).

Quando a fase líquida é uma solução alcalina (Figura 31) a redução do gradiente de concentração acontece ainda enquanto o número de moles de NaOH não foi totalmente consumido. Logo, o soluto alcalino desaparece totalmente, a concentração de CO_2 tende consequentemente a aumentar e se igualar com a concentração de CO_2 na saída, indicando a saturação da água pelo dióxido do carbono. Sendo esta condição ressaltada por (TAKEMURA, MATSUMOTO, 2000).

Analizando ainda a Figura 31, constata-se que em soluções alcalinas (NaOH 0,5 M) os perfis da concentração de CO_2 em função do tempo, além de serem semelhantes ao obtido em água pura, conforme os dois tipos de reatores usados, são também mais acentuados. A explicação é a mesma, pois os maiores $k_L a$ são obtidas em coluna recheada acelerando a transferência de CO_2 para a fase alcalina consumindo rapidamente toda a quantidade de NaOH e alcançando deste modo a saturação na água mais rapidamente em comparação a coluna de borbulhamento onde o $k_L a$ é menor em condições operacionais idênticas.

A remoção de CO_2 em uma solução aquosa de hidróxido de sódio ocorre de forma muito rápida quando comparado com solução de água pura resultando em valores de pH mais elevados e havendo uma maior variação da retenção gasosa, da área interfacial e transferência de massa, como consequência, uma maior transferência de CO_2 para a fase líquida (FLEISCHER, BECKER, EIGENBERGER, 1994).

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

O estudo do efeito da velocidade de gás e da presença dos recheios sobre o comportamento hidrodinâmico e a transferência de massa em coluna de borbulhamento permitiu concluir que:

- O aumento da velocidade superficial do gás (de $0,0007\text{m.s}^{-1}$ para $0,0022\text{m.s}^{-1}$) na coluna de borbulhamento tende a passar do regime de escoamento homogêneo a heterogêneo, aumenta a dissipação de energia, a retenção gasosa e o coeficiente volumétrico de transferência de massa Gás/Líquido, k_La ;
- A correlação de Hikita *et al.* (1980) apresentou os resultados da retenção gasosa correspondendo a velocidade superficial do gás (de $0,0007\text{m.s}^{-1}$ e $0,0022\text{m.s}^{-1}$), obtidos em coluna de borbulhamento, de modo satisfatório com uma precisão de 14% e 12%, respectivamente;
- A presença de recheios na coluna borbulhamento e o aumento da velocidade superficial do gás favorecem o aumento da potência dissipada (1,3%) e o k_La (1,1%), respectivamente;
- A correlação de Akita e Yoshida (1973) apresentou os resultados do k_La , obtidos em coluna de borbulhamento, de modo satisfatório com uma precisão de 41%;
- A correlação de Pérez *et al.* (2006) apresentou os resultados do k_La , obtidos em coluna recheada, de modo satisfatório com uma precisão de 35%;
- A saturação de CO_2 na água pura e nas soluções alcalinas de NaOH (0,5M) tende a ser mais rápida em coluna recheada que em coluna de borbulhamento.
- A mudança na solução absorvedora utilizada para remoção de CO_2 do biogás apresentou o percentual de remoção de CO_2 de 30% quando utilizado água pura e de 75% com uso de solução alcalina de NaOH (0,5M) em um tempo de 5 min.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Das sugestões que podem ser efetuadas, pode-se citar:

- Aplicação da técnica de distribuição do tempo de residência sobre a fase gasosa para determinar com precisão a retenção gasosa em coluna de borbulhamento e em coluna recheada;
- Operação da coluna de borbulhamento e coluna recheada com fase gasosa e líquida abertas, visando o sequestro de CO_2 de modo contínuo;

- Avaliação do efeito da natureza da solução alcalina e sua concentração sobre as performances de remoção de CO_2 presente em biogás.
- Cálculo da operação contínua G-L para remoção quase total. Especificando vazão de gás e vazão de líquido para um determinado volume da coluna.

REFERÊNCIAS

- AFERKA, S., BRUNAZZI, E., MARCHOT, P., CRINE, M., TOYE, D. Tomographic measurement of liquid hold up and effective interfacial area distributions in a column packed with high performance structured packings, **Chem. Eng. Sci.**, v. 66, p. 3413-3422, 2011.
- AKITA K., YOSHIDA, F. Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns. Effects of Liquid Properties. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v. 12, n. 1, p.76-80, 1973.
- AKITA, K. YOSHIDA, F. Gas holdup Volumetric Mass Transfer Coefficient in Bubble Column. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v.19-76, 1973.
- ALVAREZ-CUENCA, M., BAYER, C.G.J , BERGOUGNOU, M.A. Oxygen Mass Transfer in Bubble Columns, **Chem. Eng. Sci.**, v. 35, n. 5, p. 1121 - 1127, 1980.
- APPELS, L., BAEYENS, J., DEGREVE, J., DEWIL, R. Principles and potencial of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, p. 772 – 777, 2008.
- BACIOCHI, R., CARNEVALE, E., COSTA, G., GAVASCI, R., LOMBARDI, L., OLIVIERI, T., ZANCHI, L., ZINGARETTI, D. Performance of a biogas upgrading process based on alkali absorption with regeneration using air pollution control residues. **Waste Management**, v. 33, p. 2694-2705, 2013.
- BAKER, R.C. The impact of component variation in the manufacturing process on variable area (VA) flowmeter performance. **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 15, p. 207-213, 2004
- BARIK, D., SAH, S., MURUGAN, S. Biogas production and storage for fueling internal combustion engines. **Inter. J. of Emerging Tech. and Adv. Eng.**, v.3, p. 193-202, 2013.
- BEAM, R.G. **Eenhanced biogas production through the optimization of the anaerobic digestion of sewage sludge**. Thesis. University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, 116 p. 2011.
- BELAISSAOUI, B., CLAVERIA-BARO, J., LORENZO-HERNANDO, A., ZAIDIZA, D. A., CHABONON, E., CASTEL, C., RODE, S., ROIZARD, D., FAVRE, E. Potentialities of a dense skin hollow fiber membrane contactor for biogas purification by pressurizes water absorption. **Journal of Membrane Science**, v.513, p. 236-249, 2016.
- BERTEVELLO, L.C. **Absorção Gás-Líquido com reação química. Modelagem de Colunas de Pratos – Modelo de Estágio de Não-Equilíbrio**. Dissertação de Mestrado. Campinas, SP: UNICAMP, 1997
- BOTTON, R., D. COSSERAT, & J.C. CHARPENTIER. Influence of Column Diameter and High Gas Throughputs on the Operation of a Bubble Column, **Chem. Eng. J.**, v. 16, n.2, p. 107 - 115, 1978.

CAMARASA, E., VIAL, C., PONCIN, S., WILD, G., MIDOUX, N., BOUILLARD, J. **Influence of coalescence behaviour of the liquid and of gas sparging on hydrodynamics and bubble characteristics in a bubble.** Chemical Engineering and Processing, v.38, p.329-344, 1999.

CHARPENTIER, J.C. Mass-transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors. **Adv. in Chem. Eng.**, v. 11, p. 1-133, 1981.

CHARPENTIER, J.C., WILD, G. Absorption avec reaction chimique. **Techniques de l'Ingénieur**, Paris, v.J26-40,1983.

CHEN, W., TSAI, M., HUNG, C. Numerical prediction of CO₂ capture process by a single droplet in alkaline spray. **Applied Energy**, v. 109, p. 125-134, 2013.

CHISTI, Y., GRIMA, E.M., CAMACHO, F.G., GARCÍA, M.C.C., MIRÓN, A.S., RUBIO, F.C. Mixing in bubble columns: a new approach for characterizing dispersion coefficients. **Chemical Engineering Science**, v. 4369-4376, 2004

DANCKWERTS, P.V. **Gas-Liquid Reaction**, McGraw-Hill, New York, 1970.

DARMANA, D., HENKEL, R.L.B., DEEN, N.G., KIPERS, J.A.M. Detailed modelling of hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in a bubble column using a discrete bubble model: Chemisorption of CO₂ into NaOH solution, numerical and experimental study. **Chem. Eng. Sci.**, v. 62, n. 9, p. 2556-2575, 2007.

DASHLIBORUN, A.M., LARACHI, F. **Hydrodynamics of gas-liquid cocurrent downflow in floating packed beds.** Thesis. Department of Chemical Engineering, Laval University, Québec, QC, Canada, 2015.

DECKWER, W.D., HALLENSLEBEN, J., POPOVIC, M. Exclusion of Gas Sparger Influence on Mass Transfer in Bubble Columns, **Can. J. Chem. Eng.**, v. 58, n.2, p.190-197, 1980.

DECKWER, W.D., BURCKHART, R., ZOLL, G. Mixing and Mass Transfer in Tall Bubble Columns, **Chem. Eng. Sci.**, v. 29, n. 11, p. 2177-2188, 1974.

DENNY, M.W. **Air and Water The biology and physics of life's media.** Princeton University Press, 1993.

DHUNGANA, E.A., THAPALIYA, E.N., HAMAL, E. G. Purification and compression of biogas: a research experience. **Journal of the Institute of Engineering**, v.7, n.1, p. 90-98, 2009.

DIVYA, D., GOPINATH, L.R., MERLIN CHRISTY, P. A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 42, p. 690-699, 2015.

FLEISCHER, C., BECKER, S., EIGENBERGER, G. Detailed Modeling of the Chemisorption of CO₂ Into NaOH in a Bubble Column. **Chemical Engineering Science**. v.51, p 1715-1724, 1994.

GAZETA DO POVO. VILÃ DA POLUIÇÃO MUNDIAL, CHINA É LÍDER EM ENERGIA LIMPA. Disponível em : [http://www.gazetadopovo.com.br/economia/energia-e-sustentabilidade/vila-da-poluicao-mundialchina-e-lider-em-energia-limpa-7mb0alj4a1lg59sz1n8tqsgjv/acessado dia 06/05/2016](http://www.gazetadopovo.com.br/economia/energia-e-sustentabilidade/vila-da-poluicao-mundialchina-e-lider-em-energia-limpa-7mb0alj4a1lg59sz1n8tqsgjv/acessado%20dia%2006/05/2016).

GERONIMO. Tipos de recheios utilizados em colunas de enchimento. Disponível em < sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840921/126/FTIIIAULA9.pdf>. Acesso em: 19 jul. 2016.

GRUBER, M. C., RADL, S., KHINAST. J. G. Rigorous modeling of CO₂ absorption and chemisorption: The influence of bubble coalescence and breakage. **Chemical Engineering Sci.**, v 137, p. 188-204, 2015.

HIGBIE, R. The Rate of Absorption of Pure Gas into a Still Liquid During Short Periods of Exposure. **Trans. Am. Inst. Chem. Eng.**, v.31, n.2, p.365-373, 1935.

HIKITA, H., ASAL, S., TANIGAWA, K., SEGAWA, K., KITAO, M. Gas holdup in bubble column. **The Chemical Engineering Journal**. v.20, n.1, p. 59-67, 1980.

HUGHMARK, G.A. Holdup and Mass Transfer in bubble columns. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.6, n.2, p.218-220, 1967.

KANTARCI, N., BORAK, F., ULGEN, O. Bubble column reactors. **Process Biochemistry**. v.40, p-2263-2283, 2005.

KOPETZ, H., HAARA, K., POTTER, A., Biogas – an importante renewable energy source. **Bioenergy**, v. 7, p. 7-9. 2013.

KRISNA, R. P.M. WILKISON, & L.L. van DIERENDDENCK. A Model for Gas Hold up in Bubble Column Incorporating the Influence of Gas Density on Flow Regime Transitions, **Chem. Eng. Sci.**, v. 46, p. 2491 – 2496, 1991.

LAURANT. A; CHARPENTIER, J.C. & PROST, C.. Etude de la Cinetique Heterogene Globale de l'Oxidation Catalitique d'une Solution Aqueuse de Sulphite de Sodium por l'Oxigene Gazeux em Presence de Cobalt". **J.Chem**, 1975.

