

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE DESENVOLVIMENTO
DE PROCESSOS QUÍMICOS

COALESCÊNCIA DE IMISCÍVEIS
EM FILME DE ÁGUA RESIDUÁRIA

Moacir José Bufo
Engenheiro Químico
Mestre em Engenharia Química

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona
Orientador

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

Campinas – São Paulo
Outubro de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNI-
CAMP

B864c Bufo, Moacir José
Coalescência de imiscíveis em filme de água residuária / Moacir José Bufo.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Águas residuais - Purificação. 2. Águas residuais.
3. Água - Poluição. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Coalescence of immiscible in wastewater film

Palavras-chave em Inglês: Wastewater treatment, Coalescence, Drop size distribution, Immiscible component in water

Área de concentração: Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Luis Tadeu Furlan, Reinaldo Krause Spitzner Júnior,
João Sinezio de Carvalho Campos e Gustavo Paim Valença

Data da defesa: 26/10/2006

Tese de doutorado defendida por Moacir José Bufo e aprovada em 26/10/06 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:



Profª Drª Liliane Maria Ferrareso Lona



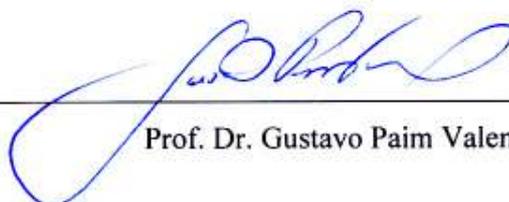
Dr. Luis Tadeu Furlan



Dr. Reinaldo Krause Spitzner Júnior



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Esta exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Liliame Lona', is centered on the page.

Profa. Dra. Liliame Maria Ferrareso Lona
Orientador

AGRADECIMENTO

Agradeço a minha esposa Arlete que de forma incansável vem, já há 43 anos, sendo: a minha orientadora comportamental, confidente, gerente financeiro, psiquiatra e o meu pilar de apoio.

Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona pela sua paciência, dedicação, criatividade e orientação, o que possibilitou a realização deste trabalho.

Agradeço em ordem cronológica o que também representa uma evolução acadêmica:

Prof. Dr. Saul D` Avila foi quem me introduziu na vida acadêmica - 1977

Prof. Dr. Mario Mendes, pelas suas informações sobre o magistério – 1978.

Prof. Dr. João Pereira, por me prestigiar e estimular na atividade de ensinar – 1980.

Prof. Dr. Cerqueira Leite, pois eu consegui passar na sua argüição – 1982.

À empresa Rhodia – Paulínia, uma grande escola profissional. Aposentei em – 1993.

Prof. Dr. José Cláudio, por me estimular a fazer o mestrado - 1998.

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel que aumentou a minha carga de trabalho – 1998.

Prof. Dr. Milton Mori, por não deixar eu esmorecer nos estudos de pós-graduação – 1999.

Moacir José Bufo

Deus marcou o tempo certo para cada coisa.

Ele nos deu o desejo de entender as coisas que já aconteceram e as coisas que vão acontecer, porém não nos deixa compreender completamente o que Ele faz.

Eclesiastes 3:11

RESUMO

Águas residuárias urbanas e industriais, cujo destino final em nível mundial é o rio, sempre apresentam imiscíveis na forma de película e gotas, sejam de óleos comestíveis ou óleos lubrificantes ou solventes petroquímicos. A grande dificuldade em separar estes imiscíveis está no diâmetro de gotas inferior a 40 microns. A melhor tecnologia, hoje, produz água tratada ainda com gotas de 20 microns e com teor de imiscível igual a 10 mg/litro.

O autor do presente trabalho, em 1984, acidentalmente criou um coalescedor a filme, e realizou ensaios numa instalação em escala piloto, para encontrar uma solução para um problema de imiscível em água, de uma indústria petroquímica. Os ensaios qualitativos realizados mostraram que a tecnologia é eficiente para separar imiscíveis em água. Os estudos, naquela época, não tiveram continuidade.

O regime de operação da instalação piloto era contínuo. A aparelhagem da piloto era totalmente em vidro. O controle destes ensaios foi por meio visual que é bastante significativo pelo fato de ser um controle sim-não, isto é, ou tem turbidez ou não tem turbidez. A água residuária entrando no coalescedor era homogênea e na saída do coalescedor havia a formação de duas camadas distintas com uma interface de separação. A camada inferior apresentava uma turvação e a camada superior não apresentava turvação. Este fato mostra de forma inquestionável de que ocorreu um processo de aglutinação de partículas ou coalescência.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é dar continuidade ao trabalho iniciado em 1984, visando desenvolver uma metodologia para explicar o fenômeno da coalescência neste tipo de coalescedor e também desenvolver um modelo para o seu dimensionamento, visto que o fluxograma do processo já está estabelecido.

Este trabalho é assim definido como teórico, uma vez que já existe o trabalho experimental realizado em 1984. A consulta em literatura tem três enfoques: O primeiro é conhecer o fenômeno da coalescência em termos científico. O segundo enfoque foi conhecer o estado da arte da tecnologia de coalescedor. O terceiro foi uma compilação de todos aqueles conhecimentos científicos e tecnológicos julgados pertinentes para a condução deste estudo.

Adotou-se, neste trabalho, o método de dedução indutiva e a antiga técnica da equação da proporcionalidade para propor um mecanismo e uma equação cinética da coalescência em filme de líquido. Também foi usada a equação da continuidade de Navier-Stokes para determinar o perfil de concentração das gotas ao longo do filme, visando gerar um modelo de dimensionamento para o coalescedor proposto.

Foi constatado que o comportamento de imiscível em água é específico para cada espécie química e também depende da intensidade de energia aplicada ao meio. Por este motivo, a consolidação da tecnologia de separação de gotas de imiscível proposta só poderá ser realizada mediante um estudo numa instalação em escala industrial. Qualquer estudo em escala piloto vem somente confirmar o que já foi realizado e no máximo fornecer valores isolados de concentração de gotas de imiscível.

Palavra chave: Coalescedor; Coalescência; Distribuição de gotas; Imiscíveis em água; Dureza de líquido.

ABSTRACT

Urban and industrial wastewaters always have immiscible chemicals. These immiscibles are chemicals such as edible oils, lubricant oil and petrochemical solvents. The final destinations of these wastewaters is the river.

It is very difficult to separate immiscibles with diameter drop less than 40 μm from the wastewater. The best separation technology available today still produces clean water with drops below 20 microns and with immiscible content of 10 mg/l.

In 1984 the author of this work accidentally created one coalescence film equipment. The pilot scale test results were successful in separating immiscibles from wastewater in a petrochemical plant. The glass pilot plant operated continuously. The kind of control plant it is visual to detect the turbidity. The homogenous liquid wastewater is fed to the top of the coalescence equipment. The liquid issue. the bottom of equipment had two phases. The lower phase was turbid and the upper phase was not. Unfortunately the investigation was stopped at the time.

Based on the research developed in 1984, the objective of this work is to study the phenomena of coalescence of the liquid film and to develop a kinetic coalescence model and a design model for a coalescence equipment.

This present work is theoretical based on the experimental date (process flowsheet and design equipment) obtained in 1984. There are three main objectives: the first objective is to understand the coalescence phenomena; the second is to understand the development of coalescer technology; the third is to compile all relevant scientific and technological knowledge for this research.

The investigation used the inductive deduction method and the old proportional equation technique to suggest a mechanism and kinetic equation to describe the film coalescence phenomenon. The Navier-Stokes equation was used to determine the drop concentration profile in the film, in order to produce a way to design the equipment.

One conclusion is that each immiscible chemical behave differently in water. The applied energy also plays a role. Another pilot plant will only confirm what has been done and give isolated immiscible products drop concentration.

Keyword: Wastewater treatment; Coalescence; Drop size distribution; Immiscible component in water.

SUMÁRIO

Introdução	1
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	4
1 - Coalescência	4
2 - Tecnologia da coalescência	10
3 - Evolução da tecnologia de separação de óleo em água	17
Capítulo 2 - Ensaio piloto realizado em 1984	19
1 - Experiência profissional com emulsão	19
2 - Ensaio piloto realizado em 1984	20
3 - Análise do ensaio piloto	21
Capítulo 3 - Comportamento do imiscível em água	23
1 - Diâmetro da gota de difícil separação	23
2 - Formação de gotas	24
3 - Dureza de líquido	25
4 - Distribuição do diâmetro de gotas	27
5 - Modelo de distribuição de frequência	32
6 - Índice de deformação da gota	34
7 - Pressão interna da gota de imiscível	35
8 - Tensão superficial da gota	38
9 - Conclusão	39
Capítulo 4 - Cinética da coalescência	40
1 - Mecanismo da coalescência	40
2 - Proposta de um mecanismo da coalescência	41
3 - Modelo de cinética da coalescência em filme de líquido	43
4 - Refinamento do modelo de cinética proposto	47
Capítulo 5 - Projeto básico do sistema Torre coalescedor	50
1 - Proposta do fluxograma do processo	50
2 - Característica da Torre coalescedor	51
3 - Limitações do processo	52
4 - Proposta do modelo de dimensionamento da Torre coalescedor....	53
5 - Refinamento do modelo da Torre coalescedor	55
Capítulo 6 - Conclusões e Sugestões	58
1 - Conclusões	58
2 - Sugestões	60
Bibliografia	61
Anexos	
Anexo A - Nomenclatura.....	64
Anexo B - Classificação de imiscíveis em água	66
Anexo C - Processos de separação de imiscíveis em água	68

Anexo D - Velocidade de escape da gota de imiscível	69
Anexo E - Velocidade de líquido em tubulação	72
Anexo F - Velocidade de deformação da gota	73
Anexo G - Modelos de distribuição do diâmetro da gota	75
Anexo H - Energia para formar gotas	78
Anexo I - Medição da distribuição do diâmetro das gotas	81
Anexo J - Tamanho das bactérias	96
Anexo K - Físico-química da superfície	97
Anexo L - Curva S	108
Anexo M - Monte Carlo	109

INTRODUÇÃO

Osborne Reynolds, no século XIX, observando o comportamento das gotas de chuva pode fazer o primeiro registro, de forma qualitativa, do fenômeno da coalescência.

O interesse teórico pela cinética da agregação de partículas, líquidas ou gasosas, teve início em 1916, com a teoria da cinética da coagulação de Smoluchowski, a qual pressupõe que a colisão é binária e a flutuação na densidade das partículas é suficientemente pequena para que a colisão ocorra de forma randômica. Esta teoria é de uso universal nas áreas de química dos colóides, dinâmica dos aerossóis, meteorologia, etc (Ziff, McGrady e Meakin, 1985). O interesse por tecnologia de separação óleo-água teve início nos anos 30 do século 20, dentro das refinarias de petróleo e, a associação norte americana *American Petroleum Institute* em 1949 publicou o manual do decantador API para óleos. Estudos da coalescência podem ser encontrados nas mais diversas áreas do conhecimento humano. O uso da coalescência na solução de poluição das águas surgiu em 1964, com a criação de um coalescedor para tratar águas de refinaria de petróleo.

Imiscíveis em águas residuárias é uma característica atual do modelo de vida do ser humano. Generalizando, é possível estabelecer que as águas residuárias contendo imiscíveis são geradas em qualquer atividade industrial e principalmente em centros urbanos, onde a rede de esgoto sanitário é o meio de afastamento destas águas. Para um melhor entendimento destes imiscíveis, fica aqui proposta a sua classificação em três classes distintas: i) os **óleos comestíveis** usados no modelo de alimentação do ser humano. ii) os **óleos lubrificantes** usados nos equipamentos que possuem peças em movimentos. iii) os **solventes petroquímicos** sempre presentes nas águas residuárias industriais.

Os imiscíveis em água geram uma agressividade no meio ambiente aquático que pode atingir proporções incontroláveis devido aos seguintes fenômenos:

- 1- Gotas com diâmetros de até 40 micron dificilmente são separadas pelas tecnologias hoje disponíveis (anexo C), as quais não oferecem uma separação total de gotas, sendo o destino final destas águas residuárias os rios.
- 2- O crescimento de bactérias ocorre em paralelo a estabilização de emulsão óleo em água e emulsão água em óleo (Dorobantu e Yeung et al. (2004)).
- 3- Os imiscíveis se distribuem na água na forma de pequenas gotas com diâmetro desde 0,3 até 800 micron (anexo I).

4- Bactérias e vírus têm dimensões (anexo J) menores que os diâmetros das gotas de imiscíveis. Esta condição de espaço pode bem levar bactérias e vírus alojarem-se dentro das gotas, as quais constituem num meio de propagação destes microorganismos.

5- Um fenômeno que está associado à presença de imiscíveis pode ser detectado, qualitativamente, nos reatores bioquímicos de destruição de carga poluente, pela presença de espuma escura e incrustações escuras nas paredes do reator, o que sempre resulta na redução de destruição da carga poluente (vivência profissional do autor).

Estas cinco constatações sobre o imiscível podem bem induzir o autor deste trabalho a criar o postulado: “Gotas de imiscíveis em água de rios constituem num processo físico eficaz para a propagação de bactérias e vírus no meio ambiente, que pode causar uma zoonose ao ser humano no planeta, visto que estes microorganismos têm dimensões menores que das gotas, podendo se alojar dentro das gotas de imiscível”.

O autor deste trabalho, em 1984, estava trabalhando na solução de um processo para separar imiscível em águas residuárias geradas numa indústria petroquímica. Neste período, foram criados um fluxograma de processo e um coalescedor a filme bastante diferente do que era disponível no mercado, que são coalescedores com recheio inundado. Foram realizados ensaios piloto com água residuária real e os resultados qualitativos mostraram que a tecnologia de separação de imiscível em água não deve ser abandonada. Os trabalhos naquela época não tiveram continuidade. Só agora nos anos 2005 e 2006 é dada a seqüência aos estudos teóricos para um melhor entendimento do referido coalescedor a filme.

A metodologia utilizada neste trabalho está baseada no método de dedução indutiva, na antiga equação da proporcionalidade e no comportamento de gotas de imiscível em água. Foram realizados ensaios de distribuição do diâmetro de gotas com as três classes de imiscíveis descritas anteriormente, a fim de poder entender como se distribui os diâmetros das gotas e que relação tem estes diâmetros com propriedades físicas. Foi detectado que os imiscíveis utilizados nos ensaios de medição da distribuição de diâmetro se comportam de modo diferente em função do diâmetro da gota. É demonstrado que gotas com diâmetro inferior a 40 microns não são passíveis de serem separadas por decantação.

Com estas condições estabelecidas, são utilizadas ferramentas matemáticas visando os modelos de cinética e o de dimensionamento do coalescedor, bem como estabelecer as condições operacionais do processo proposto.

As conseqüências que surgiram deste trabalho foram:

- 1- Uma metodologia para classificar a dureza dos líquidos imiscíveis, uma vez que este conceito já é aplicado para os sólidos.
- 2- A constatação de que a distribuição dos diâmetros das gotas é específica para cada produto químico imiscível em água.
- 3- Uma proposta para estimar a tensão superficial de produtos químicos líquidos.
- 4- A constatação de que cada produto químico imiscível em água tem uma constante específica que define o êxito da coalescência.

Este trabalho está assim organizado: O Capítulo 1 é o resultado de consultas em documentos especializados disponíveis em literaturas. Os Capítulos de 2 a 5 mostram os resultados da criatividade e idéias do autor deste trabalho, sem copiar ou transcrever outros autores. Os anexos devem ser vistos como sendo as ferramentas que o autor deste trabalho utilizou e, por este motivo, estes anexos devem fazer parte do relatório final.

- Capítulo 1. É uma revisão bibliográfica sobre o que se tem de teoria da coalescência de imiscíveis em água: uma revisão sobre o que se tem desenvolvido em tecnologia de separação de imiscíveis e a curva S, que mede a evolução de eventos e permite a orientação na aplicação de esforços na busca de melhorias.
- Capítulo 2. Mostra o ensaio piloto realizado em 1984, que é a base deste trabalho.
- Capítulo 3. Desenvolve um mecanismo da coalescência, o que sugere uma cinética da coalescência num fluxo de filme de líquido.
- Capítulo 4. Desenvolve o dimensionamento, o design e o fluxograma de processo que podem ser considerados como a principal contribuição para a redução das gotas de imiscíveis em águas residuárias.
- Capítulo 5. Apresenta as conclusões e sugestões.
- Bibliografia. Neste item estão relacionados todos os documentos utilizados, seja para formar uma justificativa, seja para consolidar as conclusões.
- Anexo. No item Anexo estão relacionados todos os conhecimentos pertinentes ao assunto em estudos, que dão ao autor deste trabalho a segurança científica e tecnológica.

Em síntese, é real o problema de imiscível em água e, a consolidação das propostas deste trabalho só poderá ser realizada mediante uma instalação em escala industrial. Qualquer outra instalação piloto, no máximo, irá fornecer valores isolados.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo traz a revisão bibliográfica sobre o fenômeno da coalescência, desenvolvimento da tecnologia de separação de imiscíveis e o índice da evolução na separação de gotas de imiscíveis em água. Foram constatados, seja em livros texto ou biblioteca eletrônica, a existência de mais de 40000 artigos sobre o fenômeno da coalescência. Foram selecionados somente aqueles documentos específicos sobre o problema de separação de gotas em água, cuja referência bibliográfica contida neste trabalho abrange o período de tempo desde o ano 1914 até os dias atuais.

1 – Coalescência

A associação de duas ou mais gotas para formar uma só gota pode ocorrer por meio dos processos físicos de Sedimentação, Flocculação e Coalescência. A sedimentação é o resultado da ação da força da gravidade obedecendo a lei de Stokes, agindo sobre as gotas formando sedimentos onde as gotas se depositam uma sobre as outras. A flocculação é o resultado da agregação de gotas sem que haja rompimento do filme superficial de cada gota. A coalescência envolve a ruptura do filme superficial de cada gota formando uma nova gota maior, independente das demais gotas. Os dois primeiros processos são reversíveis e, a coalescência é um processo irreversível de grande interesse na separação de óleos em água.

O conceito coalescência é antigo com a noção de união física irreversível utilizado nas áreas de: Medicina, Astronomia, Psicanálise, Química, Mecânica, Meteorologia e Sociologia. Osborne Reynolds foi o primeiro a registrar qualitativamente o fenômeno da coalescência de gotas pela observação do comportamento da gota de chuva que permanecia por um curto tempo sobre a superfície de um lago para em seguida desaparecer (Lawson, 1967). O primeiro trabalho científico de agregação de partículas surgiu em 1916, com a teoria da coagulação de M. Smoluchowski, que é de uso universal no campo da química dos colóides, dinâmica dos aerossóis, emulsões e estudos da formação das chuvas. Esta teoria prestigia mais o processo da coagulação do que o processo da coalescência. A base desta teoria é a taxa de colisão entre as gotas ser proporcional ao produto de sua concentração em termos de variação de concentração. Após a teoria de Smoluchowski até os dias atuais surgiu uma grande variedade de estudos sobre a coalescência que, dependendo da

especialização do autor, toma caminhos diferentes, porém o que existe em comum é a utilização de recursos matemáticos em maior intensidade do que conceitos de operação de processo.