MACEIRAS, R., ÁLVAREZ, E., CANCELA, M.A. Experimental interfacial area measurements in a bubble column. **Chem. Eng. J.**, v. 163, p. 331 – 336, 2010.

MAGALHÃES, E.A., SOUZA, S. N. M., AFONSO, A. D. L., RICIERI, R. P. Confecção e avaliação de um sistema de remoção de CO₂ contido no biogás. **Acta Scientiarum Technology**, v. 26, p. 11-19, 2004.

MALTA, D.S.H. **Contribuição ao estudo da hidrodinâmica e da transferência de massa em uma coluna de borbulhamento com um distribuidor de gás tipo placa perfurada**. Dissertação de mestrado. Engenharia Química, UFPE. 1995.

MAMALIGA, I., SIDOR, D., CONDURAT, C., TUDOSE, E.T.I. Hydrodynamics and mass transfer coefficients for a modified Rasching ring packed column, **Heat Mass Transfer**, v. 50, p. 1385-1392, 2014.

MÁRQUEZ, A.L., WILD, G., MIDOUX, N. A review of recent chemical techniques for the determination of the volumetric mass-transfer coefficient $k_L a$ in gas-liquid reactors, **Chem. Eng. Proc.**, v. 33, p. 247-260, 1994.

MERCHUK, J. C., LADWA, N., CAMEROW, A., BULREK, M., PICKETT, A. Concentric-Tube Airlift Reactors: Effects of Geometrical Design an Performance. **AIChE J**, v.40,n.7, p.1105-1117, 1994.

MIDOUX, N., MORSI, B.I., PURWASASMITA, M., LAURENT, A., CHARPENTIER, J. Interfacial area and liquid side mass transfer coefficient in trickle bed reactors operating with organic liquids. **Chemical Engineering Science**. v.39, p. 781-794, 1984.

MURUGESAN, T., SIVAKUMAR, V. Pressure drop and flow regimes in cocurrent gas-liquid upflow through packed bed. **Chemical Engineering Journal**. v.88, p-233-243, 2002.

NÓBREGA, G.A.S. **Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação do gás natural utilizando microemulsão como absorvente**, Tese de Dourado, Rio Grande do Norte, RN: UFRN, 2007.

NOCK, W.J., HEAVEN, S., BANKS, C.J. Mass transfer and gas-liquid interface properties of single CO₂ bubbles rising in tap water. **Chem. Eng. Sci.**, v.140, p. 171-178, 2016.

OSORIO, F., TORRES, J.C. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. **Renewable Energy**, v.34, p. 2164 –2171, 2009.

PEREIRA, I.M.B. **Estudo de Transferência de Oxigênio em Colunas de Borbulhamento**, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Tese de Doutorado, Universidade de Porto, 1997.

PÉREZ, J., MONTESINOS, J.L., GÒDIA, F. Gas-liquid mass transfer in na up-flow cocurrent packed.-bed biofilm reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v.31, p. 188-196, 2006.

PERRY, R. H., GREEN, D. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 8th Ed., McGraw-Hill, 2008.

POL, L.H., VAN LIER, J., ZEEMAN, G. **Biogas technology in Europe**. In: Proceedings of the Semana Europea de Energia Sostenibles: Nuevas Fuentes Sostenibles, Biogas. Seville, 2008.

REITH, T., RENKEN, S., ISRAEL, B.A. Gas Holdup and Axial Mixing in the Fluid Phase of Buble Columns. **Chem. Eng. Sci.**, v. 23, n.6, p. 619-629, 1968.

REJL, F.J., Valenz, L., HAIDL, J., KORDAČ, M., MOUCHA, T. On the modeling of gas-phase mass-transfer in metal sheet structured packings. **Chem. Eng. Res. Design**, v. 93, p. 194-202, 2015.

REPSOL. Matriz Energética Mundial. Disponível em:

https://www.repsol.com/es_es/corporacion/conocer-repsol/contexto-energetico/matriz-energetica-mundial/ acessado em 08/01/2017

RYCKEBOSCH, E., DROUILLON, M., VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass Bioenergy**. v. 35, p. 1633–1645, 2011.

SCHOLZ, M., MELIN, T. WESSLING, M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 17, p. 199 – 212, 2013.

SCHUGERL, K., J. LUCKE & U. OELS. Bubble Column Bioreactors, **Adv. Biochem. Engng.** v. 7, p. 1 - 84, 1977.

SHAH Y. T., B. G. KELKAR, S. P. GODBOLE E W. D. DECWER. Design Parameters Estimations for Bubble Columns Reactors, **AIChE J.**, v. 28, n. 3, p. 353 - 379, 1982.

SHETTY S. A., M. V. KANTAK E B. G. KELKAR. Gas-Phase Backmixing in Bubble-Columns Reactors. **AIChE J.**, v. 38, n. 7, p. 1013 - 1026, 1992.

SILVA FILHO, L. F. **Avaliação de Remoção de Sulfeto de Hidrogênio do Gás Natural em uma Coluna de Absorção**. Dissertação de Mestrado. Natal, RN: UFRN, 2009.

TAKEMURA, F., MATSUMOTO, Y. Dissolution rate of spherical carbon dioxide bubbles in strong alkaline solutions. **Chem. Eng. Sci.**, v. 55, n.18, p. 3907 – 3917. 2000.

TIPPAYAWONG, N., THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. **Energy**, v. 35, n. 12, p. 4531–4535, 2010.

VILLERMAUX, J. **Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs**, 2éme édition, Tec & Doc – Lavoisier, 1993.

VUITIK, G.A. **Estudo de Parâmetros envolvidos na transferência de oxigênio em meio hídrico aerado por bolhas**. Dissertação de Mestrado, São Paulo, SP: Universidade de São Carlos, 2013.

WALLIS G.B. **One-Dimensional Two Phase Flow**, Mc. Graw-Hill, New York, 1969.

WALSH, J.L., JR., ROSS, C.C., SMITH, M.S., HARPER, S.R. **Handbook on Biogas Utilization**. U. S. Department of Energy Southeastern Regional Biomass Energy Program, Alabama, chpt. 1, 1988.

WANG, C., PERRY, M., ROCHELLE, G.T., SEIBERT, A.F. **Packing characterization: mass transfer properties**. Energy Procedia, v. 23-32, 2012.

WHITMAN, W.G. A Preliminary Experimental Confirmation of The Two-Film Theory of Gas Absorption, **Chemical and Metallurgical Engineering**, v. 29, p. 4-23, 1923.

WILKINSON, P.M. **Physical Aspects and Scale-up of High Pressure Bubble Column**, Ph. Thesis, University of Groningen, The Netherlands, 1981.

XIAO, Y., YUAN, H., PANG, Y., CHEN, S., ZHU, B., ZOU, D., MA., J., YU, L., LI, X. CO₂ Removal from biogas by water washing system. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 8, p. 950-953, 2014.

ZHAO, Q., LEONHARDT, E., MACCONNELL, C., FREAR, C., CHEN, S. **Purification Technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion**. CSANR Research Report 2010, Climate Friendly Farming, 2010.

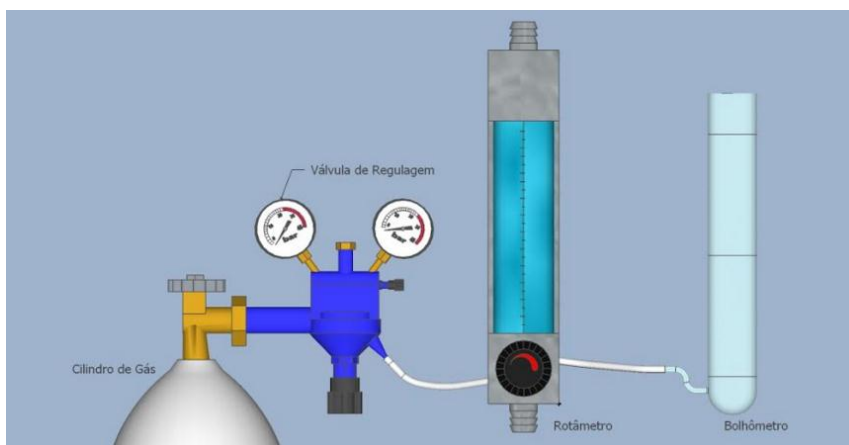
APÊNDICE

1. CALIBRAÇÃO DO ROTÂMETRO DE MEDIÇÃO DA VAZÃO DE AR

A calibração requer o ajuste de uma medição de modo a que o valor do dispositivo de medição concorde com o valor de um padrão. Dessa forma, a calibração consiste em comparar o valor medido com o valor do padrão de trabalho (PERRY,2008).

A fim de se obter uma maior precisão e confiabilidade nas vazões utilizadas foram realizadas calibrações do rotâmetro, usado, para cada tipo de gás padrão utilizado.

O Descritivo esquemático da montagem experimental da calibração do rotâmetro usado na medição da vazão de gás empregado na execução dos ensaios se encontram apresentados na Figura 32 e os elementos constituintes da montagem são listados na Tabela 21.



Figuras 32 - Descrição esquemática da montagem experimental da calibração da vazão de gás.

Tabela 21 – Materiais usados na montagem experimental da calibração da vazão de gás

Equipamento	Dimensões	Fabricante	Observação
Bolômetro (fluxímetro)	V=103,45mL Di=2,80 cm e=0,2 cm De=3,2cm H=16,8cm	-	Empregado para calibração do medidor de vazão de gás (rotâmetro). As medições foram efetuadas com a ajuda de um paquímetro.
Rotâmetro (Medição da vazão de gás)	Comprimento da escala (0 – 350 L/h)	Rheotest Haake GMBH	Modelo: Ld-L Nº 96005 Germany, com tubo de vidro cônico com flutuador em aço inox, esférico cilíndrico com base cônica
Regulador De Pressão	-	WM	Composta por dois Manômetros. O indicador de pressão próximo a válvula marca a pressão interna do base cônica
Cilindro	-	WM	N ₂ (99,90 % N ₂)
Cilindro	-	WM	CO ₂ =40% / CH ₄ =50% / N ₂ =10%

As calibrações foram realizadas a uma pressão constante de 1,0 bar.

As vazões do fluxo de gás usadas para calibração do rotâmetro foram: 25 L/h ($6,94 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), 50 L.h⁻¹ ($1,39 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e 75 L.h⁻¹ ($2,08 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e para cada escala foi realizado o experimento em quintuplicata.

Foi feito a confirmação da medição da vazão de gás para os seguintes produtos utilizados: nitrogênio, ar comprimido e dióxido de carbono (40%).

Para elaborar a curva de calibração do rotâmetro foi necessário converter os dados do volume e do tempo obtidos experimentalmente em vazão.

Para o cálculo da vazão experimental foi utilizada a relação descrita na Equação 36:

$$\text{Vazão Experimental (Q)} = \frac{\text{Volume (V)}}{\text{tempo (t)}} \quad (36)$$

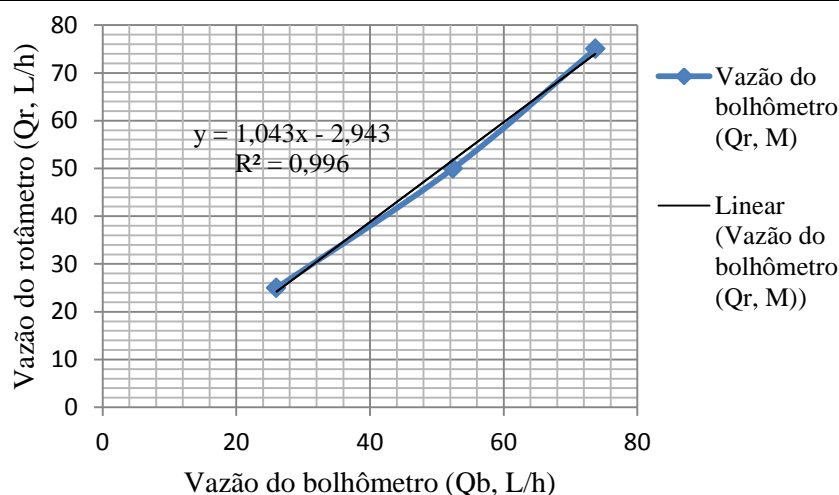
A vazão experimental foi medida marcando-se o tempo que uma bolha gastava para atravessar as duas marcas fixadas no tubo do bolhometro. O tempo foi medido em quintuplicata.