Jeffreys e Hawksley (1965) estudaram o tempo de coalescência de uma simples gota sobre um disco plano, utilizando recursos matemáticos de análise dimensional, análise estatística e análises de correlações sobre as propriedades físicas da gota, a fim de determinar o tempo de coalescência. As propriedades físicas que controlam o tempo de coalescência, segundo este estudo são: viscosidade, temperatura, área superficial da gota, tensão interfacial, distância entre as gotas e uma constante de proporcionalidade. A equação proposta é:

$$t = 4,53 \times 10^5 \left[\left(\frac{\mu_i^{0,5} \Delta\rho^{1,2}}{\gamma^2} \right) \left(\frac{T}{25} \right)^x d^y L^z \right]^{0,91}$$

$$x = -0,7\mu_i^{0,5} \quad y = 0,02 \left(\frac{\gamma^2}{\mu_i^{0,5}} \right)^{0,55} \quad z = 0,001 \left(\frac{\gamma^2}{\mu_i^{0,5}} \right) \quad (1)$$

Sendo

d	= Diâmetro da gota, cm
L	= Distância da gota até o ponto de coalescência, cm
t	= Tempo de coalescência, seg.
T	= Temperatura, °C
$\Delta\rho$	= Diferença de massa específica, g/cm ³
γ	= Tensão superficial, dina/cm
μ	= Viscosidade do imiscível, cp

Estes autores também fazem referência a outros trabalhos relevantes, realizados entre 1953 a 1963, desenvolvidos a partir da equação de Navier-Stokes, e de propriedades físicas das fases com suas significâncias dentro do sistema, a fim de determinar o tempo de coalescência.

Lawson (1967) escreve: “O tópico coalescência de gotas é muito estudado em engenharia química, mas com poucos trabalhos de aplicação prática”. A coalescência é um processo complexo como é mostrado pela equação de Jeffreys e Hawksley. Os vários autores criam os seus modelos para explicar e determinar o tempo de coalescência, sendo que, o

que fica consolidado fisicamente, é o efeito de parâmetros que definem o sistema no tempo da coalescência, conforme a tabela abaixo:

Tabela 1.1 Parâmetro de influência na coalescência

Aumento no valor do parâmetro	Efeito no tempo de coalescência
Temperatura	Reduz
Diâmetro da gota	Aumenta (Causa: Maior velocidade de escape da gota)
Distância do filme	Aumenta
Tensão interfacial	Reduz
Diferença de massa específica	Aumenta
Curvatura da interface: Côncava Convexa	Aumenta Reduz
Razão: $\frac{\mu_{\text{gota}}}{\mu_{\text{fase contínua}}}$	Reduz

Chen et al. (1984) estudaram o tempo de coalescência de pequenas gotas na interface líquido-líquido em escala pequena, justificando ser importante o conhecimento da taxa de coalescência na preparação e estabilização de emulsão, estabilidade de espumas, dispersão de gotas em líquidos, processo de extração líquido-líquido e processo para recuperação de óleo de petróleo. Este estudo está baseado no fato de que quando duas gotas (ou bolhas) são forçadas a se aproximarem uma da outra dentro de um líquido, um fino filme de líquido é formado entre as gotas e então este filme de líquido entre as gotas começa a escoar. Quando a espessura deste filme escoando for suficientemente pequena (ao redor de 1000 Angstrom), e a magnitude da energia de dispersão de London for suficiente para romper o filme, a coalescência ocorre. Chen et al. (1984) também fazem uso de dados e modelos de coalescência de outros trabalhos realizados, para comparar com os seus dados estimados e apresentam as seguintes conclusões:

O tempo de coalescência aumenta:

- Com o aumento do diâmetro da gota.
- Com o aumento da viscosidade do filme escoando
- Com a diminuição da tensão interfacial
- Com a diminuição da energia de London
- Com o aumento da diferença de massa específica entre as fases.

Menon e Wasan (1988) fizeram uma síntese das pesquisas sobre coalescência, entre 1923 até 1986, visando a estabilização de emulsão com partículas sólidas, bem como,

relacionaram os problemas das indústrias com as emulsões de óleo e apresentaram as seguintes constatações:

Problemas industriais:

a – Na indústria de aço, o consumo do óleo da emulsão óleo-água de corte de aço é devido à limalha de metal que estabiliza a emulsão sólido-água-óleo.

b – A recuperação de óleo de petróleo de argila betuminosa (Xisto) por retorta ou percolação de líquido gera emulsão estável.

Fatores que afetam a estabilidade das emulsões

a – A presença de sólidos finamente divididos na mistura óleo-água resulta na formação de uma emulsão estável.

b – A variação de temperatura no processamento de petróleo leva à precipitação das ceras, as quais estabilizam a emulsão sólido-água-óleo.

c – A mudança da energia livre Gibbs, sendo negativa, favorece a estabilização de emulsão.

d – O ângulo de contacto, segundo a equação de Young (ver anexo K), sendo menor que 90° estabiliza a emulsão óleo em água e, ângulo de contacto maior que 90° estabiliza a emulsão água em óleo.

e – pH básico favorece a diminuição do ângulo de contacto do óleo, o que resulta na estabilização da emulsão óleo em água.

Fox e Fan (1988) utilizam o processo físico da coalescência entre duas gotas para mostrar a importância da aplicação de conceitos puramente matemáticos e o tratamento estocástico de uma população randômica quanto à covariância e a função correlação. Estes autores utilizam também a análise probabilística para avaliar a distribuição de tamanho de partículas e consideram que a distribuição do diâmetro de partículas é randômica.

A conclusão deste trabalho é: A formulação estocástica sobre qualquer modelo físico de um processo encoraja a desenvolver ensaios e testes reais para levantar dados experimentais.

Danov et al. (1994) consideram um sistema emulsão quando dois inter-relacionados processos de floculação e coalescência ocorrem simultaneamente. A floculação é descrita pela teoria de Smoluchowski com uma cinética de agregação semelhante à segunda ordem e a coalescência é a ruptura do filme de líquido entre as gotas, tendo uma cinética seme-

lhante à primeira ordem. Os autores aplicaram a mesma estrutura matemática das cinéticas de reações químicas sobre um modelo físico de agregação de partículas seguidas de análise probabilística e imposição de condições operacionais convenientes para soluções das equações diferenciais, obtendo como resultado um modelo matemático de simulação que fornece o valor do número de partícula em função do tempo, das constantes de cinética da floculação e coalescência, do número de partículas inicial e da probabilidade de ruptura do filme. A conclusão deste trabalho é a comparação dos resultados obtidos com o modelo proposto em relação a outros modelos de outros autores.

Chen e Pu (2001) estabeleceram um modelo que fornece o tempo de residência da coalescência binária para óleo em água em função da tensão interfacial, do raio das duas gotas de óleo e de três constantes determinadas graficamente em bases a dados de ensaios. Estes autores constataram:

- a - O tempo de coalescência é pequeno, entre 1 a 5 segundos quando o surfactante está ausente e tempo de coalescência de 240 segundos em presença de surfactante.
- b - As gotas de líquido coalescem com uma homointerface achatada.
- c - Qualquer força externa ao sistema reduz o tempo de coalescência.
- d - O tempo de coalescência binária depende de três fatores: Raio das duas gotas, tensão interfacial e da constante de coalescência.

Chen e Pu (2001) citam as conclusões de outros autores entre 1956 a 2001:

- a - Quando duas gotas colidem, elas ou se afastam ou coalescem após um tempo proporcional ao cubo do tamanho da gota de menor diâmetro.
- b - Gotas de maior diâmetro são mais estáveis.
- c - O modelo de dispersão do tamanho das gotas é um fator essencial que afeta o tempo de coalescência.
- d - Quantidades mínimas de surfactante aumentam o tempo de coalescência.
- f - A coalescência é o resultado da diferença do potencial químico e da quantidade de gotas dispersas no líquido.

Narsimhan (2004) propõe um modelo mecanicista de coalescência num fluxo turbulento com duas fases de processo, sendo a primeira fase a união de duas gotas formando uma gota dupla devido à colisão de gotas individuais e a segunda fase a coalescência das duas gotas devido à drenagem do filme da fase contínua sob a ação de forças coloidais e

forças turbulentas randômicas. Em seguida o autor impõe condições para que este modelo ocorra e somente cita três parâmetros de controle de processo: a temperatura, o teor de surfactante e o pH. O autor fixa condições e estima: a colisão das gotas causada pela difusão em fluxo turbulento determina a taxa de dissociação da gota dupla, o tempo médio de coalescência, a drenagem do filme da fase contínua mediante suposições, calcula a força devido à turbulência, a força coloidal, estima a força de atração chamada van der Waals, a repulsão eletrostática entre duas gotas por meio de algoritmo numérico, as flutuações turbulentas. Com esta estrutura matemática, o autor simula o tempo de coalescência para diversas distribuições de tamanho das gotas e potencial da superfície das gotas. Os dados da simulação são diferentes dos dados experimentais e, somente o perfil da variabilidade dos dados são coincidentes. O autor faz um relato de modelos propostos por estudiosos sobre a coalescência em fluxo turbulento:

a - A coalescência ocorre se a velocidade de aproximação de duas gotas colidindo ao longo de seus eixos centrais excede a um valor crítico.

b - A coalescência ocorre se o tempo de contacto entre as gotas for maior que o tempo para que o filme da fase contínua se rompa.

c - A eficiência da coalescência de gotas está associada à mobilidade parcial da interface da gota.

d - As gotas se aproximam com uma força média devido à distribuição assimétrica das flutuações randômicas de pressão e força ao redor da gota.

e - Alguns autores consideram a gota como uma esfera rígida e, outros autores consideram a gota passível de deformação.

f - A eficiência da coalescência depende da drenagem do filme da fase contínua entre as duas gotas.

g - A coalescência ocorre devido as forças eletrostáticas entre duas gotas

2 – Tecnologia da coalescência.

O interesse por tecnologia de separação óleo-água teve início nos anos 20 do século 20 dentro das refinarias de petróleo e, a associação norte americana *American Petroleum Institute* foi quem organizou estes conhecimentos na forma de manual.

No ano 1930, a melhor tecnologia era o decantador de óleo API, com eficiência para separar gotas de diâmetro maior que 200 microns. O decantador API foi melhorado e no ano 1953, a eficiência de separação atingia gotas de diâmetro até 150 micron.

Em 1964, é publicado na *Chemical Engineering, April, 1964* o trabalho de W. W. Kirby, o qual mostra uma nova melhoria no decantador API, que consiste em equipar o decantador com um recheio de placas paralelas, com o objetivo de forçar a coalescência, o que resulta no aumento da eficiência de separação de óleo, separando gotas de diâmetro de até 90 microns. Mais tarde, já nos anos 80 do século 20, o decantador API com recheio já podia separar gotas de até 60 microns.

No final dos anos 80 do século 20, surgia no mercado norte americano uma empresa que oferecia um coalescedor de óleo, o PetroPak, com eficiência para separar gotas de diâmetro de até 20 microns e o teor de óleo na água tratada era da ordem de 10 ppm.

Esta evolução tecnológica de separação de imiscíveis em água iniciou-se em 1930 e a última tecnologia de real eficiência de separação surge no final dos anos 80 do século 20. Isto consumiu ao redor de 50 anos de trabalho.

Tanto as atividades acadêmica como na área industrial, muitos esforços foram feitos para a solução do problema de imiscíveis em água. Isto pode ser confirmado (ver anexo C) pelos vários processos, hoje disponíveis, de separação de imiscíveis que foram desenvolvidos, sendo que a coalescência é ainda o processo que apresenta a maior eficiência de separação de gotas em água.

Como mencionado anteriormente, Kirby (1964) mostra a melhoria da eficiência de separação de gotas de óleo em águas residuárias das refinarias de petróleo, utilizando um decantador API com recheio de placas paralelas as quais possibilitam a coalescência das gotas. A Figura 1.1 mostra os componentes principais de um separador de óleo API. No início dos anos 50 uma empresa de refinaria de petróleo na Holanda modificou o separador de óleo API para receber um recheio de placas paralelas (Figura 1.3), como mostra a Figura 1.2.

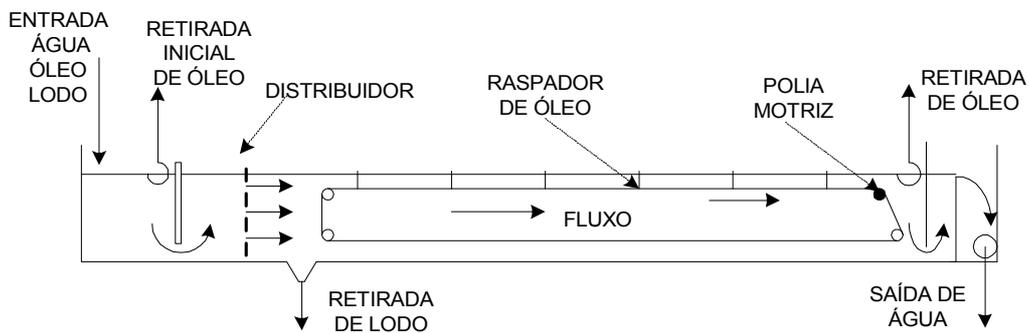


Figura 1.1 Desenho típico de um separador de óleo API

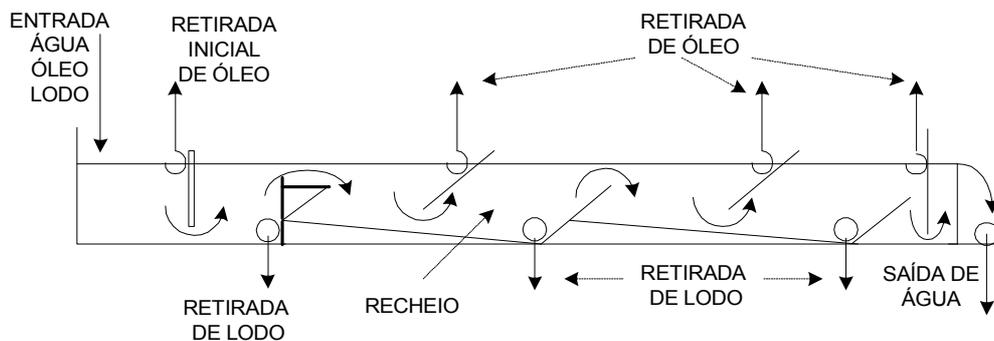


Figura 1.2 Separador de óleo API com recheio de placas paralelas

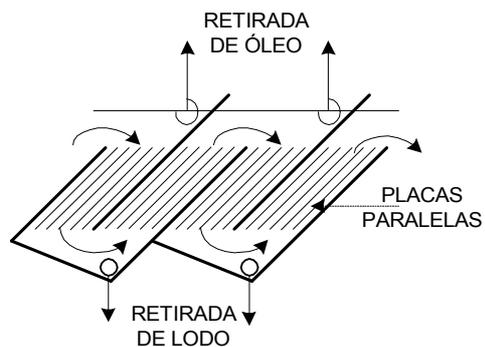


Figura 1.3 Recheio de placas paralelas

Os dados de eficiência, em termos de diâmetro de gotas de óleo separadas entre estas duas tecnologias em escala industrial, são descritos por Kirby (1964), onde se vê que o separador de óleo API com placas paralelas é mais eficiente que o separador API, como é mostrado na Figura 1.4.

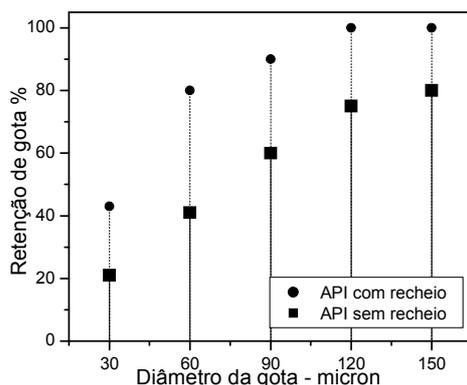


Figura 1.4 Eficiência de separação de gotas

Sareen et al. (1966) construíram uma instalação piloto (Figura 1.5) em escala de laboratório visando somente estudar o efeito de recheio sobre a coalescência de gotas imiscíveis em água. Os materiais do recheio estudados foram fibras feitas de diferentes materiais e diâmetros, a saber: algodão medicinal de 14,05 μm , vidro de 8,85 μm , polietileno de 46,5 μm , polipropileno de 45 μm e teflon de 20 μm . Um recheio construído com estes materiais gera um volume de espaço vazio formando uma rede de capilar.

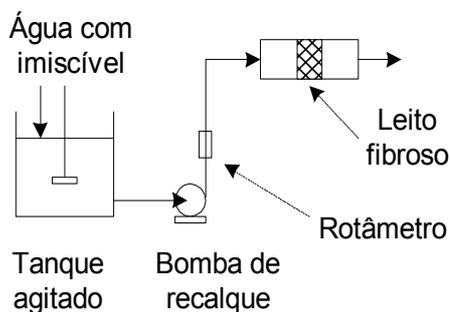


Figura 1.5 Esquema da instalação piloto.

Os autores postulam que quando a emulsão passa através de um recheio fibroso, existe a tendência das gotas da emulsão se chocarem dentro dos capilares formados por este recheio fibroso, causando a coalescência entre as gotas, porém tais leitos, às vezes, não são eficientes. O mecanismo deste processo de coalescência em leito fibroso é ainda obscuro, muito vago e hipotético e, não existe uma teoria aceitável que explique a coalescência de gota de diâmetro submicron.

As variáveis de controle do processo, constatadas pelos autores, se relacionam da seguinte forma:

- Alto valor da tensão interfacial do imiscível facilita a coalescência.
- Gotas de diâmetro submicron requerem maior espessura do leito fibroso.
- É maior a eficiência da coalescência quando o imiscível apresenta maior índice de molhabilidade da superfície do material do leito fibroso.
- Surfactante, impurezas sólidas e alta viscosidade do imiscível reduzem a coalescência.
- Quanto menor for a massa específica do imiscível em relação à da água, menor é a possibilidade da gota se aproximar da superfície da fibra ou de outra gota para que ocorra a coalescência.
- O contacto entre duas gotas não causa necessariamente a coalescência, ambas podem se movimentar unidas sem se coalescerem. Constatação obtida por fotomicrografia.
- Efeito eletrostático acelera a coalescência das gotas.
- A velocidade de fluxo para a máxima coalescência aumenta com o aumento da altura do leito.
- A completa coalescência é atingida quando a velocidade de fluxo é de 2,36 m/h.
- Baixo ou alto valor da viscosidade do imiscível não afeta a coalescência.

Madia et al. (1976) pesquisaram a influência da molhabilidade de recheios sobre a coalescência de óleo em emulsão na água. Os recheios estudados são granulados de diversos diâmetros tais como: Carvão Antracito de 30 a 40 mesh; Areia Ottawa de 30 a 40 mesh, Polipropileno de 20 a 40 mesh e um copolímero Estireno Divinilbenzeno (XAD-2) de 20 a 50 mesh. Estes autores relacionaram o parâmetro de molhabilidade determinado por cromatografia (Anexo K) e a eficiência de remoção de óleo para os materiais do recheio estudados. Os resultados, expressos na Tabela 1.2, mostram que quanto maior o parâmetro de molhabilidade do óleo, maior a remoção de óleo.

Tabela 1.2 Molhabilidade do óleo

Recheio	Granulometria Mesh	Molhabilidade t_h/t_w	Eficiência % Remoção de óleo
Carvão antracito	30-40	0,25	10,07
Areia Ottawa	30-40	1,13	80,05
Polipropileno	20-40	...	87,19
Copolímero XAD-2	20-50	9,82	96,06

Mouchet et al. (1984) descrevem uma tecnologia de coalescência já aplicada com êxito nas indústrias de petróleo e também estes autores relatam os resultados da aplicação

desta tecnologia na hidrometalurgia. Os fatores principais desta tecnologia de coalescência são mostrados na Figura 1.6.

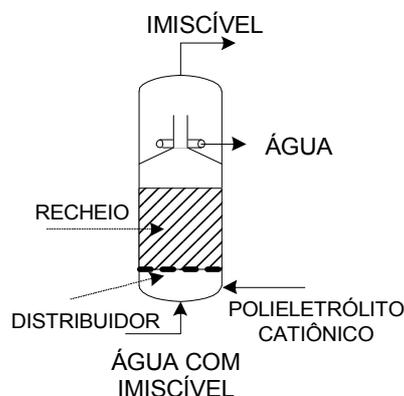


Figura 1.6 Esquema do coalescedor

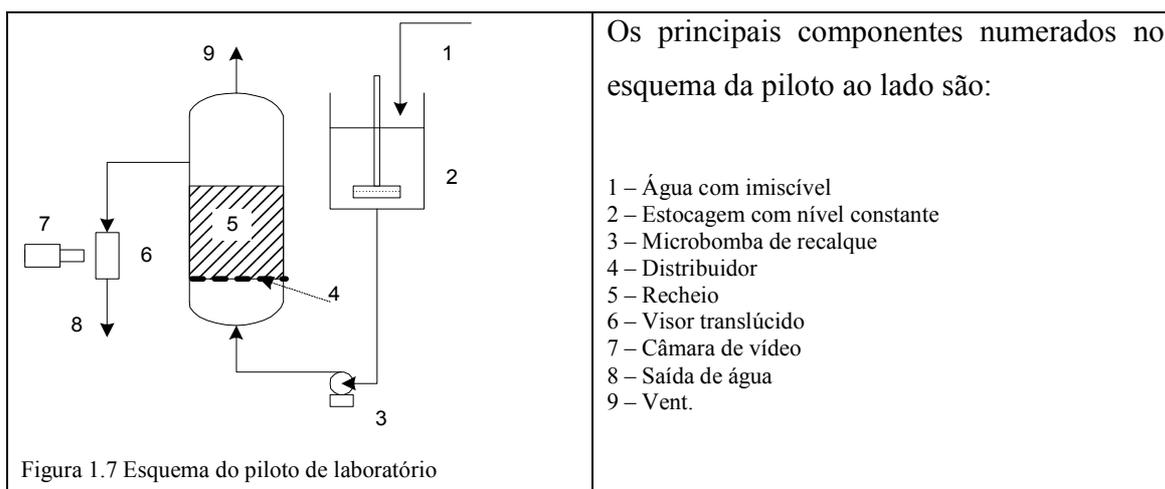
A aplicação deste coalescedor depende essencialmente dos parâmetros:

- Estabilidade da emulsão
- Diâmetro das gotas do imiscível
- Molhabilidade do recheio pelo imiscível.

O recheio é a areia grossa com diâmetro variando entre 0,8 a 1,5 milímetros. A velocidade de passagem pelo leito varia entre 15 a 25 m/h, com vazão entre 250 a 290 m³/h. Na parte inferior do coalescedor é possível introduzir um polieletrólito catiônico para facilitar a coalescência.

Os autores relatam os resultados obtidos em instalações pilotos instaladas nas indústrias de Cobre no Zâmbia e Zaire e uma terceira piloto instalada na indústria de Urânio e Ouro na África do Sul. O objetivo principal destas pilotos é a recuperação do solvente das águas residuárias geradas nestas indústrias. A eficiência da coalescência nas indústrias de Zâmbia, Zaire e África do Sul foram de 90,76%; 54,4% e 95,41% respectivamente. Outros processos de separação de solvente utilizados nestas indústrias, como a Decantação e Flotação geram uma água tratada com teor de solvente entre 20 a 80 ppm v/v, sendo que a coalescência produz uma água tratada com 5 ppm v/v de solvente.

Sharifi e Shaw (1996) demonstraram a formação de gotas secundárias em recheios coalescedor, utilizando uma instalação piloto conforme mostra a Figura 1.7.



Os autores utilizaram câmara de vídeo para visualizar a formação de gotas secundárias no momento em que a gota, formada por coalescência e aderida na parede do recheio, se desprende. Foi registrada em vídeo uma gota de 500 micron aderida na parede do recheio que quando se despreendeu do recheio, gerou uma gota secundária de 50 micron. Foram ensaiados sete tipos de recheio, como é mostrado na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 Tipos de recheio

Recheio	Característica
- Polietileno	- Cilíndrico sólido; diâmetro 0,009 m.; comprimento 0,025m
- Teflon	- Anel Raschig; diâmetro externo 0,012m.; comprimento 0,022m.
- PVC	- Anel Raschig; diâmetro externo 0,014 m.; comprimento 0,022m.
- Vidro	- Anel Raschig rugoso; diâmetro externo 0,012m.; comprimento 0,022m.
- Aço inox	- Tipo Panapak; de 0,014 m. por 0,012m.
- Aço inox	- Anel Raschig; diâmetro externo 0,014 m.; comprimento 0,012 m.
- Cerâmica	- Sela Berl; comprimento 0,025 m.

As conclusões apresentadas pelos referidos autores são:

- Um significativo número de gotas secundárias é produzido como subproduto quando as grandes gotas se despregam da parede do recheio, independentemente do tipo e qualidade do material do recheio.
- O tamanho da gota secundária depende somente das propriedades físicas do imiscível.
- É muito difícil obter efluente com baixos níveis (em ppm p/p) de contaminante imiscível usando separador com leito de recheio.
- **Sistema líquido-líquido, com alta tensão interfacial ou pequenas diferenças entre as massas específicas, pode ser tratável por esta tecnologia.**

Sokolovic et al. (1997) estudaram as condições operacionais de uma instalação piloto de leito de espuma de poliuretana (Figura 1.8) na coalescência de óleo em emulsão na água. A concentração de óleo na água varia de: 500, 800, 1100, 1400 e 2000 ppm, para cada comprimento de leito de espuma de poliuretana de 3, 5, 7, 10 e 15 centímetros. A velocidade de fluxo utilizada variou de 23,4 a 30 m/h. A densidade da poliuretana utilizada no ensaio é de 50, 90, 140 e 180 kg/m³, o que resultou na eficiência de separação de óleo, nas mesmas condições operacionais de 99,6; 99,0; 98,6 e 98,3 % respectivamente. Os fatores que afetam a emulsão através dos poros do leito coalescedor são a molhabilidade, a velocidade do fluxo através do leito, a característica físico-química da superfície da gota, a matriz de poros do leito, a concentração de óleo e o comprimento do leito coalescedor. Estes autores, utilizando os dados do ensaio e fazendo uma regressão linear sobre estes dados, obtiveram uma equação, com coeficiente de regressão de 0,7873, que relaciona os principais fatores de eficiência do leito.

$$C_f = 0,0092C_i^{0,446}L_c^{-0,512}v^{0,774} \quad (2)$$

Sendo:

- v = Velocidade do fluído, m/h
- C_f = Concentração de óleo final, ppm
- C_i = Concentração de óleo inicial, ppm
- L_c = Comprimento do leito, m.

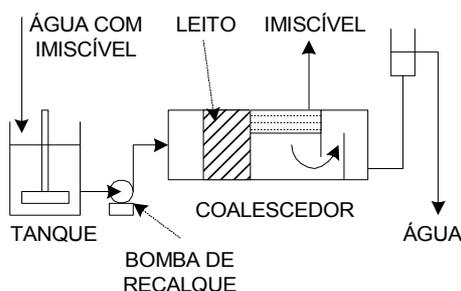


Figura 1.8 Esquema do piloto coalescedor.

Conclusões dos autores sobre este trabalho:

- A concentração inicial de óleo e a espessura do leito do recheio são insignificantes desde que a velocidade de fluxo esteja abaixo de um valor crítico.
- A equação (2) obtida pode ser útil na escolha dos valores dos parâmetros de controle.

Dezhi et al. (1999) estudaram em escala de laboratório a quebra da emulsão óleo-água utilizando uma coluna com fibras em agitação e uma coluna com recheio com as mesmas fibras. As fibras utilizadas são: Esfera de sílica, partículas de vidro poroso, lâmina de lã, fibra do tronco do pé de milho, fibra de salgueiro e fibra de árvore popular da China. Entre estes recheios, a lã apresentou melhor eficiência, com 96,5% de quebra da emulsão. Ambas colunas, a com agitação e a de recheio, operaram afogadas, isto é, a alimentação da emulsão é feita pela parte inferior da coluna e a saída pela parte superior. Estes autores concluíram, com base nos seus trabalhos:

- Usando um material que tenha molhabilidade para o óleo, é possível quebrar a emulsão óleo-água.
- A fibra natural lã apresentou a melhor eficiência de quebra da emulsão.
- A coluna de recheio apresentou melhores resultados de quebra da emulsão do que a coluna com recheio agitado.

3. Evolução da tecnologia de separação de óleo em água

Por traz de qualquer que seja a atividade humana que resulte em uma produção, sempre existe esforços envolvendo pessoas, materiais, trabalho e tempo. No presente estudo, que busca uma tecnologia para o aumento da eficiência de separação de imiscíveis em água, é possível construir um gráfico cartesiano chamado “Curva S” (anexo L). A “Curva S” aqui apresentada enfoca somente a evolução da tecnologia de separação de imiscíveis em água, com base na pesquisa bibliográfica registrada neste capítulo. O gráfico é assim construído. Em ordenada é registrado o fator de evolução da tecnologia e em abscissa é registrado o ano em que ocorreu a evolução. O fator de evolução é avaliado em relação ao diâmetro mínimo de gota retida pela tecnologia em 1930, menos o diâmetro da gota retida no ano em estudo, dividido pelo diâmetro da gota retida em 1930. O diâmetro mínimo retido pela melhor tecnologia em 1930 era de 200 micron. Com este procedimento obtém-se a Figura 1.9.

O primeiro período de melhoria iniciou-se em 1930 e terminou em 1953. Neste período de 23 anos, ocorreram pesquisas científicas e tecnológicas que resultou num decantador API mais eficiente, que conseguia reter gotas de diâmetro de até 150 μm . O segundo período de evolução iniciou em 1953 e terminou em 1964, onde o decantador API era equipado com recheio de placas paralelas, o que permitia reter gotas de diâmetro de até 90 μm .

Este dois períodos iniciais constitui a primeira curva S, com um tempo de evolução de 34 anos. A segunda curva S, com base no gráfico, teve início em meados dos anos 70, com uma evolução assintótica até o ano 1982, devido à melhoria do decantador API, onde era possível reter gotas de diâmetro de até 60 μm . Neste terceiro período, foram gastos 18 anos de trabalho. O quarto período iniciou-se em 1982 e terminou em 1987 com a tecnologia PetroPak, disponível no mercado norte americano, que é um coalescedor de recheio inundado. Neste quarto período foram gastos 5 anos, o que resultou numa tecnologia com capacidade de reter gotas de diâmetro de até 20 μm .

Pela curva S, vê-se que o máximo de índice de evolução é 1, e que está faltando o acréscimo de 0,1 para atingir o máximo de evolução.

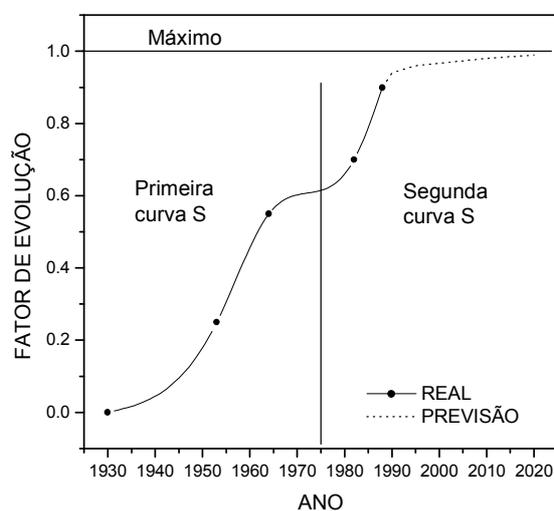


Figura 1.9 Curva S da evolução de separação de imiscíveis em água

Neste ponto da evolução tecnológica, as seguintes perguntas vêm orientar os trabalhos de pesquisa:

- 1- A melhoria está numa nova concepção de tecnologia?
- 2- A melhoria está em descobrir quais as limitações do fenômeno físico coalescência?
- 3- A melhoria está no melhor entendimento do fenômeno da coalescência?
- 4- A melhoria está em conhecer como as gotas de imiscível se comportam no meio aquoso?
- 5- A melhoria está em descobrir um fenômeno específico para gotas de imiscíveis em água?

Respostas a estas perguntas sempre levam a uma melhoria tecnológica.

CAPÍTULO 2 - ENSAIO PILOTO REALIZADO EM 1984

Neste capítulo, é mostrada a vivência industrial do autor deste trabalho e um ensaio realizado acidentalmente com resultados não esperados e surpreendentes para a época, aqui no Brasil.

1 – Experiência profissional com emulsões

A vivência industrial do autor deste trabalho relata três processos envolvendo quebra de emulsão:

Primeiro processo: Em curtumes de pele bovina ocorrem águas residuárias com óleos e gordura em emulsão. A quebra desta emulsão é obtida pela adição, na água residuária, de ácido sulfúrico concentrado até um pH ao redor de 2, o que causa rapidamente a quebra da emulsão formando duas fases líquidas. O óleo e gorduras ficam na camada superior para posterior utilização em saboaria e a água na camada inferior é descartada

Segundo processo: Em fábricas de produção de óleos comestíveis a partir do caroço de algodão são utilizados dois processos em série de extração do óleo. O primeiro processo é a prensagem da polpa oleaginosa a temperatura ao redor de 100 °C, produzindo o chamado óleo prensa ou virgem que tem baixos teores de acidez e gomas. A polpa já prensada que é chamada de torta, contém ainda quantidade apreciável de óleo. Esta torta segue para o segundo processo que é a extração de óleo por percolação de solvente (hexana). O solvente extrai todo óleo, mas também todas gomas existentes na torta. Estas gomas permanecem no óleo num estado coloidal. A separação das gomas é feita pelo resfriamento do óleo até 12 °C e em seguida centrifugação, obtendo um pasta branca chamada lecitina, e o óleo com teor de acidez elevado saindo da centrífuga é eliminado mediante um tratamento com soda cáustica.

Estes dois casos podem ser exemplos simples de quebra de emulsão por variação de pH no primeiro caso e, coagulação-coalescência por redução da temperatura no segundo caso.

Terceiro processo: É a quebra de 0,5 % de polímero de acetato de vinílica em emulsão na água. Este processo, descoberto pelo autor deste trabalho, compreende a reação química entre o polímero de acetato de vinila com hidróxido de cálcio e cloreto férrico, dentro de

um vaso agitado a temperatura ambiente. A separação do polímero era de 100%, e isto levou a estabelecer que foi inventado um processo de tratamento de águas residuárias.

2. Ensaio piloto realizado em 1984

Em 1984, foram realizados ensaios chamado de “quebra de emulsão”, numa instalação piloto de laboratório. A instalação piloto compreende numa coluna de recheio de 30 cm de altura e 5 cm de diâmetro interno tendo anéis raschig de 1 cm e um decantador convencional. Toda aparelhagem é construída em vidro segundo o esquema de processo mostrado na Figura 2.1. Foi utilizada uma água residuária (fundo de reservatório de estocagem de Acetatos) com alto valor de pH e de aparência homogênea. A água residuária é alimentada, pontualmente, por gravidade no topo da coluna de recheio de tal forma a criar um filme de líquido sobre os anéis de raschig. A saída pela base da coluna de recheio segue diretamente para um decantador comum onde ocorre a formação de duas fases visualmente distinguíveis. A fase superior no decantador apresenta-se incolor, transparente e homogênea e a fase inferior apresenta uma turvação leitosa.. O ensaio foi repetido durante uma semana e sempre com o mesmo resultado. Uma análise conceitual detalhada sobre os resultados dos ensaios, levou a estabelecer que ocorria o fenômeno da coalescência. Não havia possibilidade de reações químicas entre a água residuária com o material de construção da piloto.

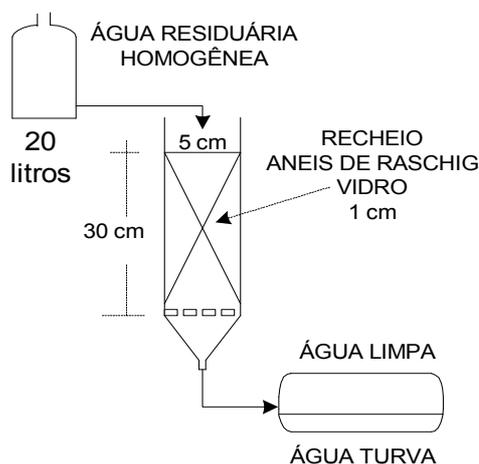


Figura 2.1 Esquema da instalação piloto

Este ensaio piloto com objetivo qualitativo realizado em 1984, quando o autor era funcionário de indústria petroquímica, foi o que o instigou a um estudo mais detalhado.

3. Análise do ensaio piloto

As condições operacionais do ensaio piloto foram:

a- Origem do líquido. Fundo de reservatório. Água residuária alcalina com turbidez. É muito comum na estocagem de produtos químicos ou outros líquidos de processos produtivos, após um longo período de uso do reservatório, aparecer o que é chamado de fundo de tanque, que é uma mistura de impurezas originadas devido à corrosão dos equipamentos, produtos secundários formados no reator químico e eventuais impurezas dos carros tanque de transporte (vivência industrial do autor). Este fenômeno degrada a qualidade do produto e a solução é a limpeza programada dos reservatórios de estocagem.

b- Temperatura. Todo o ensaio realizado foi sempre à temperatura ambiente, pelo fato de que se tratava de estudos sobre o controle da poluição industrial.

c- Regime de vazão. Os padrões dos ensaios sempre eram com fluxo contínuo durante 8 h.

d- Vazão. O regime de vazão era sempre entre 100 a 500 ml/h.

e- pH. O pH da mistura era alcalino.

f- O controle do ensaio. O controle do resultado do ensaio foi qualitativo visual, isto é, na saída da coluna, o líquido seguia para um decantador horizontal convencional onde era perfeitamente detectada, visualmente, a formação de duas camadas distintas, sendo a camada superior um líquido límpido sem turbidez e a camada inferior bastante turva com uma turbidez muito maior que a observada visualmente na mistura de alimentação da coluna.

g- Dados reais do piloto, medidos.

Altura do recheio $H = 0,30$ m

Diâmetro $D = 0,05$ m

Área da seção transversal $A = 0,0019625$ m²

Recheio = Anéis de raschig de 1 cm, em vidro.

h- Dados reais operacionais, medidos.

Vazão $Q = 100$ a 500 ml/h

Carga hidráulica = $v_g = 0,0509$ a $0,2547$ m³/m².h

Concentração inicial de gotas $C_i =$ Líquido com turbidez

i- Resultados obtidos

Concentração final de gotas $C_g =$ Líquido com duas camadas distintas. A camada superior sem turbidez e a camada inferior com turbidez

j- Conclusão

O autor deste trabalho quer deixar aqui registrado que os ensaios realizados em 1984 teve por objetivo como sendo uma tentativa a mais, para buscar meios de solução de um problema de tratamento de águas residuárias. Nas condições em que foram feitos os ensaios só é permitido a análise conceitual qualitativa detalhada sobre a origem da água residuária e sobre o funcionamento da referida piloto. O resultado desta análise conceitual levou a conclusão de que estava ocorrendo o fenômeno da coalescência. Um bom argumento que vem apoiar esta conclusão é a água residuária escoando sobre o recheio na forma de filme e com tempo de residência aparente dentro da torre coalescedor variando entre 1 a 5 hs, bem como a formação das duas camadas dentro do decantador, após a torre coalescedor, não dependia da carga hidráulica na torre. Outro argumento que vem reforçar a conclusão sobre coalescência é o fato de que a referida água residuária submetida ao processo convencional de decantação, não apresentava nenhuma alteração na turbidez ou formação de camadas. Também, foi constatado que não houve reação química entre a água residuária e o material de construção da piloto, durante os ensaios realizados..

Assim, esta análise conceitual sobre os resultados obtidos nos ensaios com a piloto (Figura 2.1), induziu de que é possível obter a coalescência de imiscíveis em água em torre de recheio com filme da água residuária e com fluxo descendente. Os estudos foram interrompidos.