Os valores obtidos experimentalmente e calculados por meio da relação apresentada na Equação 36 estão representados nas Tabelas 22 a 24 e Figuras 33 a 35.

Sendo: Q_{r,E} = vazão fixada no rotâmetro (25 L.h⁻¹, 50 L.h⁻¹ e 75 L.h⁻¹); T_m = média dos cinco tempos medido em segundos; V_b = volume do bolhometro, em mL; Q_{r,M} = vazão experimental calculada a partir dos dados de V_b (mL) e T_m (min).

Tabela 22 – Calibração do rotâmetro usando o nitrogênio

Dados experimentais obtidos com o rotâmetro através do uso do bolhometro								
Q _{r,E}	T ₁ (s)	T ₂ (s)	T ₃ (s)	T ₄ (s)	T ₅ (s)	T _m (s)	V _b (L)	Q _{r,M} (L/h)
25	14,059	14,060	14,076	14,080	15,000	14,255	0,103	0,103/(14,255/3600)=26,01
50	7,069	7,063	7,083	7,065	7,079	7,072	0,103	0,103/(7,072/3600)=52,43
75	5,080	5,010	5,013	5,012	5,011	5,030	0,103	0,103/(5,030/3600)=73,73



Equação da Reta:

$$y = -2,943 + 1,043x$$

Correlação Positiva

Coefficiente de Correlação (r): 0,9980

Coefficiente de Determinação (R²): 0,9960 = 99,60% (dados experimentais)

Figura 33 - Curva de calibração do rotâmetro para o nitrogênio: vazão experimental do rotâmetro *versus* vazão do bolhometro.

Tabela 23 – Calibração do rotâmetro com o ar comprimido

Dados experimentais obtidos com o rotâmetro através do uso do bolhômetro								
Qr	T ₁ (s)	T ₂ (s)	T ₃ (s)	T ₄ (s)	T ₅ (s)	T _m (s)	Vb(L)	Qb (L/h)
25	14,010	14,036	14,029	14,045	14,019	14,028	0,103	$0,103/(14,028/3600)=26,43$
50	8,021	8,013	8,016	8,015	8,011	8,015	0,103	$0,103/(8,015/3600)=46,26$
75	5,019	5,025	5,026	5,025	5,027	5,024	0,103	$0,103/(5,024/3600)=73,80$

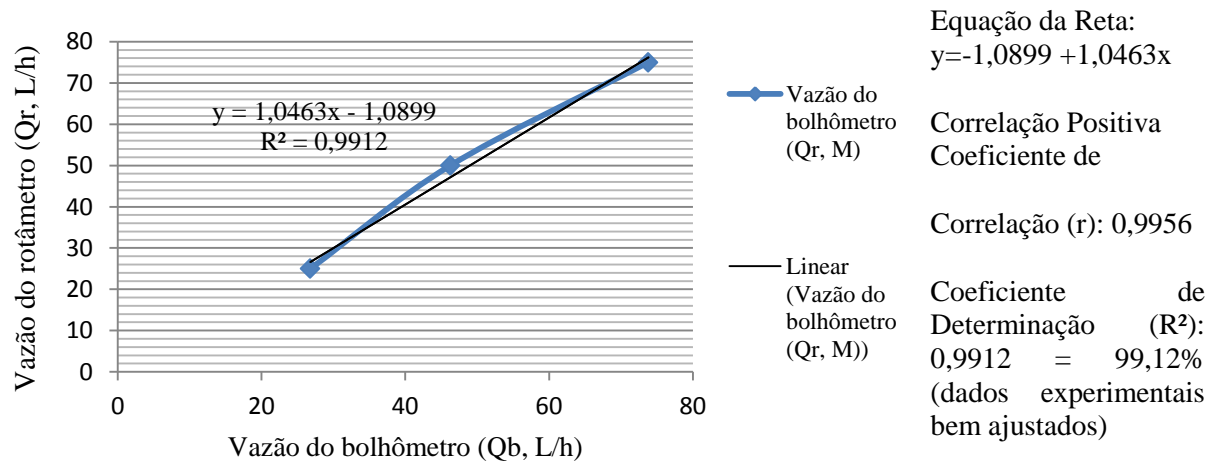
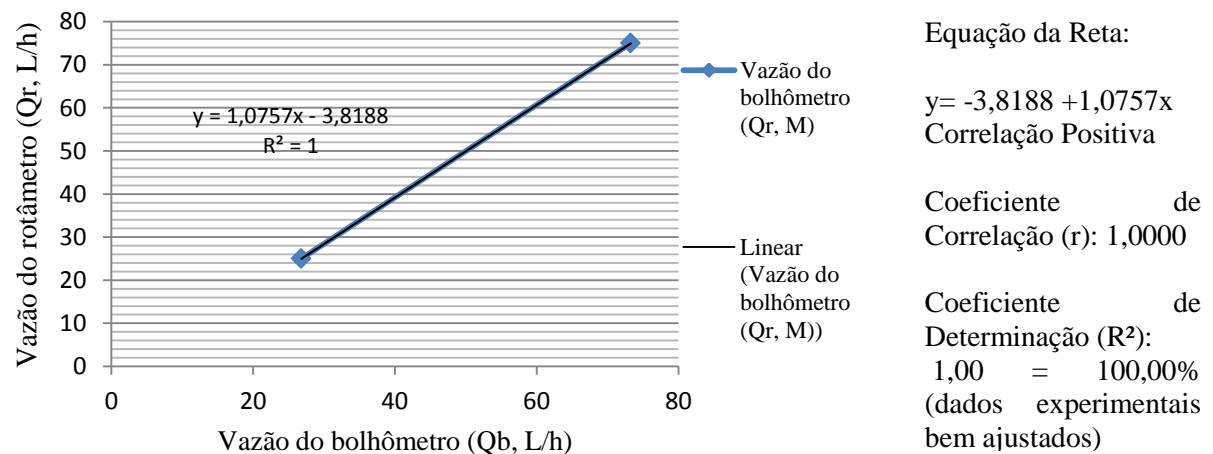
Figura 34 - Curva de calibração do rotâmetro para o ar comprimido: vazão experimental do rotâmetro *versus* vazão do bolhômetro.

Tabela 24 – Calibração do rotâmetro com o dióxido de carbono (40%)

Dados experimentais obtidos com o rotâmetro através do uso do bolhômetro								
Qr	T ₁ (s)	T ₂ (s)	T ₃ (s)	T ₄ (s)	T ₅ (s)	T _m (s)	Vb(L)	Qb (L/h)
25	13,064	14,037	14,014	14,063	14,020	13,840	0,103	$0,103/(13,840/3600) = 26,79$
75	5,073	5,070	5,045	5,063	5,056	5,061	0,103	$0,103/(5,061/3600) = 73,27$

Figura 35 - Curva de calibração do rotâmetro para o dióxido de Carbono (40%): vazão experimental do rotâmetro *versus* vazão do bolhômetro.

A curva de calibração do rotâmetro obtida nesses experimentos foram satisfatórias. Os valores obtidos para os coeficientes de correlação (r) e coeficiente de determinação (R^2) foram muito próximos do ideal e isto significa que o experimento foi realizado de forma correta e que apesar das condições do laboratório não serem ideais os instrumentos estão em boas condições de operação.

A diferença entre os diâmetros internos dos tubos de vidro pode ter causado alguma influência nos resultados. (BAKER, 2004)

2. DETERMINAÇÃO DA DINÂMICA DA SONDA (k_p)

Com o objetivo de estudar os coeficientes volumétricos de transferência de massa, lado líquido (k_{La}) nos experimentos em coluna de borbulhamento e coluna recheada foi preciso o conhecimento da concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo.

Para a determinação da Dinâmica da Sonda (k_p) foram utilizados os seguintes materiais/produtos:

- Agitador magnético;
- Béquer;
- Sonda de Oxigênio Dissolvido;
- Nitrogênio;
- ar comprimido.

Para a determinação do coeficiente de transferência de massa gás-líquido (k_{La}) na coluna recheada foram acrescentados recheios (partículas amarelas a apresentadas na Figura 14) ao reator G/L.

A dinâmica da sonda foi determinada usando dois béqueres contendo água destilada, um Béquer completamente desoxigenado após borbulhamento com gás nitrogênio e o outro saturado com oxigênio de ar.

Para a determinação da dinâmica da sonda de oxigênio foi usado dois Béquers, um com água destilada saturada com oxigênio e outro com água destilada completamente desoxigenada através do borbulhamento com nitrogênio e foi operado do seguinte modo:

Inseriu-se a sonda de oxigênio no béquer que estava em cima de um agitador magnético contendo um peixe magnético e água destilada.

Borbulhou-se nitrogênio na água até que o líquido ficasse isento de oxigênio e a sonda marcar a concentração de oxigênio igual a zero ($C_p=0,00 \text{ mg.L}^{-1}$) e esperou-se estabilizar.

Em seguida foi retirada a sonda deste meio e, instantaneamente, foi inserido em outro béquer que estava com água destilada saturada com oxigênio.

Acompanhou-se o desenvolvimento da concentração de oxigênio utilizando-se um cronômetro, onde foi anotado o valor da concentração do oxigênio, em mg.L^{-1} , de 15 em 15s até a saturação da concentração de oxigênio dissolvido indicado pela sonda (C_p).

Notou-se um crescimento do final da concentração de oxigênio ao longo do tempo até atingir um valor máximo, correspondente à saturação do meio líquido com oxigênio.

A constante da dinâmica da sonda (k_p) foi avaliada antes do início dos ensaios. Para determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás/líquido (lado líquido), k_{La} , na coluna de borbulhamento, um modelo foi construído considerando o volume da fase líquida como sendo homogêneo com realização de um equilíbrio termodinâmico na interface Gás/Líquido.

A expressão teórica da concentração em função do tempo é dada pela Equação (37)

$$\frac{C_p(t)}{C_{O_2}^*} = 1 - \frac{[(k_p \exp \cdot (k_L a \cdot t) - (k_L a \cdot \exp \cdot (k_p t))]}{(k_p - k_L a)} \quad (37)$$

Na condição inicial:

$C_p=0$ e $t=0$

Chegando-se a equação:

$$(-Ln \cdot (1 - \frac{C_p}{C_{O_2}^*})) = k_p \cdot t \quad (38)$$

Com os dados experimentais, mostrados nas Tabelas 25 a 27, construiu-se o gráfico de $(-Ln \cdot (1 - \frac{C_p}{C_{O_2}^*}))$ em função do tempo (s), apresentados nas Figuras 36 a 38, onde o coeficiente angular é o k_p , em s^{-1} .

O experimento foi repetido três vezes e o k_p utilizado na determinação do $k_L a$ foi a média desses três experimentos.

O inverso do k_p é o tempo de resposta da sonda, medido em s.

Tabela 25 – Determinação de $(-Ln \cdot (1 - \frac{C_p}{C_{O_2}^*}))$ em função do tempo (s) onde o coeficiente angular é o k_p (Experimento 1).