CAPÍTULO 3 – COMPORTAMENTO DO IMISCÍVEL EM ÁGUA

A maioria dos trabalhos sobre coalescência busca sempre propor um modelo de associação das gotas e, em seguida estabelecer um conjunto de equações determinísticas ou estocásticas cujas soluções vêm mostrar o tempo para que ocorra a coalescência.

O presente trabalho propõe um outro caminho, que é conhecer o comportamento de gotas de imiscíveis em água levando em consideração a espécie química e o meio em que elas se encontram.

Também é proposto, neste trabalho, que o comportamento das gotas em água pode ser a ferramenta necessária para validar o mecanismo de funcionamento da Torre Coalescedor proposta no Capítulo 2. O comportamento das gotas em água só pode ser definido com base nas características físico-química do imiscível, as quais podem resultar numa lista extensa, porém o autor deste trabalho elencou as características abaixo segundo sua experiência profissional.

1. Diâmetro da gota de difícil separação

A conhecida equação de Stokes para a velocidade de escape (Anexo A) de uma gota, com todas as suas limitações, pode bem ser utilizada para avaliar até que diâmetro de gota vai haver dificuldade de escape (Anexo D). O principal fator de influência nesta velocidade é o gradiente de massa específica entre a água e o imiscível, e para a maioria dos imiscíveis em água, este gradiente varia entre 0,1 a 0,4 (Perry, 3ª edição). Utilizando as equações (6) ou (8) do Anexo D, as recomendações sobre velocidade de fluxo de água (Anexo E) e sabendo que a viscosidade da água a 25°C é de 0,0099 g/cm.seg, é então possível visualizar os tamanhos de gotas de difícil separação por gravidade. Os resultados dos cálculos estão expressos na Figura 3.1.

O conceito “Diâmetro de gota de difícil separação” só tem valor e interesse real para fluxos onde está ocorrendo separação de líquido com base na insolubilidade e na massa específica. Esta constatação implica em definir a velocidade do fluxo e as diferenças de massa específica. Quanto à velocidade de fluxo para tecnologia de separação do imiscível, ela pode variar de 30 cm/h para separação de lodo biológico até 100 cm/h para separar argila (vivência profissional do autor). Estas duas condições foram impostas nos cálculos do diâmetro de difícil separação e a Figura 3.1 mostra que quanto maior for a velocidade do

fluxo maior será o diâmetro da gota de imiscível que não é separada e, quanto menor for a diferença de massa específica maior será o diâmetro da gota de imiscível que não é separada. Esta característica física das gotas em que o seu diâmetro condiciona a maior ou menor velocidade de separação, leva a uma distribuição de diâmetro de gotas igual ou inferior a 40 μm que não são separadas da água por simples tempo de repouso.

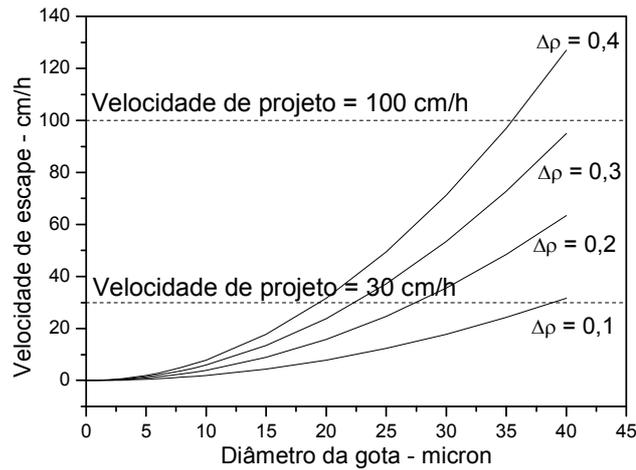


Figura 3.1 Velocidade de escape da gota

2. Formação de gotas

O fato de haver gotas imiscíveis no meio aquoso é indicativo que ocorreu consumo de energia para romper a ligação entre moléculas do meio constituído por imiscível e este consumo de energia é dado pela seguinte equação proposta e deduzida no Anexo H.

$$ETG_i = \frac{\rho_o (\Delta H - RT)}{PM} \frac{\pi}{12} \left((D_i + 2d)^3 - D_i^3 \right) \quad (3)$$

Sendo:

ETG = Energia para formar gota de diâmetro D, em cal

ΔH = Calor latente de vaporização, em cal/mol

R = Constante dos gases, em 1,986 cal/mol K

T = Temperatura 298 K

D = Diâmetro da gota, em cm.

d = Diâmetro de espaço esférico ocupado por uma molécula, em cm

ρ_o = Massa específica do imiscível, em g/cm³.

A equação (3) sugere:

a – O fator $\rho_o(\Delta H - RT)/PM$ é uma constante para cada produto químico constituinte da gota e, é então proposto neste trabalho o símbolo θ com nome de “Dureza do Líquido”

b – Quanto maior for o diâmetro da gota maior é a energia consumida.

c – Quanto maior for a temperatura do meio, menor será a energia para formar uma gota. Esta constatação e o trabalho de Lawson (1967) não são concordantes e isto é um alerta de que a temperatura tem dupla ação no sistema de coalescência.

3. Dureza de líquido

A dureza do líquido θ proposta tem o seguinte modelo

$$\theta = \Delta H \frac{\rho_o}{PM} - RT \frac{\rho_o}{PM} \quad (4)$$

Faz-se $\rho_o\Delta H/PM$ igual a ΔH_v , que é o calor latente de vaporização expresso em cal/cm³. O termo ρ_oRT/PM pode ser considerado como uma constante C, visto que o valor RT é uma constante, pois a temperatura é padronizada a 298 K e, o valor de ρ_o/PM será sempre menor que a unidade para os imiscíveis em água. Nestas condições, a equação (4) toma a forma da equação da reta com a introdução da constante **a**.

$$\theta = a\Delta H_v - C \quad (5)$$

Constrói-se a Tabela 3.1 com o objetivo de mostrar a validade da equação (5), que relaciona os valores da Dureza de líquidos com as propriedades físicas de várias funções químicas.

Com os dados da Tabela 3.1, constrói-se um gráfico (Figura 3.2) tendo em ordenada o valor da dureza e em abscissa o valor do calor latente de vaporização em cal/cm³. Observa-se que a variação, destes dois parâmetros, tem a tendência de seguir a equação de uma reta, com coeficiente de correlação igual a 0,99937.

$$\theta = 0,93901\Delta H_v - 0,66605 \quad (6)$$

Tabela 3.1 Calor latente de vaporização, Dureza e Índice de deformação.

(*: Perry – 3ª edição, 1954 e Verneret, 1984)

	Produtos	*PM	*Solubil	*ρ	*ΔH	Dureza	*Viscosid	*Tensão	Índice deform.
		g/mol	%p/p	g/cm ³	cal/mol	cal/cm ³	g/cm.seg	g/seg ²	
	Água	18		1,000	9717	506,95	0,01	72,8	seg/m
ÉSTERES									
1	Acetato de etila	88,10	8,7	0,900	7.726,4	72,88	0,0045	23,9	0,01883
2	Acetato de isopropila	102,10	2,9	0,872	7.984,2	63,14	0,00525	24,5	0,02143
3	Acetato de propila	102,10	1,9	0,881	8.198,6	65,64	0,00585	24,3	0,02407
4	Acetato de isobutila	116,16	0,7	0,871	8.119,6	56,45	0,00697	23,7	0,02941
5	Acetato de butila	116,16	0,7	0,881	8.572,6	60,53	0,0075	25,1	0,02988
6	Acetato de n-pentila	130,20	0,2	0,875	9.804,1	61,91	0,00924	25,68	0,03598
7	Acetato de etil glicol	132,16	22,9	0,973	10.652,1	74,07	0,0132	31,8	0,04151
8	Acetato de octila	172,30	0	0,872	11.888,7	57,17	0,0154	25,9	0,05946
CETONAS									
1	Metiletilcetona	72,11	26,8	0,806	7.571,6	78,01	0,004	24,6	0,01626
2	Óxido de mesitila	98,14	2,8	0,856	8.557,8	69,48	0,00879	27,6	0,03185
3	Metilisobutilcetona	100,16	1,9	0,800	8.713,9	64,87	0,006	23,6	0,02542
4	Diisobutilcetona	142,30	0,06	0,807	-	-	0,01	22,2	0,04505
5	Diacetona álcool	116,16	2,3	0,939	9.862,0	74,94	0,032	31	0,10323
6	Ciclohexanona	98,15	2,8	0,948	9.618,7	87,19	0,0223	34,5	0,06464
7	Acetofenona	120,15	0,55	1,081	9.275,6	78,13	0,0184	40,1	0,04589
8	Isoforona	138,20	1,2	0,925	-	-	0,026	29,63	0,08775
ÁLCOOIS									
1	Isobutanol	74,10	10	0,803	10.240,6	104,56	0,0398	24,6	0,16179
2	n-Butanol	74,10	7,5	0,811	10.470,3	108,12	0,0291	24,6	0,11829
3	Pentanol-1	88,15	2,2	0,814	10.630,9	92,70	0,0331	25,6	0,12930
4	Ciclohexanol	100,16	3,6	0,949	10.777,2	96,50	0,0498	33,9	0,14690
HIDROCARBONETOS									
1	Benzeno	78,11	0,178	0,879	7.351,7	76,07	0,00603	28,18	0,02140
2	Ciclohexano	84,16	0,01	0,779	7.160,3	60,80	0,00896	24,38	0,03675
3	Hexano	86,18	0,001	0,659	6.896,1	48,21	0,00298	17,91	0,01664
4	Tolueno	92,14	0,0515	0,866	7.997,8	69,61	0,00551	27,92	0,01973
5	Heptano	100,21	0,0003	0,683	7.575,9	47,60	0,00396	19,8	0,02000
6	p-Xileno	106,16	0	0,881	8.600,0	66,46	0,00607	27,91	0,02175
7	Alfameltiestireno	118,17	-	0,911	9.150,0	65,98	0,0089	31,61	0,02816
8	Cumeno	120,19	0	0,862	8.970,0	60,09	0,00738	27,7	0,02664
SOLVENTES									
1	Nitrometano	61,40	11,1	1,131	8.270,6	141,44	0,0061	37,48	0,01628
2	Nitroetano	75,06	4,7	1,044	8.812,0	114,33	0,00638	32,66	0,01953
3	Bissulfeto de carbono	76,14	0,29	1,255	5.291,7	77,47	0,0036	33,07	0,01089
4	Cloreto de metileno	84,90	1,3	1,326	6.681,6	95,11	0,00425	28,12	0,01511
5	2-Nitropropano	89,09	1,7	0,982	8.793,2	90,40	0,00721	29,67	0,02430
6	Clorofórmio	119,40	0,815	1,489	7.020,7	80,17	0,00563	27,16	0,02073
7	Tricloroetileno	131,40	0,11	1,464	7.516,1	77,15	0,0058	29,5	0,01966
8	Tetracloroeto carbono	153,80	0,08	1,594	7.167,1	68,15	0,00965	26,77	0,03605
9	Percloroetileno	165,80	0,015	1,622	8.298,3	75,39	0,0088	32,32	0,02723

Com este conceito de dureza de líquido é então possível estabelecer:

a- Para haver formação de gotas há uma necessidade de consumo de energia, equação (3) e, cada produto químico tem sua característica própria para formar uma quantidade de gotas de acordo com a sua dureza.

b- Com o conceito de dureza de líquido é possível estabelecer que fluxos fluindo em regime laminar (baixo nível de energia) produzem pouca quantidade de gotas em relação a fluxos em regime turbulento com alto nível de energia aplicada. Este conceito estabelecido deve orientar na concepção de tecnologia para transporte de águas com imiscíveis.

c- O conceito de dureza de líquido mostra que quanto maior for a temperatura do meio, menor é a energia para formar gotas. Logo o sistema coalescedor é mais eficiente em baixas temperaturas.

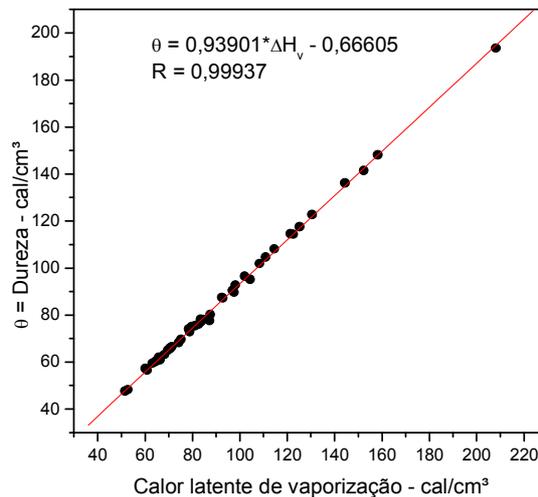


Figura 3.2. Variação do coeficiente de dureza com o calor latente.

4. Distribuição do diâmetro de gotas

Propõe-se o seguinte mecanismo de formação de gotas: “Uma quantidade de energia atingindo um volume de imiscível em água faz com que este imiscível se desintegre formando gotas com diâmetros e velocidades iniciais proporcionais à intensidade da energia aplicada, à dureza do líquido e ao arranjo das moléculas no meio do líquido imiscível. Desta forma, gotas com diâmetros diferentes e velocidades diferentes são lançadas ao longe do ponto de impacto. Neste lançamento, ocorre a perda de velocidade das gotas, e isto possibilita os choques entre as gotas inicialmente formadas, gerando gotas maiores, com redu-

ção do número de gotas inicialmente formadas. Isto leva a um aumento da distância média entre as gotas. Este processo de choques entre gotas irá existir até que uma distância média de gotas venha impedir novos choques e nesta condição fica estabelecida a distribuição de gotas em função do diâmetro da gota. Quando a distância entre gotas é tal que não ocorrem choques, a distribuição de diâmetro de gotas atinge um equilíbrio para o nível de turbulência existente. Neste estado de equilíbrio, fica criada uma distribuição estável de diâmetro de gotas, que é específica para cada tipo de imiscível”.

Foram realizadas análises de distribuição de diâmetro de gotas com produtos químicos das três classes de imiscíveis em água (Introdução). Para estas análises foi usado o instrumento de nome comercial Malvern, cujo princípio de medida da distribuição está no maior ou menor desvio do feixe de raio laser que passa através da mistura água-imiscível. Um sensor eletrônico capta estas variações no feixe do raio laser e envia a um hardware programado para registrar, calcular, arquivar e imprimir uma tabela com o respectivo gráfico sobre a distribuição do diâmetro das gotas. No anexo I estão registrados: a metodologia da análise de distribuição do diâmetro de gotas, o fluxograma do instrumento de medida e todos os resultados das análises realizadas. As Figuras 3.3a-e mostram um padrão peculiar da distribuição do diâmetro das gotas para diferentes funções químicas imiscíveis em água.

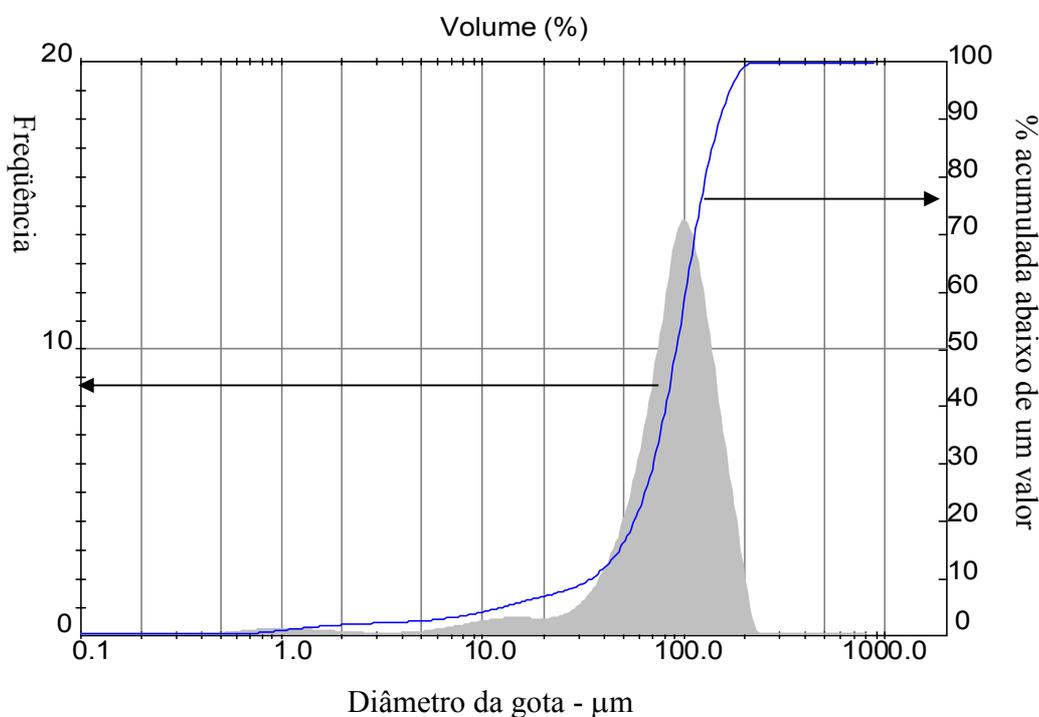


Figura 3.3a - Distribuição do diâmetro de gotas de Tolueno em água (Dados Reais).

As Figuras 3.3a-e mostram os gráficos onde em ordenada à esquerda está o valor da frequência de distribuição dos diâmetros de gotas. A ordenada à direita mostra a percentagem acumulada abaixo de um valor de diâmetro de gota. Em abscissa é mostrado o diâmetro de gotas.

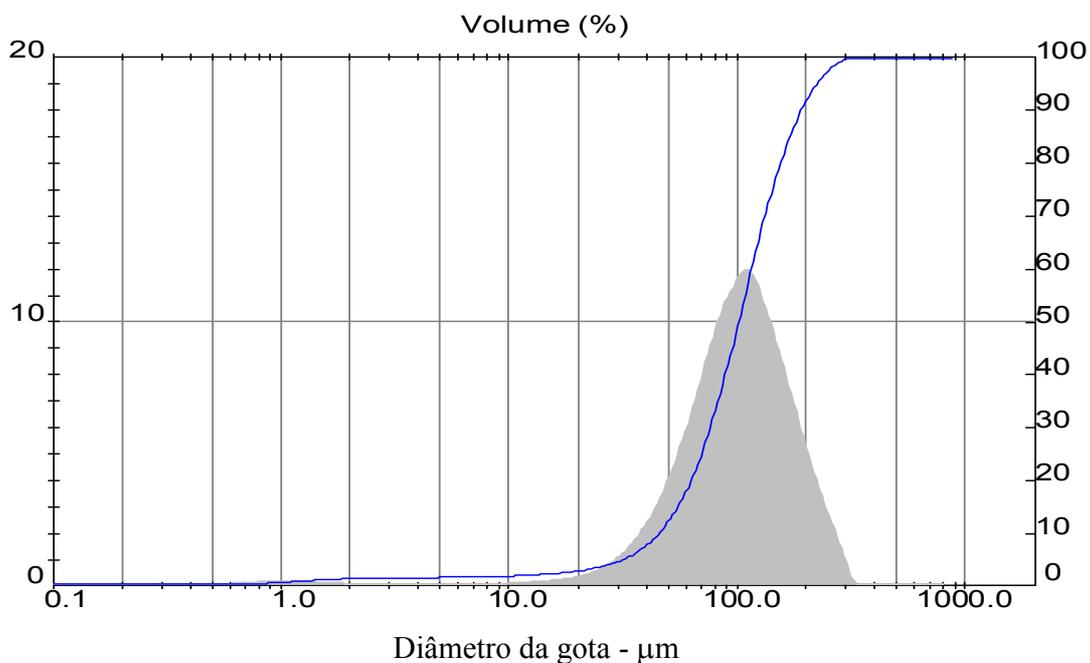


Figura 3.3b - Distribuição do diâmetro de gotas de Cumeno em água (Dados Reais)

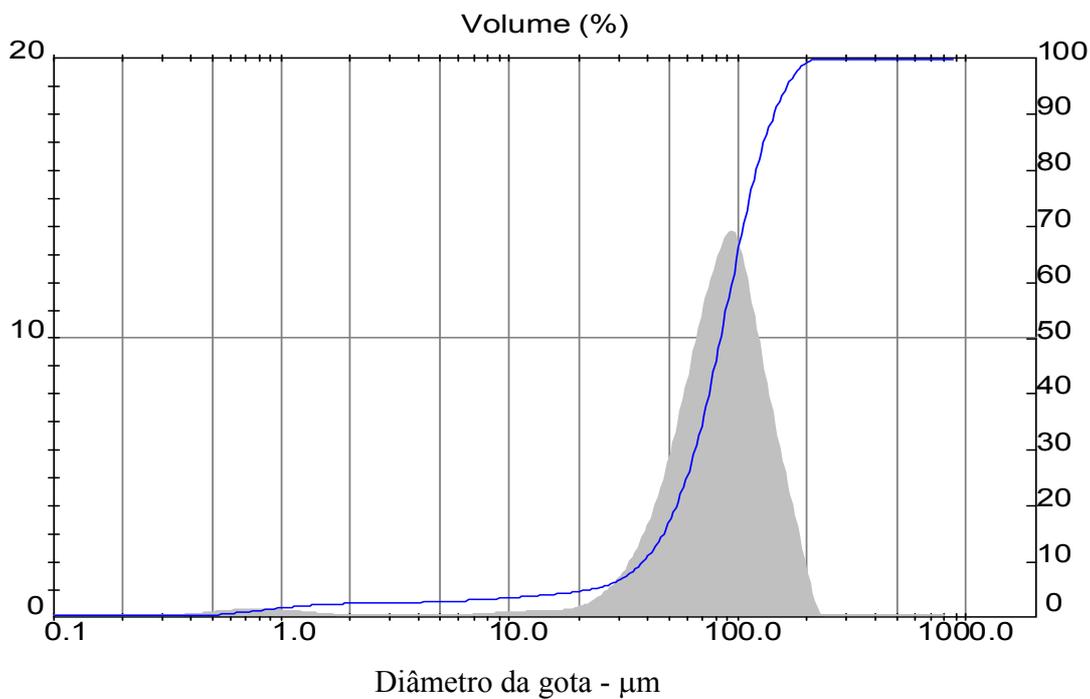


Figura 3.3c - Distribuição do diâmetro de gotas de alfa Metilestireno em água (Dados Reais)

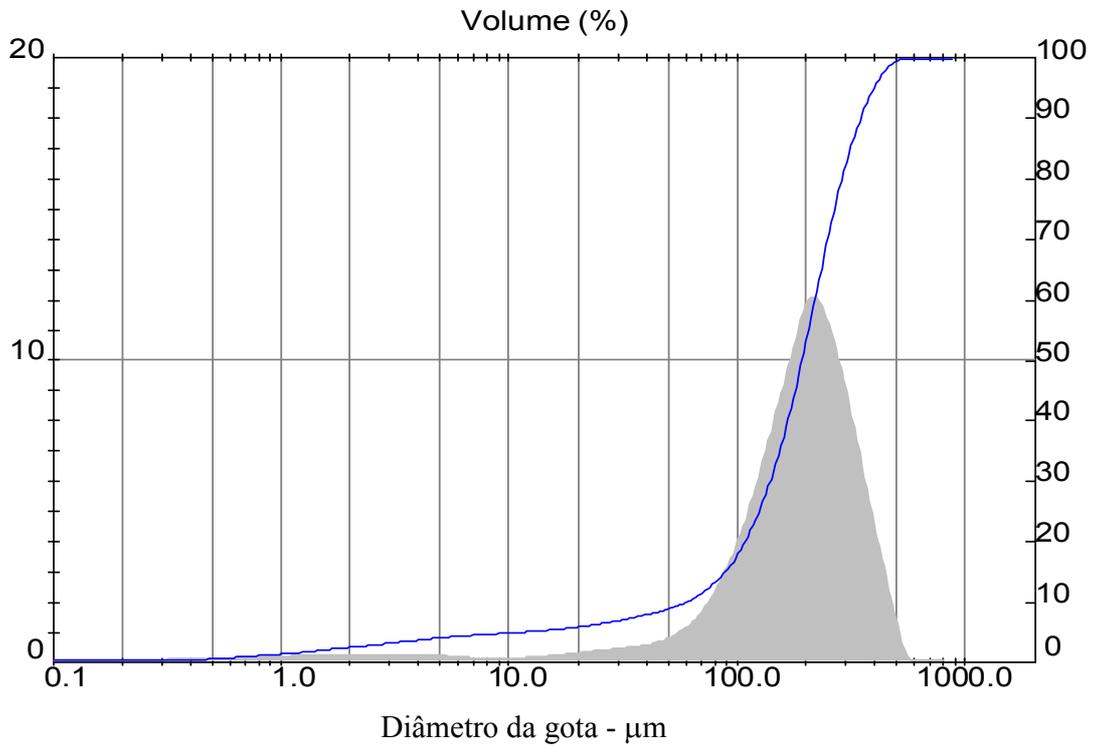


Figura 3.3d - Distribuição do diâmetro de gotas óleo de soja em água (Dados Reais)

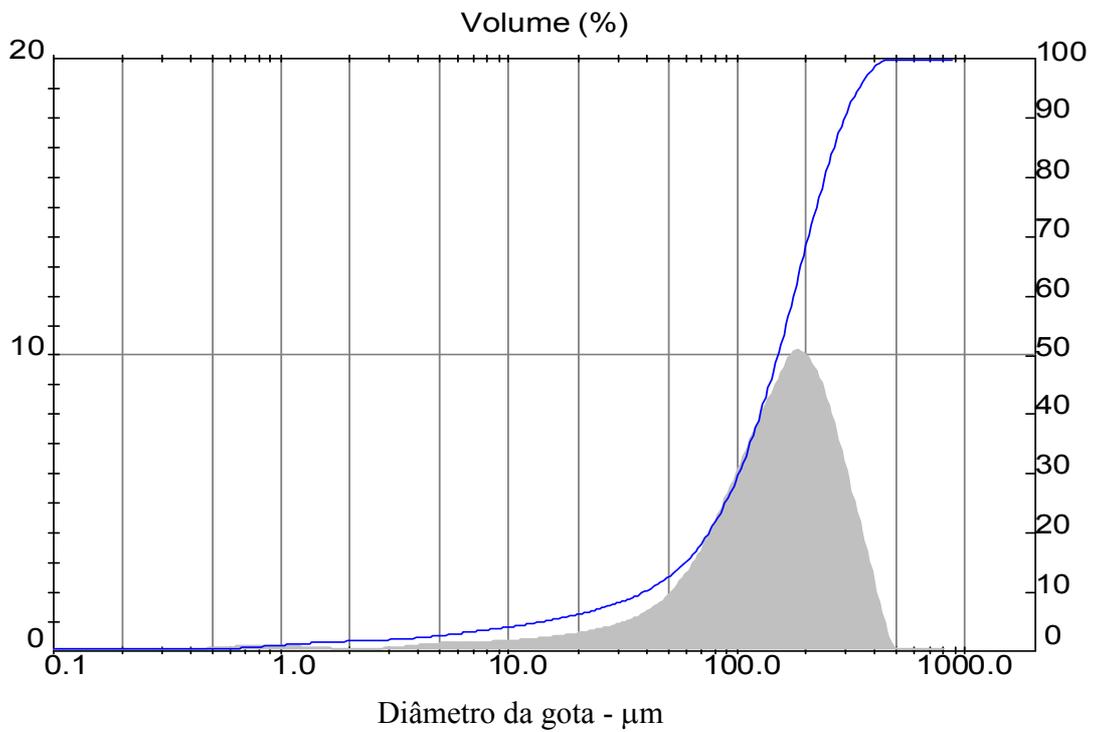


Figura 3.3e - Distribuição do diâmetro de gotas óleo lubrificante (Dados Reais)

No Anexo I estão relacionados os resultados das análises de medidas da distribuição do diâmetro das gotas de diferentes imiscíveis em água. Com estes resultados é então possível construir gráficos com várias faixas de diâmetro de gotas para visualizar a variabilidade de cada espécie de imiscível. Desta forma são construídas as Figuras 3.4a-c.

Analisado as Figuras 3.4a-c é possível estabelecer:

- a- A variabilidade de distribuição do diâmetro de gotas em água é específica para cada espécie química. A distribuição do diâmetro de gotas não é aleatória.
- b- Gotas com diâmetro inferior a 10 μm têm uma distribuição exponencial.
- c- Gotas de diâmetro maior que 10 μm e menor que 60 μm tem uma distribuição semelhante a de uma reta.
- d- Gotas de grande diâmetro, maior que 100 μm , têm uma distribuição não linear.

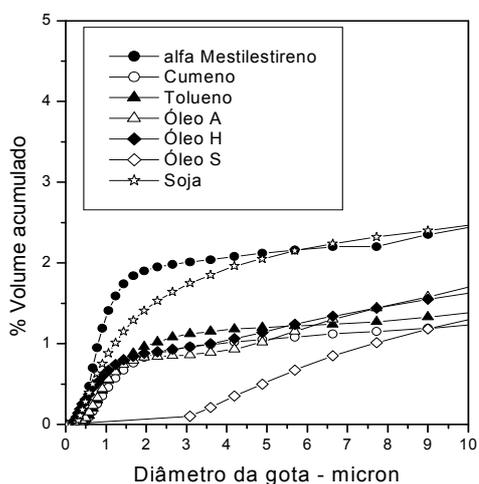


Figura 3.4a Distribuição de gotas até 10 μm

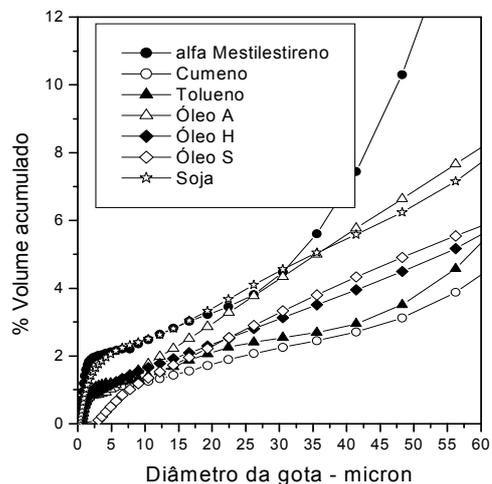


Figura 3.4b Distribuição de gotas até 60 μm

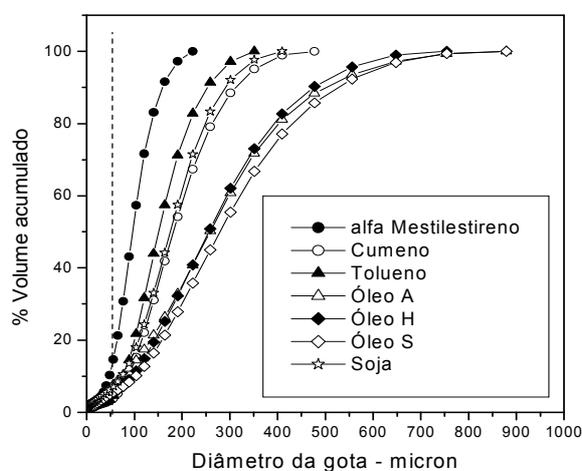


Figura 3.4c Distribuição de gotas até 1000 μm

5. Modelos de distribuição de frequência

A metodologia adequada para medir a distribuição de diâmetro de gotas é a utilização do instrumento Malvern, desde que se tenha disponível uma amostra da mistura água-imiscível.

Durante os trabalhos de engenharia de projeto de uma instalação química, muitas vezes não existe a possibilidade de se ter uma amostra para determinar a distribuição de diâmetro pelo instrumento Malvern. Nestes casos, o que existe é o fluxograma da instalação com o seu balanço material. Assim, com o objetivo de tornar acessível a medida de distribuição de gotas, quando não existe amostra, é que se buscou um modelo de distribuição de frequência para estimar esta distribuição de diâmetro de gotas. O anexo G mostra os principais modelos de distribuição de frequência disponíveis em literatura. O único modelo que apresenta resultados semelhantes aos dados reais é o modelo Weibull, porém para diâmetro de gotas até 8 μm . No Anexo G, também está registrado um modelo proposto, neste trabalho, utilizando redes neurais, o qual fornece bons resultados para diâmetro de gotas até 8 μm .

Neste trabalho, criou-se também um algoritmo baseado no método estocástico Monte Carlo, apresentado no anexo M, para estimar a distribuição de diâmetro de gotas até um diâmetro de 40 μm . A finalidade do desenvolvimento deste algoritmo é possibilitar a estimativa rápida da distribuição de gotas, sem a necessidade do instrumento Malvern. Este método estimativo poderá ser de grande utilidade nos trabalhos da escolha de equipamentos de separação de imiscível, durante a fase do projeto da fábrica. Com os dados reais apresentados no anexo I, foi possível validar os seguintes modelos:

Para diâmetro de gotas menor ou igual a 10 μm , o modelo é:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_1^k n_i} \quad (7)$$

$$PA_j = a \sum_{i=1}^j P_i \quad (8)$$

Para diâmetro de gotas maior que 10 μm , o modelo é:

$$PA_i = PA_j + \sum_{i=j+1}^k b \exp\left(-\frac{D_i}{n_i}\right) \quad (9)$$

Sendo:

n_i = Numero de ocorrência de gotas de diâmetro D_i

k = Diâmetro de gotas de 1 até 40 μm

j = Varia de 1 até o máximo valor do diâmetro que tem distribuição tipo exponencial

i = Índice de diâmetro variando de 1 até 40

D_i = Diâmetro da gota i , em μm

P_i = Probabilidade individual

PA_i = Probabilidade acumulada até um valor de diâmetro D_i

Constantes do algoritmo:

Óleo comestível: $a = 0,9$, $b = 0,19$, $j = 9$

Óleo lubrificante comum: $a = 0,39$, $b = 0,15$ a $0,27$, $j = 6$

Solvente petroquímico: $a = 0,75$, $b = 0,28$ a $0,35$, $j = 6$ a 8

As Figuras 3.5a-d mostram os resultados obtidos com a aplicação do algoritmo de Monte Carlo desenvolvido e também comprovam sua eficiência. Sabendo-se o tipo de i-miscível e sua concentração na água, a utilidade do método Monte Carlo está em:

- a- Estimar a distribuição de diâmetro de gotas, o que pode auxiliar na escolha da tecnologia de separação disponível no mercado.
- b- Escolhendo a tecnologia e tendo a distribuição de gotas, é possível estimar a quantidade de imiscível não separada.

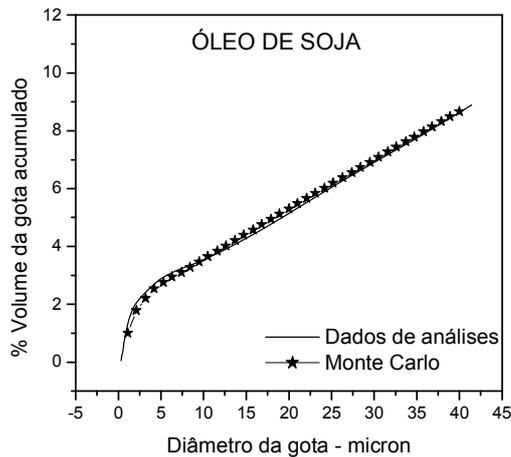


Figura 3.5a Óleo de soja em água

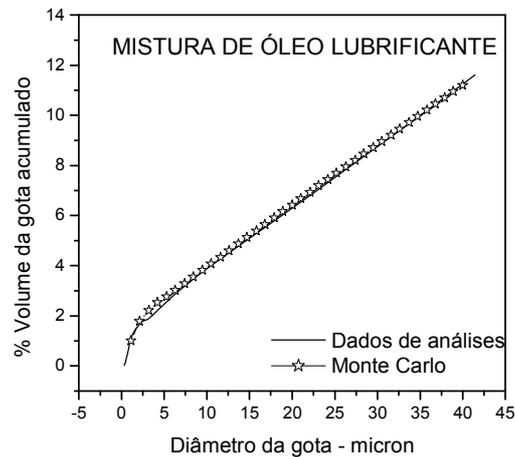


Figura 3.5b Óleo lubrificante em água

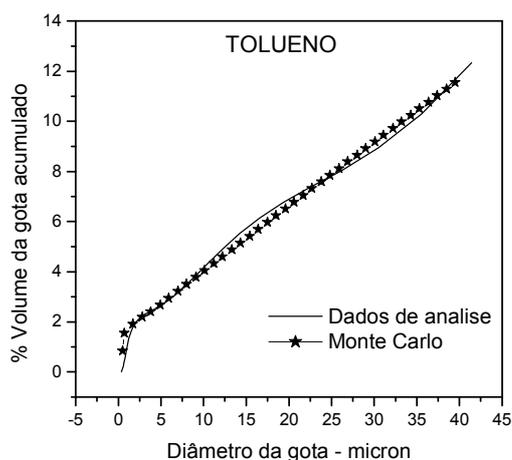


Figura 3.5c Tolueno em água

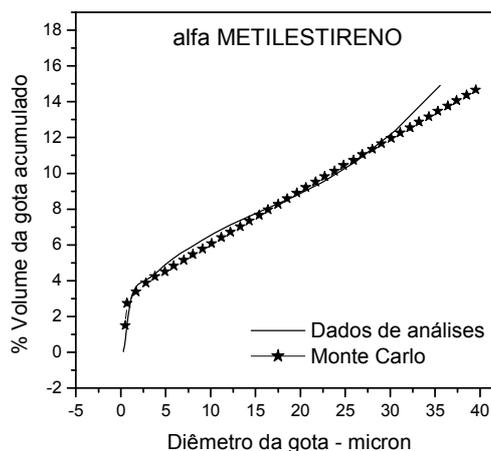


Figura 3.5d alfa Mestilestireno em água.

6. Índice de deformação da gota

No anexo F, foi deduzida a “fração de deformação linear” da superfície da gota como f_d igual a $x/\pi D$ (eq. 5 do anexo F) e, uma equação (4) que é reescrita baixo::

$$\frac{x}{\pi D} = 3v \frac{\mu}{\gamma} \quad (10)$$

Sendo:

x = O comprimento deformado sobre a superfície da gota

μ = Viscosidade do imiscível

γ = Tensão superficial do imiscível

v = Velocidade do meio líquido

D = Diâmetro da gota do imiscível.

As unidades das variáveis são homogêneas.

A equação (10) sugere as seguintes conclusões: Para um dado diâmetro D de uma gota que corresponde a um dado produto químico, a viscosidade e a tensão superficial são constantes. Logo a deformação x só vai depender da velocidade do meio líquido. Dentro desta condição estabelecida é então possível propor que a razão μ/γ é o “índice de deformação” da gota daquele produto químico e, é uma propriedade física específica para cada tipo de imiscível.

Com os dados da Tabela 3.1 constrói-se a Figura 3.6, com a viscosidade em abscissa e o índice de deformação em ordenada.

Uma análise sobre os dados da Tabela 3.1 mostra que o índice de deformação da gota é mais dependente da viscosidade do que de qualquer outro parâmetro, porém existe

uma relativa relação de mesma tendência entre o peso molecular e o índice de deformação. A solubilidade (entre 0 até 12,5 %) em água não produz grandes variabilidades do índice de deformação. A Figura 3.6 mostra que existe uma tendência linear na variabilidade do índice de deformação em função da viscosidade do imiscível. Generalizando, quanto maior for o valor da viscosidade, maior é a deformação da gota.