Tempo (min)	Cp OD (mg.L ⁻¹)	(-)Ln(1-(Cp/Co ₂ *))
0,0	0	0,00
0,25	5,19	-0,60
0,50	8,08	-1,20
0,75	8,99	-1,50
1,00	9,68	-1,82
1,25	10,25	-2,18
1,50	10,54	-2,43
1,75	10,88	-2,83
2,00	10,96	-2,96
2,25	11,04	-3,10
2,50	11,19	-3,44
2,75	11,33	-3,92
3,00	11,39	-4,22
3,25	11,42	-4,41
3,50	11,44	-4,57
3,75	11,47	-4,86
4,00	11,49	-5,11

4,25	11,52	-5,67
4,50	11,53	-5,95
4,75	11,54	-6,36
5,00	11,55	-7,05
5,25	11,56	
5,25	11,56	

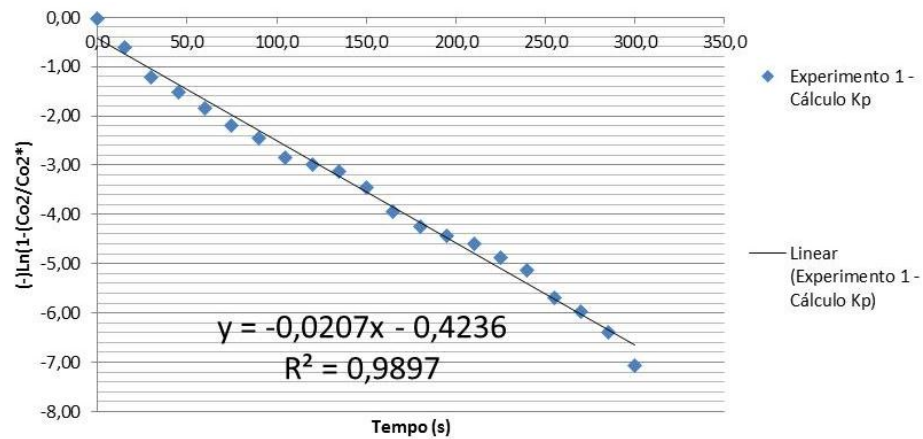


Figura 36 – $(-Ln \cdot (1 - \frac{C_p}{C_{O_2}}))$ em função do tempo (s) onde o coeficiente angular é o k_p (Experimento 1).

Tabela 26 – Determinação de $(-Ln \cdot (1 - \frac{C_p}{C_{O_2}}))$ em função do tempo (s) onde o coeficiente angular é o k_p (Experimento 2).

Tempo (min)	Cp OD (mg.L ⁻¹)	(-)Ln(1-p/Co ₂ *)
0,0	0,00	0,00
0,25	4,55	-0,50
0,50	7,32	-1,00
0,75	8,71	-1,40
1,00	9,43	-1,69
1,25	9,94	-1,96
1,50	10,35	-2,25
1,75	10,51	-2,39
2,00	10,83	-2,75
2,25	11,06	-3,12
2,50	11,10	-3,20
2,75	11,23	-3,53
3,00	11,35	-3,96
3,25	11,40	-4,22
3,50	11,42	-4,35

3,75	11,48	-4,86
4,00	11,51	-5,26
4,25	11,52	-5,44
4,50	11,54	-5,95
4,75	11,55	-6,36
5,00	11,56	-7,05
5,25	11,56	
5,50	11,56	

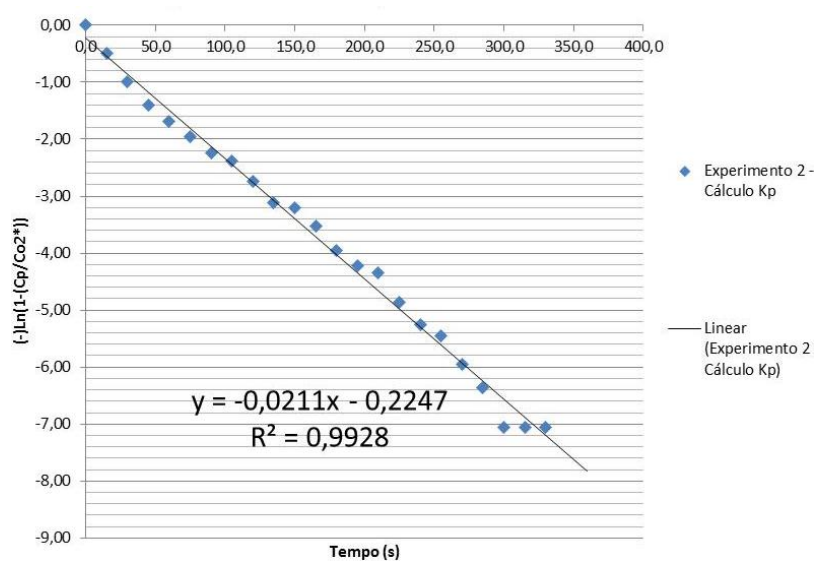


Figura 37 – $(-Ln \cdot (1 - \frac{C_p}{C_{O_2}}))$ em função do tempo (s) onde o coeficiente angular é o k_p (Experimento 2).

Tabela 27 – Determinação de $(-Ln \cdot (1 - \frac{C_p}{C_{O_2}}))$ em função do tempo (s) onde o coeficiente angular é o k_p (Experimento 3).

Tempo (min)	Cp OD (mg.L ⁻¹)	(-)Ln(1-(Cp/Co ₂ *))
0,0	0	0,00
0,25	4,77	-0,57
0,50	6,86	-0,97
0,75	7,54	-1,15
1,00	8,48	-1,46
1,25	8,77	-1,59
1,50	9,19	-1,79
1,75	9,46	-1,95
2,00	9,73	-2,14
2,25	9,93	-2,31
2,50	10,07	-2,44

2,75	10,26	-2,66
3,00	10,37	-2,82
3,25	10,47	-2,98
3,50	10,61	-3,27
3,75	10,68	-3,45
4,00	10,78	-3,79
4,25	10,97	-5,21
4,50	10,99	-5,62
4,75	11,01	-6,31
5,00	11,01	-6,31
5,25	11,02	-7,01
5,50	11,03	
5,75	11,03	
6,0	11,05	
6,25	11,05	

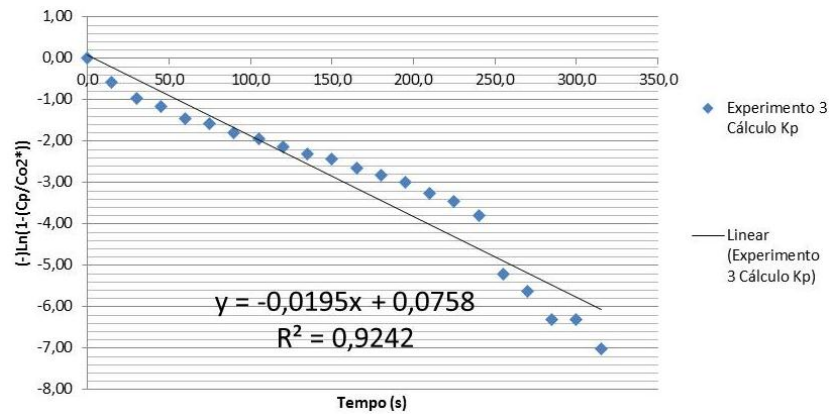


Figura 38 – $(-Ln(1 - \frac{C_p}{C_{O_2^*}}))$ em função do tempo (s) onde o coeficiente angular é o k_p (experimento 3)

Dessa forma a determinação do k_p :

$$k_p = 0,021 + 0,021 + 0,019$$

$$k_p = 0,0207$$

A média dos três experimentos foi de 0,020 (s⁻¹) e o tempo de resposta da sonda foi de 50 s.

3. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO (ξ):

Foram utilizados anéis de Raschig ($D_e=2,0$ cm, $D_i = 1,6$ cm, $H=1,2$ cm, $L/D = 0,75$)

A porosidade do leito, ξ , representa a fração do leito não ocupada por partículas (Equação 39).

$$\xi = V_L / V_R \quad (39)$$

O valor da porosidade do leito pode ser no máximo 1,0.

A medida que o diâmetro aumenta a porosidade aumenta.

Para se determinar o percentual de remoção do CO₂ tanto para a coluna de borbulhamento quanto para a coluna recheada o cromatógrafo GC foi adicionado ao processo após o reator G/L definindo a concentração de CO₂ removido do biogás.

Cálculo da Determinação da porosidade do Leito (ξ):

Volume Reator (m³):

$$D_{\text{água}} = 996,517 \text{ kg/m}^3$$

$$m_{\text{água}} = m_{\text{reator cheio água}} - m_{\text{reator vazio}} = (6,58 - 2,15) \text{ kg} = 4,43 \text{ kg}$$

$$\text{Volume Reator (VR)} = \frac{4,43}{996,517} = 0,0044 \text{ m}^3$$

$$\frac{3,76}{996,517}$$

$$\text{Volume Reator (VR)} = 0,0044 \text{ m}^3$$

Volume Líquido (m³):

$$m_{\text{reator cheio recheio}} = 2,78 \text{ kg}$$

$$m_{\text{reator cheio recheio}} + m_{\text{líquido}} = 6,54 \text{ kg} \rightarrow m_{\text{líquido}} = 3,76 \text{ kg}$$

$$\text{Volume líquido (m}^3\text{)} = m_{\text{líquido}} / D_{\text{água}} = \frac{3,76}{996,517} = 0,0038 \text{ m}^3$$

$$\text{Volume líquido (m}^3\text{)} = 0,0038 \text{ m}^3$$

$$\text{Porosidade do leito (ξ):} = 0,8636$$

A porosidade desse leito é considerado alta. A perda de carga no distribuidor de gás se torna preponderante ao leito do recheio.

4. CROMATOGRAMA TÍPICO DE DETECÇÃO DO CO₂ COM O SEU TEMPO DE RETENÇÃO

QUALIFICAÇÃO CO₂ (PADRÃO DE CO₂ COM 40 % DE PUREZA)

Tabela 28 – Repetição CO₂

REPETIÇÃO CO ₂	
AMOSTRA	ÁREA
A1	4057
A2	4446
A3	4693
MÉDIA	4399
DESV.PAD	242,1
ERRO % MÉDIA	5,5
ERRO DA MEDIDA (% V/V)	5,5

Tabela 29 –Linearidade

LINEARIDADE	
CONCENTRAÇÃO (%V/V)	ÁREA
12	1276
20	2180
24	2659
27	2917
34	3687
35	3864

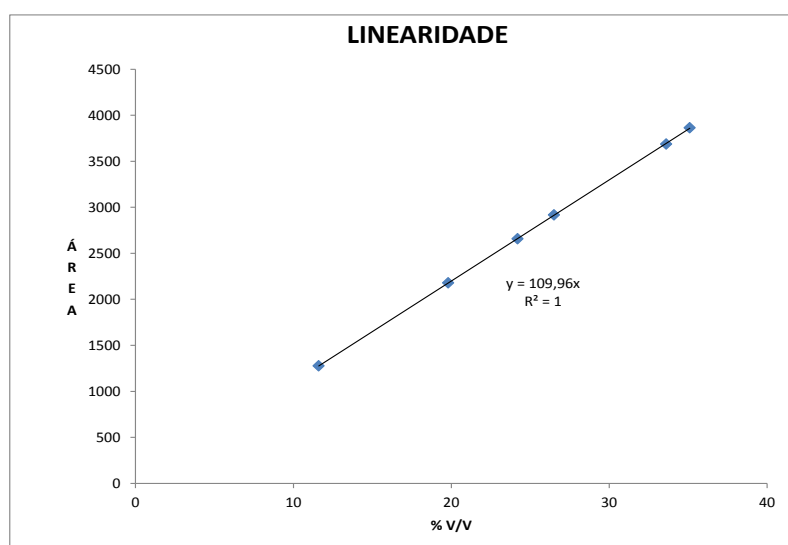


Figura 39 –Área versus % (v/v)

ANEXO

1. Propriedades físico-químicas dos materiais utilizados durante os experimentos.

Tabela 30 - Propriedades físico-químicas da fases gasosa e líquida

Temperatura	Pressão	Densidade da água	Densidade do mercúrio	Densidade do ar
27°C = 300K	1 bar = $1,0 \times 10^5$ Pa (N.m ⁻²) = 100 kPa = 0,10 MPa	996,513 kg/m ³	13528,71 kg.m ⁻³	1.22 kg.m ⁻³

Fonte: PERRY, 2008.

Tabela 31 - Condições de operação praticadas

Vazão volumétrica de ar	Velocidade do gás	Altura inicial do líquido (Coluna Borbulhamento)	Altura inicial do líquido (Coluna Recheada)	Temperatura
De $6,944 \times 10^{-6}$ m ³ .s ⁻¹ a $2,083 \times 10^{-5}$ m ³ .s ⁻¹	0,0007 m.s ⁻¹ a 0,0022 m.s ⁻¹	0,33 m	0,37 m	301K (28°C)

Na tabela abaixo são apresentadas as propriedades das fases líquida e gasosa, empregadas no cálculo do ϵ_G e do k_{LA} .

Tabela 32 - Propriedades das fases líquida e gasosa, empregadas no cálculo do ϵ_G e do k_{LA} .

D_{OD,H_2O}	$1,97 \cdot 10^{-9}$ m ² .s ⁻¹
ρ_L	996,62 kg.m ⁻³
μ_L	0,00098 Pa.s
σ	0,07197 N.m
v_L	$9,83 \cdot 10^{-7}$ m ² .s
ρ_G	1,1861 kg.m ⁻³
μ_G	196400 Pa.s
v_G	$1,66 \cdot 10^{-5}$ m ² .s

Fonte: Vuitik (2013)

Tabela 33 – Valor do Coeficiente de Difusividade (líquido) empregadas no cálculo do (K_{LA}) CO₂ a temperatura ambiente e pressão atmosférica.

D_{O_2, H_2O} (cm ² .s ⁻¹)	$2,10 \times 10^{-5}$
D_{CO_2, H_2O} (cm ² .s ⁻¹)	$1,92 \times 10^{-5}$

Fonte: Denny (1993)

TRABALHOS PUBLICADOS

COBEQ – XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, FÁBRICA DE NEGÓCIOS – FORTALEZA/CE, 25 A 29 DE SETEMBRO DE 2016.

ESTUDO HIDRODINÂMICO E TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS-LÍQUIDO EM COLUNA DE BORBULHAMENTO E COLUNA RECHEADA: APLICAÇÃO PARA REMOÇÃO DE CO₂ DO BIOGÁS COM SOLUÇÕES ALCALINAS,

V. MELO¹, A.F.M.S. SANTOS², M. BENACHOUR¹, V.F. LIMA¹, M.A. MOTTA SOBRINHO¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Engenharia de Alimentos
E-mail para contato: virginiamariasmelo@gmail.com

RESUMO – *Este trabalho está focado no estudo hidrodinâmico e de transferência de massa em uma coluna de borbulhamento, em escala laboratorial, com a fase líquida (água) fechada e a fase gasosa (ar) aberta e ascendente. Numa primeira etapa, foram avaliados os efeitos do difusor poroso e da velocidade superficial do gás sobre a perda de carga (ΔP), a natureza do regime de escoamento, a retenção gasosa (\mathcal{E}_G) e o coeficiente volumétrico de transferência de massa, lado líquido ($k_L a$). A natureza do regime de escoamento foi identificada mediante o uso de uma câmera fotográfica e uma câmera. A retenção gasosa foi estimada com a medição da altura da dispersão gás-líquido e de líquido puro. O $k_L a$ foi determinado empregando a técnica de oxigenação dinâmica, com uma sonda de tempo de resposta de 5s. As velocidades de ar utilizadas foram $0,0007 \text{ m/s}$ e $0,0022 \text{ m/s}$ (30°C e $1,0 \text{ atm}$). Para alimentação de gás, foi utilizado um difusor poroso cilíndrico. Numa segunda etapa, foram adicionados a coluna de borbulhamento recheios cilíndricos do tipo eletroduto PVC flexível corrugado amarelo visando avaliar os seus efeitos sobre a hidrodinâmica e a transferência de massa em condições operacionais idênticas. Após a realização dos estudos, foi evidenciado que a velocidade de ar de $0,0022 \text{ m/s}$ e com a coluna completamente recheada, foram obtidos os maiores fluxos de transferência de massa gás/líquido. Procurou-se com esse estudo identificar as melhores condições operacionais do contactor a aplicar para a remoção de CO₂ do biogás usando água pura (destilada) e soluções alcalinas de NaOH.*

1. INTRODUÇÃO

Estuda-se a remoção de CO₂ do biogás com intuito de melhorar o poder calorífico da corrente gasosa, aumentando, assim, a eficiência na produção de calor e de eletricidade. Procurou-se, também, a redução de seu teor na composição do biogás, pois, ele é, também, um dos gases causadores de efeito estufa e um composto perigoso para o meio ambiente. É considerado altamente indesejável em sistemas de combustão, devido à sua conversão altamente corrosiva.

Há uma variedade de processos para a remoção do CO₂ e demais contaminantes do biogás. Vários mecanismos básicos estão envolvidos para alcançar a separação dos componentes deste gás. Estes podem incluir a absorção física ou química, adsorção sobre uma superfície sólida, separação por membrana, separação criogênica ou conversão química.

Nos processos de remoção via absorção faz-se uso de reatores gás/líquido, sem ou com reação química, envolve dois possíveis forma de contacto: co-corrente (ascendente ou descendente) e contra-corrente. A forma de contato é um fator importante que interferirá no processo proposto. Sua influencia interferirão na magnitude e distribuição dos tempos de residência das fases, nos requisitos de energia requeridos, na escala da operação e na eficiência da transferência de massa gás/líquido (VILLERMAUX, 1993).

O desempenho desse tipo de reator depende de estudos prévios detalhados sobre o comportamento

hidrodinâmico e da transferência de massa entre as fases gás/líquido. Com a transferência de massa entre uma fase gasosa e uma fase líquida, em colunas de borbulhamento, procurou-se a transferir componentes indesejáveis, da fase gás para a fase líquida (absorção). Em outras situações, o contato gás-líquido tem por objetivo o transporte de reagentes (gasosos) para a fase (líquida) em que se pretende promover uma determinada reação. O estudo de uma unidade de borbulhamento ou de coluna recheada necessita do conhecimento dos coeficientes volumétricos de transferência de massa ($k_L a$) e da área interfacial de transferência (a). As propriedades físico-químicas do gás e do líquido, o tipo de difusor, o tipo de recheio e as vazões aplicadas são fatores determinantes que afetam o desempenho do reator.

Na coluna recheada, o gás é disperso na fase líquida, por intermédio de recheios, que são largamente empregados, devido a sua baixa queda de pressão por unidade de separação, promovendo o aumento da área interfacial gás/líquido de transferência. A entrada do gás também pode ser feita por baixo da coluna (escoamento ascendente) (Rejl *et al.*, 2015).

Um outro método para sequestro de CO_2 utilizando uma solução química adequada (uma base) foi considerado para o estudo da purificação (Tippayawong e Thanompongchart, 2010).

O presente trabalho objetivou o estudo do comportamento hidrodinâmico e da transferência de massa Gás/Líquido em coluna de borbulhamento em escala laboratorial, avaliando-se os efeitos da velocidade superficial do gás e da influência e interação de recheios com a fase gasosa aberta e ascendente e uma fase líquida fechada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O aparato experimental utilizado na realização dos ensaios foi constituído de uma coluna cilíndrica de acrílico de 0,11m de diâmetro interno (D_i) e de 0,43m de altura (H). A coluna foi alimentada com ar atmosférico fornecido por um compressor de pressão nominal 120 psi e 2 HP (21°C e 1,0 atm) de potência. A vazão de ar (fase gasosa) foi medida por meio de um rotâmetro, previamente calibrado, com escala variando, respectivamente, de 0 a 350L/h. Um difusor poroso de material sintético, de forma cilíndrica com 0,14m de diâmetro interno (D_i) e de 0,25m de altura (H), foi instalado na base da coluna de borbulhamento. A 0,05 m da base da coluna havia um distribuidor de placa perfurada de acrílico de 0,004 m de espessura, 0,11m de diâmetro e contendo 115 furos distribuídos por toda a placa. Foram utilizados 0,300 kg de recheios cilíndricos do tipo eletroduto PVC flexível corrugado amarelo de 0,016m de diâmetro interno (D_i) e 0,012m de altura (H). O sistema gás/líquido estudado foi ar/água destilada e as condições operacionais foram: vazão volumétrica do ar de $6,94 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ e $2,08 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (30°C e 1,0 atm), que corresponde a uma velocidade superficial do gás (U_G) de 0,0007 m/s e 0,0022 m/s; altura inicial do líquido para a coluna de borbulhamento foi mantida em 0,33m. Para a coluna de recheio a altura inicial do líquido foi de 0,37m; a pressão da coluna de borbulhamento e da coluna recheada foi igual a pressão atmosférica; a temperatura do líquido considerada igual a temperatura ambiente (30°C). A Figura 1 apresenta sucintamente o aparato experimental usado com a coluna de borbulhamento sem e com recheios.

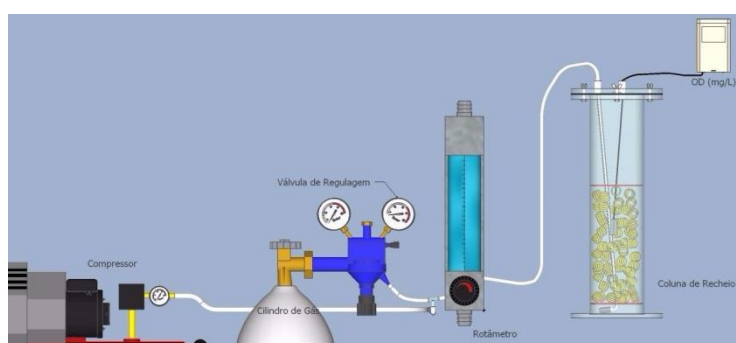


Figura 1: Descrição esquemática da montagem experimental da coluna borbulhamento/recheada.

A identificação dinâmica dos regimes de borbulhamento foi realizada respectivamente com uma máquina fotográfica e filmadora Sony Cyber Shot, modelo DSC W570D.

As medições da pressão (P) foram realizadas por meio de um manômetro do tipo tubo em “U”. A perda de carga ΔP foi calculada através da Equação 1.

$$\text{Potência Dissipada } P_d \text{ (W)} = \Delta P \text{ (Pa)} * Q_{ar} \text{ (m}^3/\text{s)} = \rho_{Hg} g \times \Delta H \text{ (m)} * Q_{ar} \text{ (m}^3/\text{s)} \quad (1)$$

sendo: ΔP = perda de carga, em Pa, Q_{ar} = vazão de ar, em m^3/s , e ρ_{Hg} = massa específica do mercúrio, kg/m^3 . Dessa forma, durante cada experimento realizado, determinou-se a variação da altura no tubo em U (ΔH), expressada em metros.

A retenção gasosa \mathcal{E}_G foi avaliada na coluna de borbulhamento através da Equação 2.

$$\mathcal{E}_G = \frac{H_F - H_I}{H_F} \quad (2)$$

Sendo: H_I = altura do líquido em repouso e H_F = altura da dispersão gás/líquido.

A determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás/líquido, $k_L a$, é feita pelo método de oxigenação dinâmica. A concentração do oxigênio dissolvido na água destilada foi monitorada por meio de sonda de oxigênio tipo ATC (Waterproof PCD 650, OAKTON), que foi inserida no reator. As leituras das concentrações de oxigênio foram anotadas de 10 em 10 minuto até o tempo de saturação do oxigênio no líquido que, posteriormente, foram utilizados estes dados para a avaliação do $k_L a$.