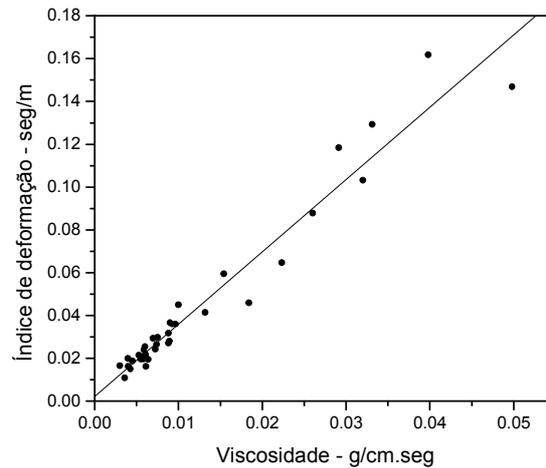


Figura 3.6 Índice de deformação de gotas versus viscosidade

7. Pressão interna da gota de imiscível.

O anexo K mostra a equação que estima a pressão de vapor na superfície da gota em função do raio da gota e tensão superficial, assim reescrita:

$$\frac{P_e}{P_o} = \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{r RT}\right) \quad (11)$$

O anexo K mostra também a relação entre a tensão superficial da gota, raio da gota e pressão interna na área de raio r da gota, assim reescrita:

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad (12)$$

Sendo:

P_e = Pressão vapor na superfície da gota, em dinas/cm².

P_o = Pressão de vapor do produto químico, em dinas/cm².

P = Pressão interna da gota dinas/cm²

V_m = Volume molar, em cm³.

R = Constante igual a $8,31 \times 10^7$ dinas.cm/K.

T = Temperatura da gota, Kelvin.

r = Raio da gota, em cm.

γ = Tensão superficial da gota, em dinas/cm.

Somando as equações (11) e (12), resulta:

$$P = \frac{RT}{V_m} \ln\left(\frac{P_e}{P_o}\right) \quad (13)$$

A equação (13) mostra que um aumento na pressão de vapor na superfície da gota implica num aumento na pressão interna da gota. Para melhor visualização é construída a Tabela 3.2 com valores das variáveis da equação (11) para calcular os valores de P_e/P_o , variando o diâmetro da gota entre 0 até 40 μm e, em seguida é construído o gráfico mostrado na Figura 3.7.

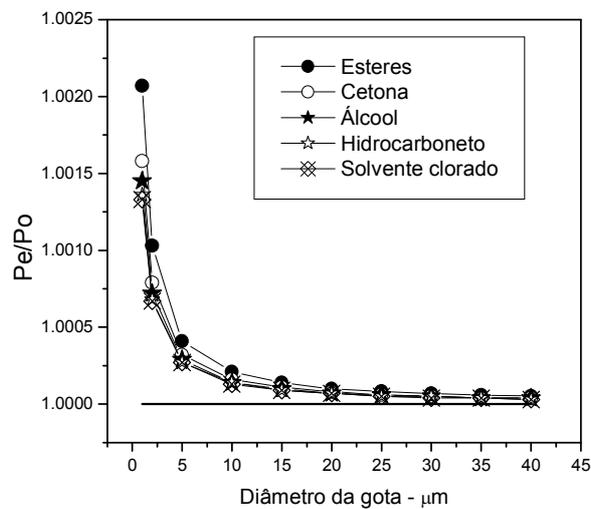


Figura 3.7 Aumento da pressão de vapor na superfície da gota versus diâmetro da gota

Analisando o gráfico da Figura 3.7 é possível estabelecer:

- a- A taxa de aumento da pressão de vapor na superfície da gota (P_e/P_o) só é significativa para diâmetros de gotas maior que zero e menor que 40 μm . Isto leva a mesma variação para a pressão interna da gota segundo a equação (13).
- b- A grande variação do aumento da pressão interna se verifica em gotas com diâmetro inferior a 5 μm . Esta propriedade pode explicar a dificuldade das gotas de pequenos diâmetros sofrerem coalescência. Assim, uma gota de 1 μm tem uma pressão interna maior que uma gota de 5 μm . Se estas duas gotas se chocarem, é possível ocorrer a coalescência, mas gotas de diâmetro semelhantes a 1 μm dificilmente coalescem pelo simples choque, visto que as pressões internas são iguais. Para que gotas pequenas venham a coalescer é importante que haja condições operacionais para que elas se choquem com gotas de maior diâmetro, as quais têm pressões internas menor que as gotas pequenas.

Tabela 3.2. Dados para estimar a pressão interna da gota.
 (* Perry 3ª edição, Verneret, 1984)

	Produtos	*PM	*ρ	P vapor mmHg	V mol cm ³	Tensão
		g/mol	g/cm ³			dinas/cm
ÉSTERES						
1	Acetato de etila	88.1	0.9	74.7000	97.89	23.9
2	Acetato de isopropila	102.1	0.872	43.2000	117.09	24.5
3	Acetato de propila	102.1	0.881	25.0000	115.89	24.3
4	Acetato de isobutila	116.16	0.871	13.0000	133.36	23.7
5	Acetato de butila	116.16	0.881	7.8000	131.85	25.1
6	Acetato de metil glicol	118.13	1.005	3.0000	117.54	31.7
7	Acetato de n-pentila	130.2	0.875	6.0000	148.80	25.68
8	Acetato de etil glicol	132.16	0.973	1.2000	135.83	31.8
9	Acetato de octila	172.3	0.872	0.2700	197.59	25.9
CETONAS						
1	Acetona	58.1	0.792	186	73.36	23.7
2	Metilacetona	72.11	0.806	71.2	89.47	24.6
3	Óxido de mesitila	98.14	0.856	8	114.65	27.6
4	Metilisobutilcetona	100.16	0.8	15.2	125.20	23.6
5	Diisobutilcetona	142.3	0.807	1.7	176.33	22.2
6	Diacetona álcool	116.16	0.939	0.81	123.71	31
ÁLCOOIS						
1	Metanol	32.04	0.791	96.1	40.51	22.5
2	Etanol	46.07	0.789	44	58.39	22.3
3	Isopropanol	60.1	0.786	32.4	76.46	21.7
4	Propanol	60.1	0.803	14.5	74.84	23.8
5	Isobutanol	74.1	0.803	87.1	92.28	24.6
6	n-Butanol	74.1	0.811	5.5	91.37	24.6
7	Pentanol-1	88.15	0.814	2.35	108.29	25.6
8	Álcool furfúrilico	98.1	1.128	0.6	86.97	38
9	Ciclohexanol	100.16	0.949	1.1	105.54	33.9
HIDROCARBONETOS						
1	Benzeno	78.11	0.879	95.2	88.86	28.18
2	Ciclohexano	84.16	0.779	98	108.04	24.38
3	Hexano	86.18	0.659	151.3	130.77	17.91
4	Tolueno	92.14	0.866	28.5	106.40	27.92
5	Heptano	100.21	0.683	45.7	146.72	19.8
6	p-Xileno	106.16	0.881	1	120.50	27.91
SOLVENTES						
1	Nitrometano	61.4	1.131	27.3	54.29	37.48
2	Nitroetano	75.06	1.044	15.8	71.90	32.66
3	Bissulfeto de carbono	76.14	1.255	297.5	60.67	33.07
4	Dimetilssulfóxido	78.14	1.095	0.57	71.36	43.54
5	Cloreto de metileno	84.9	1.326	348.9	64.03	28.12
6	2-Nitropropano	89.09	0.982	13	90.72	29.67
7	Clorofórmio	119.4	1.489	159.6	80.19	27.16
8	Tricloroetileno	131.4	1.464	57.8	89.75	29.5
9	Tetracloroeto de carbono	153.8	1.594	89.5	96.49	26.77
10	Percloroetileno	165.8	1.622	20	102.22	32.32

8. Tensão superficial da gota

No anexo K está descrito o conceito físico da tensão superficial e o modelo que relaciona a tensão superficial com diâmetro da gota, pressão e força interna à gota. Existem modelos para estimar a tensão superficial em função do desenho da molécula (paracoro). Outros modelos envolvem a pressão crítica com temperatura crítica e o fator acêntrico. Todos estes modelos têm o seu valor acadêmico, porém eles ficam penalizados pela falta de parâmetros de uso operacional em processos químicos.

No anexo K, item 7, está expresso o desenvolvimento de uma proposta de modelo para estimar a tensão superficial envolvendo os parâmetros: calor latente de vaporização, peso molecular e massa específica do produto químico. A Figura K.1 (Anexo K), mostra uma boa coincidência entre os valores estimados pelo modelo proposto com os valores reais. Este modelo para estimar a tensão superficial poderá ser de utilidade na falta de dados, visto que os parâmetros envolvidos no modelo são facilmente obtidos em tabelas.

Está demonstrado pela equação (10) e Figura 3.6 que a tensão superficial e a viscosidade podem interferir na deformação das gotas de diâmetro entre 0 a 40 μm . É intuitivo que a maior ou menor deformação de gotas interfere na eficiência da coalescência. Assim, a tensão superficial e a viscosidade do imiscível devem participar no modelo que mede a cinética da coalescência.

9. Conclusão

Está demonstrada neste Capítulo 3 a influência dos oitos parâmetros, características de cada espécie química, sobre o comportamento de gotas de imiscível em água. Analisando o funcionamento da Torre coalescedor, proposta deste trabalho, frente aos comportamentos estabelecidos, é possível concluir:

a- O fluxo da mistura água-imiscível dentro da Torre coalescedor é descendente e, em função da ação da força da gravidade, e não existe aplicação de energia externa para o movimento do fluido. Esta dinâmica de fluxo leva a um mínimo de energia aplicada, o que pode traduzir em baixa formação de gotas.

b- O fluxo está escoando na forma de filme sobre o recheio, dentro da Torre coalescedor, o que leva a uma tendência de concentrar gotas num pequeno volume de filme. Isto possibilita a um maior número de choques entre as gotas. Nesta situação, os parâmetros: Pressão interna, Distribuição de gotas, Diâmetro de gotas e Dureza de líquido ficam minimizados quanto a suas influências no processo de coalescer, visto que as gotas tendem a ficar muito próximas, dentro do filme de líquido.

c- O funcionamento da Torre coalescedor não tem capacidade para suavizar as influências dos parâmetros: Gradiente de massa específica, Índice de deformação e Tensão superficial. Não é possível alterar estes parâmetros, que são propriedades da matéria, pela ação física pontual ocorrendo na Torre coalescedor. Estes parâmetros devem estar presentes nos modelos matemáticos que venham explicar a cinética da coalescência, bem como justificar o tamanho da Torre coalescedor.

CAPÍTULO 4 – CINÉTICA DA COALESCÊNCIA

Este capítulo trata da proposta de um mecanismo da coalescência e de uma equação da cinética da coalescência de gotas de imiscíveis em água escoando dentro de um filme. Informações importantes disponíveis em literatura foram aproveitadas, que somadas com as observações do autor deste trabalho, possibilitaram estabelecer os modelos propostos.

1. Mecanismo da coalescência

Os autores que foram consultados [Jeffreys e Hawksley (1965), Lawson (1967), Chen et al. (1984), Menon e Wasan (1987), Fox e Fan (1988), Danov et al. (1994), Chen e Pu (2001), Narsimhan (2003)] estudaram os fatores que influenciam a coalescência em termos de propriedades físicas do imiscível e tempo de coalescência dentro de um sistema com concentração homogênea de gotas, o que não é comum em águas residuárias. Estes autores também consideraram duas ou mais gotas coalescendo sem considerar a distribuição de diâmetro e não fizeram referência sobre o que leva as gotas colidirem e também não é demonstrado que a coalescência é um resultado da associação de processos físicos.

A maioria dos estudos sobre a aplicação da coalescência considera que as pequenas gotas se depositam uma sobre outras, sobre uma superfície, o que leva a formar uma gota maior para logo em seguida se desprender da superfície. Este processo de coalescência às custas de uma superfície, gera gotas secundárias, e pode ser explicado pelo fato de que os produtos químicos sempre apresentam um fator de aderência à superfícies sólidas. A Figura 4.1 esclarece muito bem este tipo de processo.

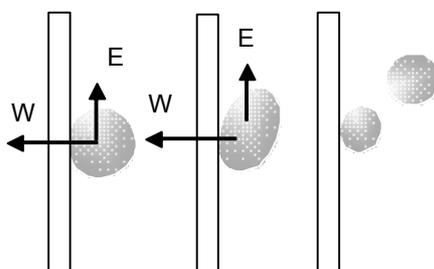


Figura 4.1. Aderência e empuxo da gota.

Na Figura 4.1, W é o trabalho de aderência (Anexo K) igual a $\gamma_{ia}(1 + \cos\theta)$ e o fator E o empuxo (Anexo D), que é igual a $(\pi/6)g\rho_a D^3$. O valor do produto gD^3 é muito menor que o valor de γ_{ia} (tensão interfacial imiscível-água) e isto impede que a gota se desprenda da superfície. A gota aderida na superfície aumenta de tamanho com o processo de coalescência. Isto resulta no aumento do empuxo, o suficiente para poder arrancar um pedaço da gota aderida, formando uma pequena gota e, o resto da gota fica retido na superfície devido a aderência. Os estudos de G. B. Lawson (1967) e Donghao Chen e Bingyin Puf (2001) mostram que em coalescedor de recheio inundado (Capítulo 1, Figuras 1.5 e 1.6) ocorre a formação de gotas secundárias.

2. Proposta de um mecanismo de coalescência

Neste estudo que segue, é a proposta do autor deste trabalho para o mecanismo da coalescência para imiscíveis dispersos em águas residuárias, com o objetivo de evitar a formação de gotas secundárias. As condições de coalescência, descritas abaixo, representam as mais prováveis condições reais de águas residuárias, a saber:

- 1° - Não existe um filme de imiscível escoando junto com a água.
- 2° - O imiscível não está distribuído de forma homogênea na água residuária.
- 3° - A água residuária tem uma velocidade de fluxo.
- 4° - As gotas de diâmetro maior que 40 μm separam-se facilmente do meio aquoso.
- 5° - As gotas de diâmetro menor que 40 μm adquirem a mesma velocidade de fluxo da água residuária.
- 6° - A distribuição de diâmetro de gotas está em equilíbrio proporcional à velocidade de fluxo da água residuária.
- 7° - A temperatura e pressão estão nas condições ambientais.
- 8° - O imiscível pode estar presente na água residuária de forma intermitente.
- 9° - A coalescência pode ocorrer no meio da água, não havendo uma superfície que venha facilitar a coalescência.
- 10° - O pH da mistura água-imiscível deve ser ácido. A maioria dos imiscíveis em água, quando em presença de pH alcalino, forma ésteres, o que leva à geração de emulsão de difícil separação. Neste caso, a coalescência não tem muita eficácia.

Para uma associação de gotas formar uma só gota maior (coalescência) é necessária a realização de três processos físicos independentes e em série, o que caracteriza a coalescência como sendo o resultado de processos físicos.

Primeiro processo.

As gotas dentro do meio aquoso em fluxo contínuo atingem um equilíbrio de distribuição de diâmetros (Anexo I) e por esta razão não há coalescência. As gotas estão separadas a uma distância δ e têm o mesmo sentido de velocidade. Esta distância δ é suficientemente grande para impedir a coalescência e a velocidade de escape da gota não é suficiente para produzir choques (Figura 4.2).

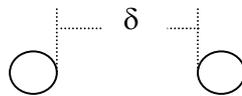


Figura 4,2. Distância entre gotas

Segundo processo.

É necessário um processo físico ou um modelo de fluxo para fazer a aproximação das gotas até a uma distância de choque. Destas duas opções, a mais simples é o fluxo escoando na forma de um filme de água e com velocidade suficiente para dar às gotas a energia cinética E para vencer a resistência do escoamento da água entre as duas ou mais gotas (Figura 4.3). A resistência causada pelo escoamento da água é medida principalmente pela viscosidade μ da água.

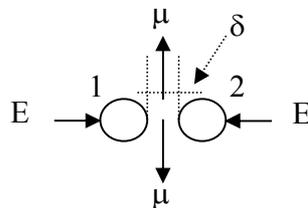


Figura 4.3. Escoamento do filme de água

Terceiro processo

Pode ocorrer que duas gotas em contacto não venham coalescer, e sobre estas gotas, outras gotas menores venham ser depositadas formando um cacho, semelhante ao cacho de uvas. As gotas que estão no centro do cacho sofrem uma pressão devido ao peso das demais gotas. Isto leva a uma ou mais gotas romperem-se, espalhando moléculas sobre a superfície das demais gotas, o que leva a coalescência (Figura 4.4).

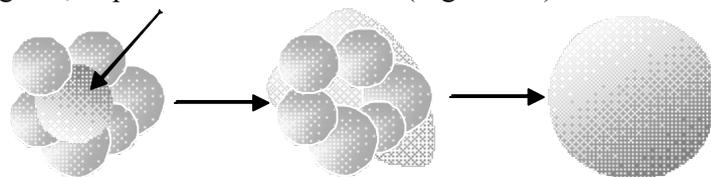


Figura 4.4. Coalescência de gotas em cacho.

É intuitivo que neste processo estão envolvidas: a viscosidade, tensão superficial e massa específica do imiscível.

Este fenômeno pode ser verificado experimentalmente com aqueles medicamentos em emulsão que são gotejados em água para então serem ingeridos.

3. Modelo de cinética da coalescência em filme de líquido

Considera-se que a coalescência ocorre desde que as gotas de imiscíveis estejam contidas num volume adequado. A metodologia aqui utilizada, que é uma proposta para desenvolver um modelo de cinética da coalescência, compreende:

1. Relacionar todas as variáveis independentes que definem este volume de coalescência.
2. Estabelecer, de forma individual, se a variável tem uma ação direta ou inversa na definição do volume.
3. Definida a ação da variável, ela é introduzida numa equação da proporcionalidade na forma de um produto e, tendo um expoente que venha adequar o seu valor.
4. A equação da proporcionalidade sendo simplificada resulta no modelo de cinética da coalescência em filme de líquido.
5. A escolha das variáveis, apresentadas a seguir, está embasada no ensaio piloto realizado em 1984, no estudo do comportamento de gotas em água (Capítulo 3) e nas informações registradas nos Anexos.

a- Temperatura.

Um aumento na temperatura da mistura água-imiscível pode aumentar a solubilidade, o que aumenta a dificuldade de separação, e reduz a tensão superficial. Uma redução na temperatura da mistura pode reduzir a solubilidade, o que favorece a separação, e aumenta a tensão superficial. O parâmetro temperatura é importante na definição de um volume, porém é mais viável fixar esta temperatura como sendo a ambiente (Capítulo 2). Com esta justificativa, a temperatura não deverá participar diretamente da equação.

b- Pressão

Um sistema aquoso com imiscíveis sob pressão pode facilitar a coalescência, porém torna-se ineficaz no momento da despressurização para o despejo, devido a geração de gotas de imiscíveis (Anexo K, item 5). Assim, o parâmetro pressão do meio aonde ocorre a coalescência é fixada como sendo a atmosférica.

c- Tensão superficial do imiscível

Os estudos já realizados por Chen et al. (1984) mostram um aumento no tempo de coalescência com a diminuição da tensão superficial. Utilizando esta informação, é possível estabelecer que o volume para a coalescência deve sofrer a mesma variação com a tensão superficial e, a equação da proporcionalidade toma a seguinte forma:

$$V_c = f \left(\frac{1}{\gamma_i^o} \right) \quad (14)$$

Sendo:

V_c = Volume para ocorrer a coalescência

γ_i = Tensão superficial do imiscível

o = Expoente de intensidade de influência, adimensional

f = Fator de proporcionalidade

d- Concentração de imiscível

A concentração de imiscível é expressa em massa por volume. O número que mede esta concentração pode ser fracionado, o que não é possível em se tratando de concentração de gotas expressa em número de gotas por volume. Não é adequado em processos físico ou químico utilizar modelos com variável que não admite valores fracionados. Assim, a variável concentração a ser introduzida na equação da proporcionalidade refere-se à massa por volume. Quanto maior for a concentração de imiscível, maior é o volume que este imiscível irá ocupar. Desta forma, o volume varia de forma diretamente proporcional à concentração de imiscível. Introduzindo a variável na equação (14), resulta:

$$V_c = f \left(\left(\frac{1}{\gamma_i^o} \right) C_g^n \right) \quad (15)$$

Sendo:

C_g = Concentração de imiscível.

n = Expoente de intensidade, adimensional.

e- Distância média entre gotas

É intuitivo que quanto menor for a distância média entre as gotas, maior será a probabilidade das gotas coalescerem. Isto leva a entender que o tipo de fluxo da mistura água-imiscível deva ser laminar. Assim, quanto maior for a espessura do filme de líquido,

menor é a probabilidade das gotas coalescerem. Logo o volume do coalescedor varia de forma direta com a espessura do filme. A equação (15) fica ampliada:

$$V_c = f\left(\left(\frac{1}{\gamma_i^o}\right)C_g^n(\delta^p)\right) \quad (16)$$

Sendo:

δ = Espessura do filme.

p = Expoente de intensidade, adimensional.

f- Viscosidade

Jeffreys e Hawksley (1965) apresentam um modelo matemático para determinar o tempo de coalescência e mostra que a ação da viscosidade é diretamente proporcional a este tempo. Logo, o volume onde está ocorrendo a coalescência pode depender deste tempo de coalescência e isto leva a estabelecer que a viscosidade do imiscível tem uma ação diretamente proporcional sobre o volume V_c . Introduzindo a viscosidade na equação (16), resulta:

$$V_c = f\left(\left(\frac{\mu_i^q}{\gamma_i^o}\right)C_g^n(\delta^p)\right) \quad (17)$$

Sendo:

μ_i = Viscosidade do imiscível.

q = Expoente de intensidade, adimensional.

g- Vazão

A vazão é um parâmetro que tem uma relação diretamente proporcional com o tempo e com o volume do meio para que um fenômeno possa ocorrer. Desta forma, a vazão de água-imiscível também deve ser diretamente proporcional ao volume da coalescência. Introduzindo a vazão na equação (17), resulta:

$$V_c = f\left(\left(\frac{\mu_i^q}{\gamma_i^o}\right)C_g^n(\delta^p)Q_m^w\right) \quad (18)$$

Sendo:

Q_m = Vazão da mistura água-imiscível.

w = Expoente de intensidade, adimensional.

h- Massa específica

Sendo a mistura composta por água e imiscível, o parâmetro massa específica pode ser substituído pelo gradiente de massa específica. Os possíveis produtos químicos orgânicos imiscíveis em água geram um gradiente de massa específica entre 0,07 a 0,4 g/cm³ (Perry 3^a, edição).

Quanto menor for o gradiente de massa específica, menor é a velocidade de escape da gota e esta gota segue a mesma direção do fluxo de água e com velocidade de escape semelhante à velocidade da água. Isto implica em maior dificuldade para as gotas se chocarem e coalescerem. Quanto maior for o gradiente da massa específica, maior é a velocidade de escape da gota e existe uma tendência de ocorrer uma concentração de gotas no sentido contrário ao fluxo da água, que está na forma de filme, o que facilita a coalescência e isto implica num menor tempo de residência ou menor volume do coalescedor. Logo o gradiente de massa específica exerce uma influência de forma inversa no volume do coalescedor. A equação (18) toma uma nova forma.

$$V_c = f \left(\left(\frac{\mu_i^q}{\gamma_i^o} \right) C_g^n (\delta^p) Q_m^w \left(\frac{1}{\Delta\rho^s} \right) \right) \quad (19)$$

Sendo:

$\Delta\rho$ = Gradiente de massa específica.

s = Expoente de intensidade, adimensional.

i- Diâmetro da gota

O diâmetro da gota interfere na velocidade de escape da gota (equação de Stokes). O diâmetro da gota interfere no tempo de coalescência da gota (Jeffreys e Hawksley, 1965; Lawson, 1967; Chen et al., 1984; Chen et al., 2001). Estas duas constatações sobre o comportamento das gotas não fazem referência sobre o quanto as características do meio, onde se encontra a gota, pode interferir na coalescência. O ensaio realizado na Torre coalescedor (Capítulo 2) sugere que a espessura de um filme de água é muito pequena e isto gera uma maior probabilidade de choques entre as gotas independentemente do diâmetro da gota. Por este

motivo é que no modelo do volume do coalescedor (equação 19) está presente a espessura do filme e não o diâmetro da gota. Esta característica tecnológica evita que, para cada diâmetro de gota, haja um modelo de estimativa do volume da coalescência.

4. Refinamento do modelo de cinética proposto

O modelo proposto, equação (19), para estimar o volume do coalescedor pode ser otimizado com base nos seguintes critérios:

a- A Torre coalescedor é uma coluna com recheio (Capítulo 2). Sobre este recheio, flui a mistura água-imiscível formando um filme de líquido de espessura δ . O recheio dentro da coluna tem uma área superficial, a qual multiplicada pela espessura do filme de líquido resulta no volume de coalescência. Desta forma, a espessura δ pode sair do campo de função dependente na equação (19). Logo:

$$V_c = (\delta^p) f \left(\left(\frac{\mu_i^q}{\gamma_i^o} \right) C_g^n Q_m^w \left(\frac{1}{\Delta \rho^s} \right) \right) \quad (20)$$

b- A vazão da mistura Q_m deve influenciar o volume do coalescedor de forma aritmética, isto em analogia a outros dimensionamento de equipamentos, tais como: Tanque de estocagem; Volume de reator; Trocador de calor; Decantadores; Filtros de líquidos. Nestas condições, o expoente w pode ser um valor igual a 1 e a equação (20) fica:

$$V_c = (\delta^p) f \left(C_g^n Q_m \frac{\mu_i^q}{\gamma_i^o \Delta \rho^s} \right) \quad (21)$$

c- Com o objetivo de se ter um modelo com o mínimo de variáveis, a equação (19) pode ser transformada pela transferência da variável Q_m , vazão, para o lado esquerdo da equação (21), o que resulta num tempo de residência.

$$\frac{V_c}{Q_m} = t_r = (\delta^p) f \left(\frac{C_g^n \mu_i^q}{\gamma_i^o \Delta \rho^s} \right) \quad (22)$$

Sendo:

t_r = Tempo de residência da mistura água-imiscível dentro do coalescedor.

d- Qualquer processo de transformação, seja físico, químico ou biológico, exige um consumo de tempo e, como consequência, um volume, para que venha ocorrer esta transformação. Isto, inevitavelmente, implica numa cinética de transformação e sempre existe uma constante específica desta cinética. O processo de coalescência é físico, com fluxo escoando como um filme de líquido e, isto resulta na aproximação das gotas pequenas que coalescendo geram gotas maiores. Para que este fenômeno ocorra, há a necessidade de um consumo de tempo que só pode ser proporcional à quantidade de gotas e às propriedades físicas destas gotas. Logo a equação (22) pode ser transformada pela introdução da constante de proporcionalidade k_p , o que resulta na equação que avalia o consumo de tempo para coalescer uma quantidade C_g de gotas.

$$t_r = k_p \left(\frac{\delta^p \mu_i^q C_g^n}{\gamma_i^o \Delta \rho^s} \right) \quad (23)$$

A coalescência só pode ocorrer com gotas da mesma espécie química, logo a razão $\mu_i^q / (\gamma_i^o * \Delta \rho^s)$ é constante e os expoentes q ; o ; s podem ser iguais a 1 pelo fato de haver a constante de proporcionalidade k_p . Com esta aproximação estabelecida, a equação (23) fica:

$$t_r = k_p \frac{\mu_i}{\gamma_i} \frac{\delta^p}{\Delta \rho} C_g^n \quad (24)$$

A equação (22) foi desenvolvida com base na participação das variáveis que definem o fenômeno da coalescência com fluxo na forma de filme. A estrutura desta equação desenvolvida está bastante coerente com a disposição das variáveis, o que mostra:

1° - Um aumento no índice de deformação μ_i / γ_i da gota implica num aumento no tempo de coalescência. É intuitivo que gotas que tenham facilidade à deformação demandem um maior tempo de coalescência quando comparadas às gotas que tenham dificuldade à deformação.

2° - Quanto maior for o gradiente de massa específica, menor é o tempo para que ocorra a coalescência, pois neste caso, as gotas têm maior velocidade de escape, o que resulta na maior probabilidade de choques, que levam à coalescência.

3° - Maior espessura do filme δ implica na *desconcentração* (Anexo A) do número de gotas, isto é, ocorre um aumento da distância entre as gotas, o que leva a um maior tempo para que ocorra a coalescência.

4° - Um aumento na concentração de gotas leva a um aumento no tempo de coalescência, pois o expoente **n**, que indica o número de gotas participando, é limitado pelo terceiro processo do mecanismo da coalescência, proposto aqui neste trabalho.

CAPÍTULO 5 – PROJETO BÁSICO DO SISTEMA TORRE COALESCEDOR

Este capítulo trata do esquema do processo da torre coalescedor em função do ensaio piloto realizado em 1984, bem como propõe o detalhe de construção do fundo da torre. Também são propostas, as características da torre com suas limitações, e um modelo de dimensionamento da torre em função da cinética apresentada no Capítulo 4..

1. Proposta do Fluxograma do processo

O esquema do sistema coalescedor (Figura 5.1) está baseado num ensaio piloto realizado em 1984 (Capítulo 2) e compreende uma torre de recheio, a qual é o coalescedor, objetivo deste estudo, e um decantador convencional com direcionador de fluxo, disponível no mercado. A torre de recheio está equipada com um distribuidor mecânico de líquido, que faz a aspersão da mistura água-imiscível sobre toda a seção transversal da torre.

A mistura água-imiscível com diâmetro de gotas inferior a $40\ \mu\text{m}$, entrando no topo da torre, escoar por gravidade sobre a superfície do recheio, formando um filme de líquido, o que facilita a coalescência das gotas. Na base da torre existe um nível de líquido que tem a finalidade de suavizar a saída de líquido da torre, evitando a formação de novas gotas (Figura 5.2).

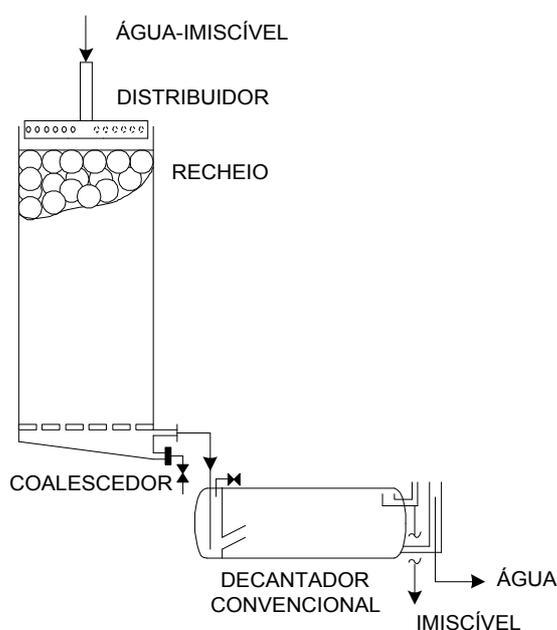


Figura 5.1 Fluxograma do processo

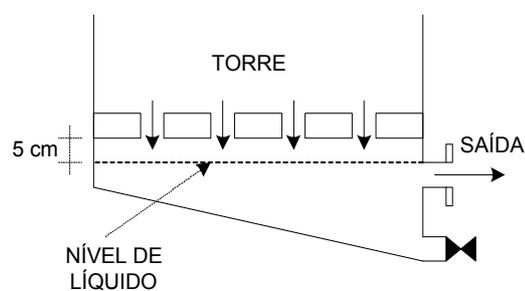


Figura 5.2 Detalhe do fundo da torre

2. Características da Torre coalescedor

Torre com recheio é uma tecnologia bastante conhecida nas áreas científica e tecnológica, porém utilizar torre de recheio como um coalescedor não é um procedimento comum e talvez nem exista este tipo de tecnologia, conforme mostra a revisão bibliográfica (Capítulo 1). Sob o aspecto funcionamento, a Torre coalescedor é idêntica a qualquer outro tipo de torre de recheio utilizada, seja para absorção ou extração ou destilação, porém cada tipo de torre tem suas características e limitações.

- Dimensões da Torre coalescedor

Leva (1953) mostra a molhabilidade do recheio em relação a altura do recheio na coluna, o diâmetro da torre e a carga hidráulica da torre, considerando um distribuidor fixo de líquido. Para se obter uma taxa de 80% de molhabilidade do recheio pelo líquido suporte, a razão altura da torre sobre o seu diâmetro deve ser igual a 2, com uma carga hidráulica mínima de $48,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$, com a torre desprovida de distribuidor giratório de líquido.

Para uma torre equipada com distribuidor giratório de líquido, esta carga hidráulica pode ser reduzida para $1,5 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$, com a razão altura do recheio sobre o diâmetro da torre igual a 2 (Analogia com o processo Filtro Biológico. Ver Eckenfelder, 1980).

- Recheio

A molhabilidade (Anexo K) é uma condição importante na formação do volume de filme sobre o recheio. Uma primeira especificação do recheio é o desenho mostrado nas Figuras 5.3 e 5.4, com material de construção que tenha baixa molhabilidade pelo imiscível. Este tipo de material não existe disponível no mercado.

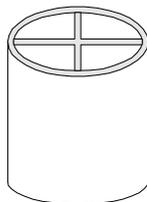


Figura 5.3 Raschig com parede interna de 4 polegadas

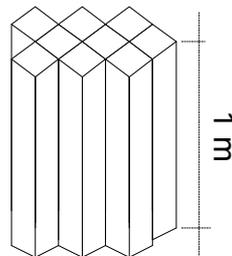


Figura 5.4 Recheio modular

3. Limitações do processo

Não existe tecnologia que não tenha exigências operacionais, assim como não existem modelos matemáticos que englobem todas as condições operacionais. Para a torre coalescedor são fixadas as seguintes condições operacionais.

- **pH.** A água residuária de alimentação da torre deve ter o pH ácido, a fim de evitar emulsões que facilmente são produzidas em pH alcalino. Um exemplo é o óleo de soja, que em presença de pH alcalino gera um ester que facilmente se emulsiona.

- **Massa específica.** A diferença de massa específica entre a água e o imiscível deve ser maior que 0,1. Massa específica de imiscível próxima à da água dificulta a coalescência, pois a velocidade de escape da gota é muito pequena (Figura 3.1).

- **Surfactante.** A água com imiscível deve estar isenta de surfactante, o que desta forma evita a presença de emulsão.

- **Molhabilidade do recheio.** A superfície do recheio deve apresentar baixo índice de molhabilidade pelo imiscível, a fim de evitar gotas secundárias. Sharifi e Shaw (1996) demonstraram que há formação de gotas secundárias em recheio inundado.

- **Emulsão estável.** A torre coalescedor não se aplica para águas contendo imiscível em emulsão. É necessário quebrar a emulsão (ver Anexo C – processos 2,3,5,6,7,8,9 e 10) antes do uso da torre coalescedor.

- **Gases dissolvidos.** A água residuária contendo imiscível deve estar isenta de gases dissolvidos, a fim de evitar a formação de espuma dentro da torre coalescedor.

- **Sólidos em suspensão.** Sólidos em suspensão presentes na água com imiscível podem obstruir a passagem de líquido pela torre coalescedor.

- **Índice de deformação.** O nome proposto, neste trabalho, de índice de deformação para a razão viscosidade sobre a tensão superficial do imiscível é um parâmetro importante que pode avaliar, sem a realização de ensaios, o quanto eficiente é o processo da coalescência. Altos valores deste índice implicam em maior dificuldade na coalescência e, para baixos

valores do referido índice, a coalescência é mais eficaz. Existe uma relação entre o peso molecular e o índice de deformação. Assim, com os dados expressos na Tabela 3.1 constrói-se o gráfico da Figura 5.5, o qual mostra a variação do índice de deformação da gota em função do peso molecular do imiscível.

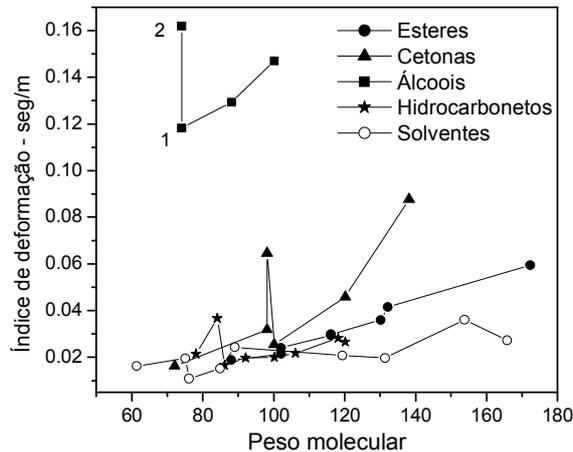


Figura 5.5 Índice de deformação da gota versus peso molecular

O gráfico da Figura 5.5 mostra o ponto 1 que refere-se ao n-Butanol e o ponto 2 refere-se ao iso-Butanol. São dois produtos de mesma função química e são isômeros. Este fato leva a supor, sem um estudo mais profundo, de que a isomerização altera o índice de deformação da gota. Uma nova propriedade física dos líquidos.

4. Proposta do modelo de dimensionamento da Torre coalescedor

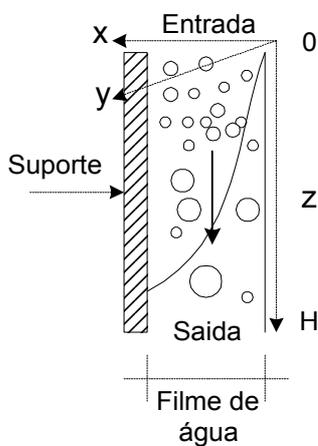


Figura 5.6. Filme de líquido

A Figura 5.6 mostra em esquema o mecanismo proposto da coalescência dentro de um filme de líquido, com as seguintes condições operacionais:

a- As gotas de imiscível, na entrada do filme, sofrem uma aglomeração, o que reduz a distância média entre as gotas. Esta situação possibilita o aumento de choques entre as gotas, causando a coalescência.

b- Na saída do filme, o número de gotas é muito pequeno, porém o diâmetro é suficiente para a separação às custas da velocidade de escape das gotas.

- c- Dentro do filme não ocorre difusão de gotas de imiscível
- d- Só existe velocidade na direção do eixo z
- e. A velocidade na direção do eixo z é constante
- f- O imiscível tem baixa molhabilidade no suporte.
- g- Não existe variação na massa específica da água e imiscível
- h- A temperatura ao longo do filme é constante.
- i- A direção do fluxo de líquido é descendente, o que possibilita uma maior aglomeração das gotas com massa específica menor que da água. Quando a massa específica do imiscível for maior que a da água, ocorre uma diluição na concentração do número de gotas por volume, devido à velocidade de escape da gota ser maior que da água e ter a mesma direção que a velocidade da água. Nestas condições, a energia cinética da gota irá favorecer a coalescência no ato do choque entre as gotas.
- j- A espessura do filme de líquido é uma característica de cada recheio.

Respeitando as condições acima estabelecidas, é possível aplicar a equação da continuidade para a concentração do número de gotas em termos de massa por volume dentro do filme de líquido.

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial C_g}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_g}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_g}{\partial z} \right) = D_g \left(\frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} \right) + r_g \quad (25)$$

O valor de r_g , que é uma taxa de redução do número de gotas em termos de massa, é obtido derivando a equação (24) em relação a t_r e trocando o sinal do lado esquerdo da equação, pelo fato de estar havendo uma redução do número de gotas. A equação da taxa de redução de gotas é dada pela seguinte equação:

$$r_g = \frac{dC_g}{dt_r} = - \frac{\gamma_i \Delta \rho}{n k_p \mu_i \delta^p C_g^{n-1}} \quad (26)$$

Aplicando as condições operacionais estabelecidas sobre a equação (25) e utilizando a equação (26) chega-se a:

$$v_z \frac{dC_g}{dz} = - \frac{\gamma_i \Delta \rho}{n k_p \mu_i \delta^p C_g^{n-1}} \quad (27)$$

Integrando a equação (27) com as seguintes condições de contorno:

Para: $z = 0$ tem-se $C_g = C_i$, que representa a concentração inicial de imiscível.