A dinâmica da sonda foi determinada usando dois béqueres contendo água destilada, um béquer completamente desoxigenado após borbulhamento com gás nitrogênio e o outro saturado com oxigênio de ar. A constante da dinâmica da sonda (k_p) foi avaliada antes do início dos ensaios. O valor médio de k_p foi de $0,20 \text{ s}^{-1}$ que corresponde a um tempo médio de resposta da sonda de 5s. Para determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás/líquido (lado líquido), $k_L a$, na coluna de borbulhamento, um modelo foi construído considerando o volume da fase líquida como sendo homogêneo com realização de um equilíbrio termodinâmico na interface gás/líquido. O balanço do oxigênio ao nível da sonda e na fase líquida (bulk) é dado pelo sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem apresentadas nas Equações 3 e 4.

$$dC_p/dt = k_p(C_{O_2}^* - C_p) \quad (3)$$

$$V_L dC_{O_2}/dt = k_L S(C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (4)$$

ou

$$dC_{O_2}/dt = k_L a(C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (5)$$

Sendo: t : tempo de análise dinâmica; C_{O_2} : concentração oxigênio dissolvido no líquido, $C_{O_2}^*$: concentração oxigênio dissolvido no líquido na saturação; C_p : concentração oxigênio indicada pela sonda de oxigênio; S : superfície de contato Gás/Líquido; V_L : Volume de líquido e a : área interfacial de contato Gás/Líquido por unidade de volume de líquido.

Considerando as condições de contorno $C_{O_2} = C_p = 0$ a $t=0$, o sistema de Equações 3 e 5 possui uma solução analítica e a expressão teórica da concentração em função do tempo é dado por:

$$C_p(t)/C_{O_2}^* = [1 - (k_p \exp(k_L a t) - k_L a \exp(-k_p t)) / (k_p - k_L a)] \quad (6)$$

O coeficiente volumétrico de transferência, $k_L a$, é obtido por otimização a um parâmetro. A identificação das curvas experimentais $C_p(t)$ com a equação (6) permite obter $k_L a$ minimizando a função erro relativo, segundo Equação 7.

$$F = 2 * \sum [C_{p,e}(t) - C_{p,t}(t)] / [C_{p,e}(t) + C_{p,t}(t)] \quad (7)$$

A função erro relativo construída sobre a média dos pontos experimentais. Acordo entre os valores experimentais $C_{p,e}(t)$ e teóricos $C_{p,t}(t)$ foi satisfatório.

A determinação da concentração percentual de remoção de CO₂ da corrente gasosa pela água destilada e pela solução de NaOH 0,50 M foi feita mediante uso de cromatógrafos GC de condutividade térmica: Cromatógrafo Thermo Scientific.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Hidrodinâmica da Coluna de borbulhamento

Os resultados obtidos para a coluna de borbulhamento encontram-se na Figura 2 abaixo que mostra o tipo de fluxo de gás obtido em função da velocidade do gás obtendo-se um regime de escoamento correspondente, podendo ser: *homogêneo*, quando caracterizado pela presença de pequenas bolhas de diâmetros próximos; *heterogêneo*, quando é detectado a presença de coalescência; e *pulsante*, quando a velocidade do gás forma bolhas grandes, provocando “golpe de aríete” no líquido.

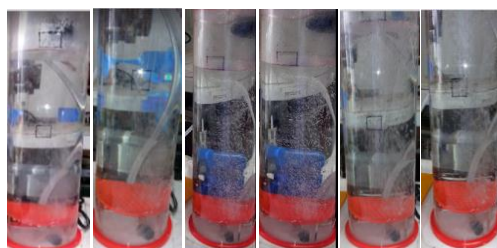


Figura 2: Fotografias registrando o regime de escoamento da coluna de borbulhamento com U_G

Analisando a Figura acima, pode-se concluir: aumentando-se a velocidade do gás (U_G), o regime de escoamento tende a passar de homogêneo para heterogêneo.

3.2 Potência Dissipada na Coluna (W)

A energia dissipada aumenta com aumento da velocidade do gás e com a presença de recheios, conforme observado na Figura 3.

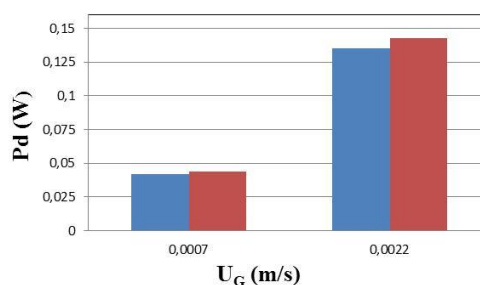


Figura 3: Potência dissipada (W) em função de U_G para a coluna de borbulhamento (CB-azul) e para a coluna recheada (CR-vermelha), sendo $U_{G1}=0,0007$ m/s e $U_{G2}=0,0022$ m/s.

O aumento da energia dissipada na coluna com aumento da velocidade do gás e a presença de recheios era esperado, pois tanto o aumento de U_G , quanto a presença de recheios tende a aumentar a perda de carga no reator, devido aos efeitos de atrito entre fases nos sistemas polifásicos G/L e G/L/S.

3.3 Retenção Gasosa (ϵ_G)

A retenção gasosa está intimamente ligada às condições operacionais, às propriedades físico-químicas do gás e do líquido, às dimensões da coluna, ao diâmetro médio das bolhas e também a vazão gasosa como pode ser observado no gráfico abaixo.

Assim, quanto maior a vazão do gás, maior a retenção gasosa, pois aumentando-se a velocidade do gás na coluna de borbulhamento, uma maior quantidade de gás se faz presente na mistura bifásica gás/líquido (Figura 4).

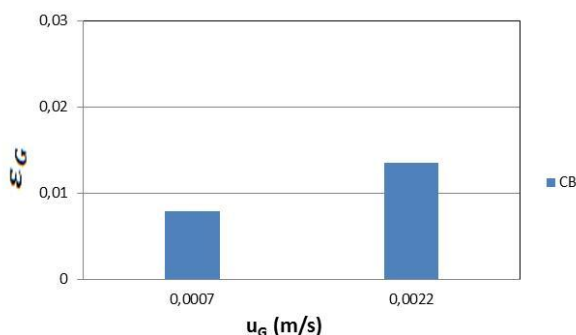


Figura 4: A retenção gasosa (ϵ_G) em função de U_G , sendo $U_{G1}=0,0007$ m/s e $U_{G2}=0,0022$ m/s.

3.4 Coeficiente Volumétrico de transferência de Massa (k_La) Gás/Líquido

A análise dos dados permitam concluir que o valor de k_La assume um valor maior quando se faz aumentar a velocidade de gás e acrescentando-se o recheio a coluna de borbulhamento (Figura 5). Observa-se, também, que os valores obtidos para o coeficiente volumétrico de transferência de massa gás/líquido (k_La) apresentam comportamento similares a da retenção gasosa para a coluna de borbulhamento (Figura 4). Tal comportamento de k_La era esperado também, pois a o aumento da velocidade de gás tende a aumentar a quantidade de bolhas de gás presente no líquido e a presença de recheios tende a aumentar a área interfacial "a" Gás/Líquido e consequentemente o aumento do k_La nas duas condições operacionais.

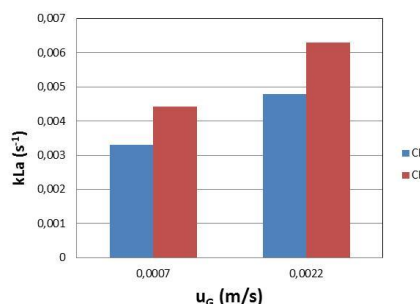


Figura 5: Coeficiente volumétrico transferência massa gás/líquido (k_La) em função de U_G para a coluna de borbulhamento (CB-azul) e coluna recheada (CR-vermelho).

3.5 Remoção de CO_2

Visando a remoção de CO_2 de biogás, água pura e soluções de NaOH (0,5 M) foram usadas para absorver, respectivamente, por absorção física, com água pura, e absorção com reação química com o soluto presente na fase gasosa (CO_2) reagindo com a solução de NaOH 0,5 M. Os ensaios foram realizados tanto na coluna de borbulhamento que a coluna recheada, objetivando-se comparar as capacidades de sequestro de CO_2 pelos dois tipos de reator. Os resultados estão apresentados nas Figuras 6,7 e 8.

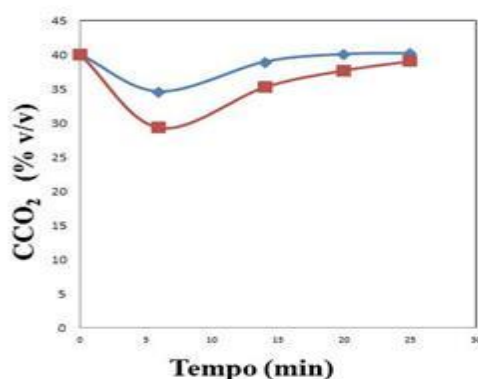


Figura 6: Evolução da concentração de CO_2 em função do tempo em água pura em coluna de borbulhamento (CB-vermelha) e coluna de recheada (CR-azul), sendo $U_G=0,0022$ m/s.

Evidencia-se na Figura 6 que a saturação de CO_2 em água se faz mais rapidamente na coluna recheada que na coluna de borbulhamento. Isto ocorre visto que a transferência de massa (k_{La}) é mais eficiente em coluna recheada que a coluna de borbulhamento, para a mesma velocidade de gás, conforme os resultados obtidos anteriormente (Figura 5).

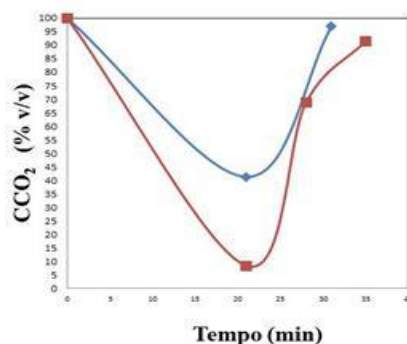


Figura 7: Evolução da concentração de CO_2 em função do tempo em soluções alcalinas em coluna de borbulhamento (CB-vermelha) e coluna de recheada (CR-azul), sendo $U_G=0,0022$ m/s.

Analisando a Figura 7, constata-se que em soluções alcalinas (NaOH 0,5 M) o perfil da concentração de CO_2 em função do tempo é semelhante ao obtido em água pura, conforme os dois tipos de reatores usados. A explicação é a mesma, pois os maiores k_{La} são obtidas em coluna recheada acelerando a transferência de CO_2 para a fase alcalina consumindo rapidamente toda a quantidade de NaOH e alcançando deste modo a saturação na água mais rapidamente em comparação a coluna de borbulhamento onde o k_{La} é menor em condições operacionais idênticas.

4. CONCLUSÕES

O estudo do efeito da velocidade de gás e da presença dos recheios sobre o comportamento hidrodinâmico e a transferência de massa em coluna de borbulhamento permitiu concluir que: a medida que se aumenta a velocidade de gás em coluna de borbulhamento tende a passar do regime de escoamento homogêneo a heterogêneo e aumenta a retenção gasosa e o k_{La} . A presença de recheios na coluna de borbulhamento (coluna recheada) favorece o aumento do k_{La} . O mesmo comportamento do k_{La} é observado com aumento da velocidade do gás na coluna recheada. A saturação de CO_2 na água pura e nas soluções alcalinas de NaOH tende ser mais rápida em coluna recheada que em coluna de borbulhamento.

5. REFERÊNCIAS

REJL, F.J., VALENZ, L., HAIDL, J., KORDAČ, M., MOUCHA, T. On the modeling of gas-phase mass-transfer in metal sheet structured packings. Chem. Eng. Res. Des., v.93, p. 194-202, 2015.

TIPPAYAWONG, N., P. THANOMPONGCHART, P., Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. *Energy*, v. 35, p. 4531-4535, 2010.

VILLERMAUX, J. *Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs*, 2^o Edição, Tec & Doc – Lavoisier, 1993.

RIO OIL & GAS 2016 EXPO AND CONFERENCE, RIO CENTRO, RIO DE JANEIRO/RJ, 24 A 27 DE OUTUBRO DE 2016.

PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS COM SOLUÇÕES ALCALINAS: OTIMIZAÇÃO ATRAVÉS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA

V. MELO¹, A.F.M.S. SANTOS², M. BENACHOUR³, M.A. MOTTA SOBRINHO⁴

Engenheiro Químico – UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

2 DOUTOR, Engenheiro Químico – UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

3 DOUTOR, Engenheiro Químico – UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

4 DOUTOR, Engenheiro Químico – UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Resumo

O presente trabalho de pesquisa envolve o estudo hidrodinâmico e de transferência de massa em dois contactores gás-líquido, escala laboratorial, constituídos de uma coluna de borbulhamento e de uma coluna recheada, com a fase líquida fechada e fase gasosa (ar) aberta ascendente visando à remoção de CO₂ do biogás com uso de soluções alcalinas de hidróxido de sódio (NaOH). Utilizou-se uma coluna de borbulhamento, de acrílico, operando à temperatura ambiente (25°C) e à pressão atmosférica e na coluna recheada foram adicionados a coluna de borbulhamento recheios cilíndricos do tipo eletroduto PVC flexível corrugado amarelo com diâmetro interno de 1,6 cm, diâmetro externo de 2,0 cm e altura de 1,2 cm visando avaliar os seus efeitos sobre a hidrodinâmica e a transferência de massa em condições operacionais idênticas. As colunas recheadas, caracterizadas por recheios inertes com altas áreas interfaciais gás/líquido (a) usadas principalmente para reações químicas rápidas de um soluto gasoso (A) transferindo para a fase líquida, onde reage com o composto (B) dissolvido. Numa primeira etapa, foram avaliados os efeitos da velocidade superficial do gás sobre a perda de carga (ΔP), a retenção gasosa (ϵ_G) e o coeficiente volumétrico de transferência de massa, lado líquido (k_{La}). A natureza do regime de escoamento identificados mediante o uso de uma câmera fotográfica SONY, modelo DSC-W5700. A retenção gasosa foi estimada com a medição da altura dispersão gás-líquido e de líquido puro. O k_{La} foi determinado empregando a técnica de oxigenação dinâmica, com uma sonda tipo WD-35640-50 para OD com 3 m de cabo - OAKTON, de tempo de resposta de 5s. As velocidades de ar utilizadas foram 0,0007 x m/s e 0,0022 m/s (30°C e 1,0 atm). Para alimentação de gás, foi utilizado um difusor poroso cilíndrico. Remoções de CO₂ gasoso com soluções alcalinas de NaOH foram avaliadas na coluna de borbulhamento e recheada variando-se a velocidade superficial do gás, μ_G . Foi evidenciado que com a velocidade de ar de 0,0022 m/s e com a coluna completamente recheada, foram obtidos os maiores fluxos de transferência de massa gás/líquido. Evidencia-se que a saturação de líquido pelo CO₂ é mais rápida em colunas recheadas do que em colunas de borbulhamento e com o aumento do valor de μ_G , devido aos altos valores de k_{La} correspondente as natureza dos contactores G/L e os valores dos k_{La} respectivos. Procurou-se com esse estudo identificar as melhores condições operacionais do contactor a aplicar para a remoção de CO₂ do biogás usando água pura (destilada) e soluções alcalinas de NaOH.

Abstract

The present work involves the hydrodynamic and mass transfer study in two contactors gas-liquid, laboratory scale, consisting of a bubble column and a packed column with a closed liquid phase and gas phase (air) open ascending order the removal of CO₂ from biogas to use alkaline solutions of sodium hydroxide (NaOH). We used a bubble column, acrylic, operating at room temperature (25°C) and atmospheric pressure and column packed column was added to the fillings bubbling cylindrical conduit type flexible PVC yellow with an internal diameter of 1.6 cm, outer diameter 2.0 cm and height 1.2 cm to evaluate their effect on the hydrodynamics and mass transfer in identical operating conditions. The columns packed, characterized in inert fillings areas with high interfacial gas / liquid (a) mainly used for fast chemical reactions of a gaseous solute (A) transferring to the liquid phase where it reacts with the compound (B) dissolved. In a first step, we assessed the effects of superficial gas velocity on the pressure drop (ΔP), the gas retention (ϵ_G) and the volumetric mass transfer coefficient for liquid side (k_{La}). The nature of the flow regime identified by using a camera Sony DSC-W5700 model. The gas retention was estimated by measuring the height of gas-liquid dispersion and pure liquid. The k_{La} were determined using the dynamic oxygenation technique with WD-35640-50 type probe 3m cable OD

- OAKTON, the response time of 5s. Air velocities used were 0.0007 m/s and 0.0022 m/s (30°C and 1.0 atm). For gas supply, a cylindrical porous diffuser was used. Gaseous CO₂ removal with alkaline solutions NaOH were evaluated in the bubbling column packed and varying the superficial velocity of the gas, u_g . It was shown that with the air speed of 0.0022 m/s and completely filled column, the major mass transfer flows the gas / liquid were obtained. It is evident that saturation of liquid with CO₂ is faster in packed columns than columns bubbling and the increased value u_g , due to the high corresponding $k_L a$ values of the nature of the contactors G/L and the values of $k_L a$ related. We tried with this study to identify the best operating conditions of the contactor to apply for the removal of CO₂ from the biogas using pure water (distilled) and alkalis NaOH.

1. Introdução

Estuda-se a remoção de CO₂ do biogás com intuito de melhorar o poder calorífico da corrente gasosa, aumentando, assim, a eficiência na produção de calor e de eletricidade. Procurou-se, também, a redução de seu teor na composição do biogás, pois, ele é, também, um dos gases causadores de efeito estufa e um composto perigoso para o meio ambiente. É considerado altamente indesejável em sistemas de combustão, devido à sua conversão altamente corrosiva.

Há uma variedade de processos para a remoção do CO₂ e demais contaminantes do biogás. Vários mecanismos básicos estão envolvidos para alcançar a separação dos componentes deste gás. Estes podem incluir a absorção física ou química, adsorção sobre uma superfície sólida, separação por membrana, separação criogênica ou conversão química.

Nos processos de remoção via absorção faz-se uso de reatores gás/líquido, sem ou com reação química, envolve dois possíveis forma de contacto: co-corrente (ascendente ou descendente) e contra-corrente. A forma de contato é um fator importante que interferirá no processo proposto. Sua influencia interferirão na magnitude e distribuição dos tempos de residência das fases, nos requisitos de energia requeridos, na escala da operação e na eficiência da transferência de massa gás/líquido (VILLERMAUX, 1993).

O desempenho desse tipo de reator depende de estudos prévios detalhados sobre o comportamento hidrodinâmico e da transferência de massa entre as fases gás/líquido. Com a transferência de massa entre uma fase gasosa e uma fase líquida, em colunas de borbulhamento, procurou-se a transferir componentes indesejáveis, da fase gás para a fase líquida (absorção). Em outras situações, o contato gás-líquido tem por objetivo o transporte de reagentes (gasosos) para a fase (líquida) em que se pretende promover uma determinada reação. O estudo de uma unidade de borbulhamento ou de coluna recheada necessita do conhecimento dos coeficientes volumétricos de transferência de massa ($k_L a$) e da área interfacial de transferência (a). As propriedades físico-químicas do gás e do líquido, o tipo de difusor, o tipo de recheio e as vazões aplicadas são fatores determinantes que afetam o desempenho do reator. (ISABEL, 1997)

Na coluna recheada, o gás é disperso na fase líquida, por intermédio de recheios, que são largamente empregados, devido a sua baixa queda de pressão por unidade de separação, promovendo o aumento da área interfacial gás/líquido de transferência. A entrada do gás também pode ser feita por baixo da coluna (escoamento ascendente) (REJL *et al.*, 2015).

Um outro método para sequestro de CO₂ utilizando uma solução química adequada (uma base) foi considerado para o estudo da purificação (TIPPAYAWONG E THANOMPONGCHART, 2010).

O presente trabalho objetivou o estudo do comportamento hidrodinâmico e da transferência de massa Gás/Líquido em coluna de borbulhamento em escala laboratorial, avaliando-se os efeitos da velocidade superficial do gás e da influência e interação de recheios com a fase gasosa aberta e ascendente e uma fase líquida fechada.

2. Materiais e Métodos

O aparato experimental utilizado na realização dos ensaios foi constituído de uma coluna cilíndrica de acrílico de 0,11m de diâmetro interno (Di) e de 0,43m de altura (H). A coluna foi alimentada com ar atmosférico fornecido por um compressor de pressão nominal 120 psi e 2 HP (21°C e 1,0 atm) de potência. A vazão de ar (fase gasosa) foi medida por meio de um rotâmetro, previamente calibrado, com escala variando, respectivamente, de 0 a 350L/h. Um difusor poroso de material sintético, de forma cilíndrica com 0,14m de diâmetro interno (Di) e de 0,25m de altura (H), foi instalado na base da coluna de borbulhamento. A 0,05 m da base da coluna havia um distribuidor de placa perfurada de acrílico de 0,004 m de espessura, 0,11m de diâmetro e contendo 115 furos distribuídos por toda a placa. Foram utilizados 0,300 kg de recheios cilíndricos do tipo eletroduto PVC flexível corrugado amarelo de 0,016m de diâmetro interno (Di) e 0,012m de altura (H). O sistema gás/líquido estudado foi ar/água destilada e as condições operacionais foram: vazão volumétrica do ar de $6,94 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ e $2,08 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (30°C e 1,0 atm), que corresponde a uma velocidade superficial do gás (U_G) de 0,0007 m/s e 0,0022 m/s; altura inicial do líquido para a coluna de borbulhamento foi mantida em 0,33m. Para a coluna de recheio a altura inicial do líquido foi de 0,37m; a pressão da coluna de borbulhamento e da coluna recheada foi igual a pressão atmosférica; a temperatura do líquido considerada

igual a temperatura ambiente (30°C). A Figura 1 apresenta sucintamente o aparato experimental usado com a coluna sem e com recheios.



Figura 1: Descrição esquemática da montagem experimental da coluna borbulhamento/recheada.

A identificação dinâmica dos regimes de borbulhamento foi realizada respectivamente com uma máquina fotográfica e filmadora Sony Cyber Shot, modelo DSC W570D.

As medições da pressão (P) foram realizadas por meio de um manômetro do tipo tubo em “U”. A perda de carga ΔP foi calculada através da Equação 1.

$$\text{Potência Dissipada } P_d \text{ (W)} = \Delta P \text{ (Pa)} * Q_{ar} \text{ (m}^3\text{/s)} = \rho_{Hg} g \times \Delta H \text{)} * Q_{ar} \text{ (m}^3\text{/s)} \quad (1)$$

sendo: ΔP = perda de carga, em Pa, Q_{ar} = vazão de ar, em $\text{m}^3\text{/s}$, e ρ_{Hg} = massa específica do mercúrio, kg/m^3 . Dessa forma, durante cada experimento realizado, determinou-se a variação da altura no tubo em U (ΔH), expressada em metros.

A retenção gasosa ε_G foi avaliada na coluna de borbulhamento através da Equação 2.

$$\varepsilon_G = \frac{H_F - H_I}{H_F} \quad (2)$$

Sendo: H_I = altura do líquido em repouso e H_F = altura da dispersão gás/líquido.

A determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás/líquido, $k_L a$, é feita pelo método de oxigenação dinâmica. A concentração do oxigênio dissolvido na água destilada foi monitorada por meio de sonda de oxigênio tipo ATC (Waterproof PCD 650, OAKTON), que foi inserida no reator. As leituras das concentrações de oxigênio foram anotadas de 10 em 10 minuto até o tempo de saturação do oxigênio no líquido que, posteriormente, foram utilizados estes dados para a avaliação do $k_L a$.

A dinâmica da sonda foi determinada usando dois béqueres contendo água destilada, um béquer completamente desoxigenado após borbulhamento com gás nitrogênio e o outro saturado com oxigênio de ar. A constante da dinâmica da sonda (k_p) foi avaliada antes do início dos ensaios. O valor médio de k_p foi de $0,20 \text{ s}^{-1}$ que corresponde a um tempo médio de resposta da sonda de 5s. Para determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás/líquido (lado líquido), $k_L a$, na coluna de borbulhamento, um modelo foi construído considerando o volume da fase líquida como sendo homogêneo com realização de um equilíbrio termodinâmico na interface gás/líquido. O balanço do oxigênio ao nível da sonda e na fase líquida (bulk) é dado pelo sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem apresentadas nas Equações 3 e 4.

$$dC_p/dt = k_p(C_{O_2}^* - C_p) \quad (3)$$

$$V_L dC_{O_2}/dt = k_L S(C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (4)$$

ou

$$dC_{O_2}/dt = k_L a(C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (5)$$

Sendo: t: tempo de análise dinâmica; C_{O_2} : concentração oxigênio dissolvido no líquido, $C_{O_2}^*$: concentração oxigênio dissolvido no líquido na saturação; C_p : concentração oxigênio indicada pela sonda de oxigênio; S: superfície de contato Gás/Líquido; V_L : Volume de líquido e a: área interfacial de contato Gás/Líquido por unidade de volume de líquido.

Considerando as condições de contorno $Co_2=Cp = 0$ a $t=0$, o sistema de Equações 3 e 5 possui uma solução analítica e a expressão teórica da concentração em função do tempo é dado por:

$$Cp(t)/Co_2^* = [1 - (k_p \exp(k_{La} t) - k_{La} \exp(-k_p t)) / (k_p - k_{La})] \quad (6)$$

O coeficiente volumétrico de transferência, k_{La} , é obtido por otimização a um parâmetro. A identificação das curvas experimentais $Cp(t)$ com a equação (6) permite obter k_{La} minimizando a função erro relativo, segundo Equação 7.

$$F = 2 * \sum [Cp,e(t) - Cp,t(t)] / [Cp,e(t) + Cp,t(t)] \quad (7)$$

A função erro relativo construída sobre a média dos pontos experimentais. Acordo entre os valores experimentais $Cp,e(t)$ e teóricos $Cp,t(t)$ foi satisfatório.

A determinação da concentração percentual de remoção de CO_2 da corrente gasosa pela água destilada e pela solução de NaOH 0,50 M foi feita mediante uso de cromatógrafos GC de condutividade térmica: Cromatógrafo Thermo Scientific.

3. Resultados e Discussão

3.1 Hidrodinâmica da Coluna de borbulhamento

Os resultados obtidos para a coluna de borbulhamento encontram-se na Figura 2 abaixo que mostra o tipo de fluxo de gás obtido em função da velocidade do gás obtendo-se um regime de escoamento correspondente, podendo ser: *homogêneo*, quando caracterizado pela presença de pequenas bolhas de diâmetros próximos; *heterogêneo*, quando é detectado a presença de coalescência; e *pulsante*, quando a velocidade do gás forma bolhas grandes, provocando “golpe de aríete” no líquido.

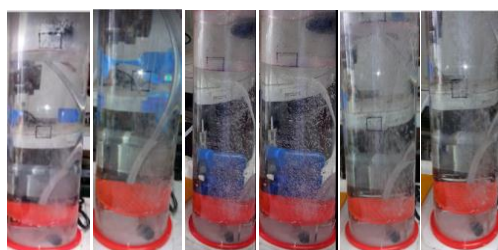


Figura 2: Fotografias registrando o regime de escoamento da coluna de borbulhamento com U_G

Analisando a Figura acima, pode-se concluir: aumentando-se a velocidade do gás (U_G), o regime de escoamento tende a passar de homogêneo para heterogêneo.

3.2 Potência Dissipada na Coluna (W)

A energia dissipada aumenta com aumento da velocidade do gás e com a presença de recheios, conforme observado na Figura 3.

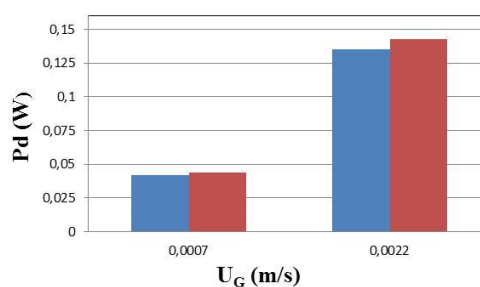


Figura 3: Potência dissipada (W) em função de U_G para a coluna de borbulhamento (CB-azul) e para a coluna recheada (CR-vermelha), sendo $U_{G1}=0,0007$ m/s e $U_{G2}=0,0022$ m/s.

O aumento da energia dissipada na coluna com aumento da velocidade do gás e a presença de recheios era esperado, pois tanto o aumento de U_G , quanto a presença de recheios tende a aumentar a perda de carga no reator, devido aos efeitos de atrito entre fases nos sistemas polifásicos G/L e G/L/S.

3.3 Retenção Gasosa (ϵ_G)

A retenção gasosa está intimamente ligada às condições operacionais, às propriedades físico-químicas do gás e do líquido, às dimensões da coluna, ao diâmetro médio das bolhas e também a vazão gasosa como pode ser observado no gráfico abaixo.

Assim, quanto maior a vazão do gás, maior a retenção gasosa, pois aumentando-se a velocidade do gás na coluna de borbulhamento, uma maior quantidade de gás se faz presente na mistura bifásica gás/líquido (Figura 4).

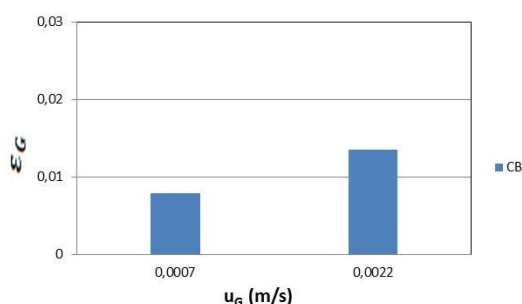


Figura 4: A retenção gasosa (ϵ_G) em função de U_G , sendo $U_{G1}=0,0007$ m/s e $U_{G2}=0,0022$ m/s.

3.4 Coeficiente Volumétrico de transferência de Massa (k_La) Gás/Líquido

A análise dos dados permitam concluir que o valor de k_La assume um valor maior quando se faz aumentar a velocidade de gás e acrescentando-se o recheio a coluna de borbulhamento (Figura 5). Observa-se, também, que os valores obtidos para o coeficiente volumétrico de transferência de massa gás/líquido (k_La) apresentam comportamento similares a da retenção gasosa para a coluna de borbulhamento (Figura 4). Tal comportamento de k_La era esperado também, pois a o aumento da velocidade de gás tende a aumentar a quantidade de bolhas de gás presente no líquido e a presença de recheios tende a aumentar a área interfacial "a" Gás/Líquido e consequentemente o aumento do k_La nas duas condições operacionais.

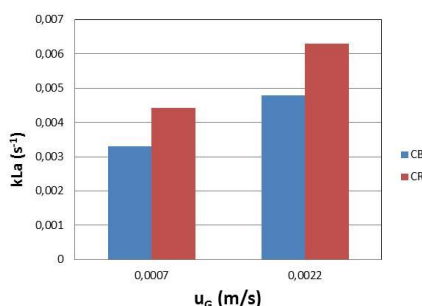


Figura 5: Coeficiente volumétrico transferência massa gás/líquido (k_La) em função de U_G

3.5 Remoção de CO_2

Visando a remoção de CO_2 de biogás, água pura e soluções de NaOH (0,5 M) foram usadas para absorver, respectivamente, por absorção física, com água pura, e absorção com reação química com o soluto presente na fase gasosa (CO_2) reagindo com a solução de NaOH 0,5 M. Os ensaios foram realizados tanto na coluna de borbulhamento que a coluna recheada, objetivando-se comparar as capacidades de sequestro de CO_2 pelos dois tipos de reator. Os resultados estão apresentados nas Figuras 6,7 e 8.

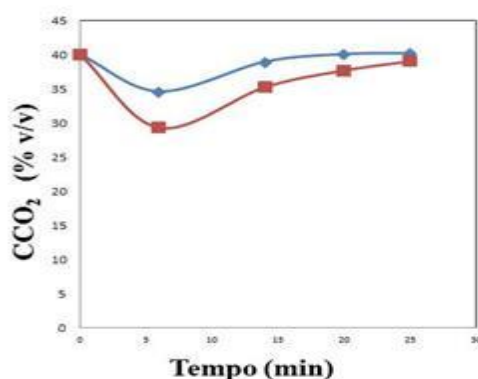


Figura 6: Evolução da concentração de CO_2 em função do tempo em água pura em coluna de borbulhamento (CB-vermelha) e coluna de recheada (CR-azul), sendo $U_G=0,0022$ m/s.

Evidencia-se na Figura 6 que a saturação de CO_2 em água se faz mais rapidamente na coluna recheada que na coluna de borbulhamento. Isto ocorre visto que a transferência de massa (k_{La}) é mais eficiente em coluna recheada que a coluna de borbulhamento, para a mesma velocidade de gás, conforme os resultados obtidos anteriormente (Figura 5).

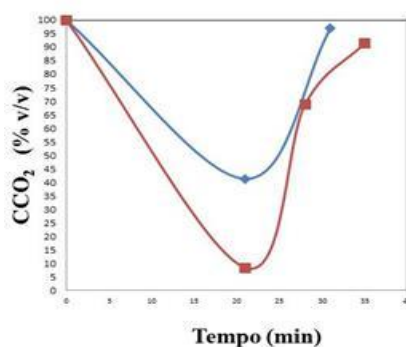


Figura 7: Evolução da concentração de CO_2 em função do tempo em soluções alcalinas em coluna de borbulhamento (CB-vermelha) e coluna de recheada (CR-azul), sendo $U_G=0,0022$ m/s.

Analisando a Figura 7, constata-se que em soluções alcalinas (NaOH 0,5 M) o perfil da concentração de CO_2 em função do tempo é semelhante ao obtido em água pura, conforme os dois tipos de reatores usados. A explicação é a mesma, pois os maiores k_{La} são obtidas em coluna recheada acelerando a transferência de CO_2 para a fase alcalina consumindo rapidamente toda a quantidade de NaOH e alcançando deste modo a saturação na água mais rapidamente em comparação a coluna de borbulhamento onde o k_{La} é menor em condições operacionais idênticas.

4. Conclusões

O estudo do efeito da velocidade de gás e da presença dos recheios sobre o comportamento hidrodinâmico e a transferência de massa em coluna de borbulhamento permitiu concluir que: a medida que se aumenta a velocidade de gás em coluna de borbulhamento tende a passar do regime de escoamento homogêneo a heterogêneo e aumenta a retenção gasosa e o k_{La} . A presença de recheios na coluna de borbulhamento (coluna recheada) favorece o aumento do k_{La} . O mesmo comportamento do k_{La} é observado com aumento da velocidade do gás na coluna recheada. A saturação de CO_2 na água pura e nas soluções alcalinas de NaOH tende ser mais rápida em coluna recheada que em coluna de borbulhamento.

5. Agradecimentos

Ao PRH-28, a ANP e a Petrobrás por todo incentivo e apoio na realização deste trabalho.

6. Referências

REJL, F.J., VALENZ, L., HAIDL, J., KORDAČ, M., MOUCHA, T. On the modeling of gas-phase mass-transfer in metal sheet structured packings. *Chem. Eng. Res. Des.*, v.93, p. 194-202, 2015.

TIPPAYAWONG, N., P. THANOMPONGCHART, P., Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. *Energy*, v. 35, p. 4531-4535, 2010.

VILLERMAUX, J. *Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs*, 2^o Edição, Tec & Doc – Lavoisier, 1993.

MARIA BRÁS PEREIRA, Isabel, Estudo de Transferência de Oxigénio em Colunas de Borbulhamento, Departamento de Engenharia, Faculdade de Engenharia, Universidade de Porto, 1997.