Para $z = H$ tem-se $C_g = C_f$, que representa a concentração final

$$C_f^n = C_i^n - \frac{\gamma_i \Delta \rho}{k_p \mu_i \delta^p} \frac{H}{v_z} \quad (28)$$

Sendo:

C_i = Concentração na entrada do coalescedor de gotas com diâmetro $< 40 \mu\text{m}$.

C_f = Concentração de gotas na saída do coalescedor

H = Altura do recheio

v_z = Velocidade do fluxo descendente

δ = Espessura do filme

μ_i = Viscosidade do imiscível

$\Delta \rho$ = Gradiente de massa específica

k_p = Constante de proporcionalidade

n = Ordem da cinética da coalescência.

p = Expoente adimensional

Todas as variáveis têm unidades homogêneas.

Na equação (28), o produto $\delta^p v_z$ deve ser otimizado para que a referida equação tenha aplicabilidade tecnológica.

5. Refinamento do modelo da Torre coalescedor.

Na equação (28), a espessura do filme de líquido tem um expoente p , que pode corrigir a influência deste parâmetro. Num fluxo escoando sobre uma superfície na forma de filme e por gravidade, sua espessura é avaliada como:

$$\delta = \sqrt{\frac{3 \mu v_z}{\rho g \cos \theta}} \quad (29)$$

Sendo:

μ = Viscosidade da água

ρ = Massa específica da água

g = Aceleração da gravidade

v_z = Velocidade do líquido dentro da espessura do filme

θ = Ângulo de inclinação da superfície de escoamento em relação a vertical.

Considerando que a espessura do filme δ tem um valor muito pequeno, o expoente p não deve produzir muitas alterações nesta espessura. Logo $p = 1$. O produto $\delta^p v_z$ pode ser representado por

$$v_z \delta = v_z \left(\frac{3 \mu v_z}{\rho g \cos \theta} \right)^{0,5} \quad (30)$$

Separando as constantes na equação (30)

$$v_z \delta = \left(\frac{3\mu}{\rho g} \right)^{0,5} \frac{v_z^{1,5}}{(\cos \theta)^{0,5}} \quad (31)$$

Numa torre com recheio, a superfície de escoamento do líquido tem inclinação que pode variar como $0 < \theta = 90^\circ$ e a variabilidade deste ângulo é de difícil previsão. A primeira alternativa é buscar para o termo $v_z^{1,5}/(\cos \theta)^{0,5}$ um valor médio para toda a altura da torre. Assim sendo, é proposto:

$$v^\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^w \frac{v_z^{1,5}}{(\cos \theta_i)^{0,5}}}{w} \quad (32)$$

Sendo: ε = Índice de desempenho do recheio determinado experimentalmente, v = A velocidade média do líquido através da seção transversal da torre e i o número de todas ocorrências de ângulos, em relação a vertical, do filme sobre o recheio.

O termo $(3\mu/\rho g)^{0,5}$ é uma constante, pois os parâmetros μ e ρ são a viscosidade e a massa específica do líquido escoando sobre o filme, que no caso é a água. Assim, fica definida uma constante chamada de constante do líquido k_f , que é igual a:

$$k_f = \left(\frac{3\mu}{\rho g} \right)^{0,5} \quad (33)$$

Substituindo (32) e (33) em (31), resulta:

$$v_z \delta = k_f v^\varepsilon \quad (34)$$

Substituindo (32) em (26), resulta na equação para dimensionar a Torre coalescedor.

$$C_f^n = C_i^n - \frac{1}{k_p} \frac{\gamma_i}{\mu_i} \frac{\Delta \rho}{k_f} \frac{H}{v^\varepsilon} \quad (35)$$

Todos os parâmetros da equação acima têm unidades homogêneas.

O modelo proposto para dimensionar o coalescedor a filme (equação 35) é bastante coerente e sem “*impurezas de conceitos*” (Anexo A), pelos seguintes motivos:

1° - Quem gera a redução da concentração de imiscível é o produto de: propriedades físicas do imiscível γ_i/μ_i ; propriedade física do líquido suporte $k_f = (3\mu/(\rho g))^{0,5}$; interação entre o imiscível e o suporte $\Delta \rho$; design do equipamento H ; condições operacionais do filme sobre o recheio v^ε e a maior ou menor facilidade das gotas coalescerem, que pode ser atribuída

ao expoente n , que oferece uma ordem de grandeza dos números de gotas que participam na geração de uma nova gota de maior diâmetro.

2° - Mantendo constante as espécies químicas do imiscível e a do líquido suporte, a exigência da altura da torre coalescedor é diretamente proporcional às alterações da concentração inicial do imiscível. Esta constatação é de grande importância como, hipóteses da base do projeto da Torre coalescedor.

3° - A razão γ_i/μ_i é o inverso do índice de deformação da gota e o fator $\Delta\rho$ é o gradiente de massa específica. Um aumento no índice de deformação da gota implica que o seu inverso diminui, logo a altura da torre coalescedor deve aumentar, para manter a mesma redução de gotas pequenas de imiscível. Uma redução em $\Delta\rho$ implica no aumento da altura da torre coalescedor. Para estes dois casos com variação inversa, a altura da torre coalescedor sofrerá uma variação também inversa.

4° - A velocidade do fluxo descendente v não é passível de grandes variações, desde que se mantenha constante a vazão de alimentação da torre coalescedor, pois é uma característica do recheio utilizado (analogia com o Filtro Biológico). Esta velocidade só pode ser determinada em ensaio piloto com escala semi-industrial.

5° - Para o caso de a água estar poluída com vários imiscíveis, a única alternativa é transformar a equação (35), tal que:

$$C_f^n = C_i^n - K_m \frac{H}{v\varepsilon} \quad (36)$$

A constante K_m deve ser determinada mediante um ensaio piloto em escala semi-industrial. As concentrações de entrada C_i e de saída C_f da Torre coalescedor são analisadas pelo método chamado “Solúveis em hexana”, sobre a fração aquosa das amostras de entrada e saída da Torre coalescedor.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO – SUGESTÕES

1. Conclusão

A coalescência é um tema bastante estudado sob o aspecto matemático probabilístico desde 1914 e, sob o aspecto tecnológico os estudos iniciaram em 1930. A soma de todos estes esforços pode ser representada pelos 92 anos de trabalho realizados para a solução do problema de imiscíveis em líquidos. É aceitável que dentre os 6.500.000.000 habitantes existentes no planeta, algum pesquisador já deva ter dado atenção ao problema de gotas de imiscíveis em água, mas não foi suficiente para a solução completa de separação destas pequenas gotas. Isto é comprovado pela curva S (Capítulo 1, item 3).

Para o problema de imiscíveis em água lançada em rios, que hoje ocorre em todos os países do mundo, ainda restam trabalhos a fazer. Assim, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo final da preservação da qualidade das águas doces, o que por si só justifica qualquer que seja o trabalho realizado.

As conclusões de real importância resultantes deste trabalho são:

1ª - O diâmetro da gota inferior a 40 μm em valor absoluto é a principal característica que impede a separação destas gotas por decantação natural

2ª - Cada espécie química de imiscível em água tem um comportamento específico que pode ser medido pela distribuição do diâmetro de gotas, a qual permanece em equilíbrio em função da energia aplicada ao fluxo de água com o imiscível.

3ª - As gotas do imiscível saindo da Torre coalescedor, devem sofrer um processo de decantação. O Anexo B mostra uma classificação qualitativa de imiscível segundo sua maior ou menor facilidade na velocidade de separação. Mouchet et al. (1984) utiliza polieletrólito para facilitar a separação das gotas. Estes fatos permitem postular que a simples coalescência-decantação poderá, em alguns casos, não ser eficaz na separação de gotas.

4ª - Dureza de líquido é uma nova propriedade de líquido imiscível em água, proposta neste trabalho, para medir a maior ou menor facilidade de formar gotas. O estudo deste tema não foi mais aprofundado pelo motivo de não se desviar do objetivo principal estabelecido neste projeto que é a coalescência de imiscíveis em filme de água residuária.

5ª - Índice de deformação da gota é um novo parâmetro, proposto neste trabalho, que controla a maior ou menor facilidade das gotas coalescerem e, é uma propriedade específica de cada espécie química imiscível em água.

6ª - Gotas de diâmetro inferior a 40 μm têm dificuldade de coalescerem devido ao aumento da pressão interna da gota. Assim, gotas de pequeno diâmetro têm mais facilidade de coalescem com gotas de maior diâmetro.

7ª - O método estocástico Monte Carlo mostrou ser útil para avaliar a distribuição de diâmetro de gotas quando não se dispõe de meio de análises.

8ª - Foi estabelecido um mecanismo da coalescência dentro de um filme de líquido escoando pela ação da força da gravidade. Neste modelo, é mais difícil ocorrer a formação de gotas secundárias, como ocorre quando o líquido está escoando em recheio inundado.

9ª - A metodologia utilizada para determinar uma equação da cinética da coalescência, baseada na equação da proporcionalidade, permite visualizar passo a passo e de forma didática as variáveis que interferem no fenômeno. É provável que a maioria dos pesquisadores utilizem este método, porém ainda não existe uma padronização, deste método, dentro da engenharia química.

10ª - O fluxograma do processo da coalescência e o tipo de coalescedor, determinados mediante ensaio piloto, podem ser considerados diferente se comparado com os que existem na literatura.

11ª - A equação de dimensionamento da torre coalescedor sugere que nem todos os tipos de imiscíveis são passíveis de terem suas gotas coalescendo pelo processo de coalescência em filme de líquido. É necessário que o índice de deformação da gota e o gradiente de massa específica sejam favoráveis a coalescência para que a torre coalescedor venha ser adequada em termos de custos em geral e controle operacional.

12ª - A tensão superficial de líquido é diretamente proporcional ao calor latente de vaporização. O modelo proposto para estimar a tensão superficial de líquidos é bastante original se comparado com os modelos apresentados em literatura.

2. Sugestões

As sugestões que se seguem não se aтем somente ao trabalho realizado, mas são mais amplas pelo fato de que as três classes de imiscível em água, proposta neste trabalho, são susceptíveis de ter uma melhoria de especificação da qualidade.

As sugestões que se seguem têm uma visão multidisciplinar.

1ª - O mecanismo da coalescência em filme, a cinética da coalescência, o modelo de dimensionamento da torre coalescedor e o fluxograma do processo, propostos neste trabalho, só podem ser consolidados com dados obtidos numa instalação em escala industrial, utilizando o esgoto sanitário ou águas residuárias industriais.

2ª - Uma deficiência deste processo é o material de construção do recheio. É importante pesquisar um material de construção do recheio que apresente a mínima molhabilidade para o imiscível. A mínima molhabilidade do imiscível sobre o recheio vem evitar a formação de gotas secundárias (Figura 4.1).

3ª - Ampliar os estudos de Dorobatun, Yeung e Foght (2004), visando medir a capacidade das gotas de imiscíveis na dispersão de bactérias e vírus no meio aquático.

4ª - Já existe no mercado brasileiro uma marca de óleo lubrificante de alta qualidade, que aqui é denominado de óleo S, com a característica de gerar gotas com diâmetro mínimo de 3 μm (Figura 3.4a). Este fato sugere uma linha de pesquisa sobre a melhoria da qualidade de óleo lubrificante.

5ª - Completar os estudos sobre dureza de líquido, conceito proposto, a fim de determinar a sua relação com o fenômeno da coalescência (Capítulo 3, item 3), bem como este conceito poderá constituir num método de classificação de óleo lubrificante.

6ª - O fenômeno da coalescência é resultado de um processo que pode ser constatado nas diversas áreas científica e tecnológica do conhecimento humano. Frente a este fato é que se faz sugerir ser este tema o objeto de pesquisa em equipe multidisciplinar.

BIBLIOGRAFIA

Adamson, Arthur W. – Physical Chemical of Surfaces – 5^a Edition, John Wiley & Sons, Inc – 1990

API. American Petroleum Institute – Manual on Disposal of Refinery Wastes; volume on liquid wastes – First edition – 1969.

Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N. – Transport Phenomena – Wiley International Edition, 1960.

Chen, Donghao e Pu, Bingyin – Studies on the Binary Coalescence Model – Jpurnal of Colloid and Interface Science, 243 pp 433-443, 2001

Chen, Jing-Den; Hann, Pil Soo e Slattery, J. C. – Coalescence Time for a Small Drop or Bubble at a Fluid-Fluid Interface – AIChE Journal vol. 30, n° 4, July 1984.

Glasstone, Samuel – Elementos de Fisicoquímica – Editora Médico Quirurgia – 1952

Clift, R., Grace; J. R. and Weber, M. E. – Bubbles, Drops and Particles – Academic Press, Inc. – 1978

Clint, John H. e Wicks, Amanda C. – Adhesion under water: surface energy considerations – International Journal of Adhesion & Adhesives, 21, p. 267-273, 2001

CRANE – Flow of Fluids through valves, fitting, and pipe – Crane Co., Chicago, 1957

Donghao Chen and Bingyin Puf – Studies on the Coalescence Model – Journal of Colloid and Interface Science, 243, 433-443, 2001

Dorobantu, L.S. e Yeung, A.K.C. e Foght, J.M. – Stabilization of oil-water emulsions by hydrophobic bacteria – Applied and Environmental Microbiology 70 (10), 6333-6336 Oct 2004.

Danov, Krassimir D., Ivanov, Ivan B., Gurcov, Theodore D. e Borwankar, Rajendra P. – Kinetic Model for the Simultaneous Processes of Flocculation and Coalescence in Emulsion Systems – Journal of Colloid and Interface Science 167, 8-17, 1994.

Dezhi, Sun; Chung, Jong Shik; Xiaodong, Duan e Ding, Zhou – Demulsification of water-in-oil emulsion by wetting coalescence material in stirred- and packed-columns – Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 150 p. 69-75, 1999.

Ding, Chuanyi and Haskin, Eric – Monte Carlo Methods in Parallel Computing – <http://www.phy.hr/~laci/para/mc/mc.html>, November, 1995

Eckenfelder, Jr. W. Wesley – Principles of Water Quality Management – CBI Publishing Company, Inc. USA. 1980.

Fishman, George S. – Monte Carlo Concepts, Algorithms and Application – Springer Series in Operation Research, 1995

Fox, R. O. e Fan, L. T. – Application of the master equation to coalescence and dispersion phenomena – Chemical Engineering Science, vol 43, n° 3 pp. 655-670, 1988

G. B. Lawson – Coalescence Processes – Chemical and Process Engineering, May, 1967

G. D. M. MacKay and S. G. Mason – The Marangoni Effect and Liquid/Liquid Coalescence – Nature, vol. 191, p. 488, July 29, 1961

Guzik, A. A. and Flores, R. A. Perusquia – *Monte Carlo Cuántico: Desarrollo de un paquete de software educativo y de investigación*, 1999.
<http://cornbread.cchem.berkeley.../tesis.ps.gz>.

Jeffreys, G.V. and Hawksley, J.L. – Coalescence of Liquid Droplets in Two-Component Two-Phase Systems – A.I.Ch.E. Journal vol. 11, n° 3, May, 1965

Hildebrand, H. J. – Solubility - American Chemical Society, 38, 1916.

Kirby, W. W. – The Separation of Petroleum Oils from Aqueous Effluents – The Chemical Engineer, April, p. CE76 – CE81, 1964.

Lappple, C. E. and Shepherd, C. B. – Calculation of Particle Trajectories – Industrial and Engineering Chemistry, vol. 32, n° 5, p 605, 1940.

Lawson, G. B. – Coalescence Processes – Chemical and Process Engineering, May, pp 45-49 e 60, 1967.

Leva, Max – Tower Packings and Packed Tower Design – 2ª Edition, 1953, Stoneware Company, USA

Li, Jingquan e Gu, Yongan – Coalescence of oil-water emulsions in fibrous and granular beds – Separation and Purification Technology xxx (2004) xxx-xxx

Madia, James R. ; Fruh, Steven M. ; Miller, Clarence . e Beerbower, Alan – Granular Packed Bed Coalescer: Influence of Packing Wettability on Coalescence – Environmental Science & Technology, vol. 10, n° 10, October 1976.

Menon, V. B. e Wasan, D. T. – Characterization of Oil-Water Interfaces Containing Finely Divided Solids with Application to the Coalescence of Water-in-Oil Emulsions: A Review – Colloids and Surfaces, 29, 1988 7-27

Maron, H. Samuel e Prutton, F. Cal - *Principles of Physical Chemistry* - Macmillan, New York, 1959.

McKinney, Ross E. – Microbiology for Sanitary Engineers – McGraw-Hill, USA, 1962

Mouchet, P., Berne, F. e Puill, A. – La coalescence sur sable: principe du procédé et son application à la récupération des solvants en hydrométallurgie – INDUSTRIE MINÉRALE – LES TECHNIQUES, Juin 1984.

Mulholland, George W. and Mountain, Raymod D. – On the applicability of Smoluchowski's constant kernel to coalescence – J. Chemical Physics 84 (7), April 1986

Narsimhan, Ganesan – Model for drop coalescence in a locally isotropic turbulent flow field – Colloid and Interface Science – 272 p. 197-209, 2004

Perry, John H. – *Chemical Engineers' Handbook* – 3^a Edition, McGraw-Hill, 1950

Prausnitz, John M. – *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* – PRENTICE-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.

Ralston, Anthony and Wilf, Herbert S. – Mathematics Methods for Digital Computers (2 volumes) Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1967.

Reid, Robert C., Prausnitz, John M. and Sherwood, Thomas K. – The Properties of Gases and Liquids – 3^a Edition, McGraw-Hill, 1977

Research and Education Association (REA)– *The Numerical Analysis Problem Solver* - New York, 1983

Sareen, S. S.; Rose, P. M.; Gudsen, R. C. e Kintner, R. C. – Coalescence in Fibrous Beds – A.I.Ch. E. Journal – vol. 12, n° 6, 1966

Sharifi, H. e Shaw, M. – Secondary drop production in packed-bed coalescers – Chemical Engineering Science, vol. 51, n° 21, 1996.

Sokolovic, Radmila M. S., Sokolovic, Slobodan, M. e Dokovic, B. D. – Effect of Working Conditions on Bed Coalescence of an Oil-in-Water Emulsion Using a Polyurethane Foam Bed – Ind. Eng. Chem. Res., 36, p. 4949-4953, 1997.

Verneret, Hubert – Solventes Industriais – Editora Toledo – 1984

Vian, Angel and Ocón, Joaquin – Elementos de Ingeniería Química – Editora Aguilar – Madrid - 1957

Zemansky, Mark W. Ph.D – Heat and Thermodynamics – 4^a Edition, McGraw-Hill, 1957.

Ziff, Robert M. and McGrady, E.D e Meakin, Paul – On the validity of Smoluchowski's equation for cluster-cluster aggregation kinetics – J. Chemical Physics, 82 (11), 1 June 1985.

<http://www.mctighe.com> - McTighe Industries, Inc. – Oil-Water Separator PetroPak

Anexo A

Nomenclaturas

1. Velocidade da gota de imiscível

Durante a primeira avaliação sobre o meu trabalho de doutorado, foi questionada a expressão “velocidade de escape” que eu utilizei para definir a velocidade resultante de uma gota de imiscível e, nas observações dos examinadores, esta referida velocidade deve ser nomeada de “velocidade terminal”. No meu modo de ver, uma gota de imiscível no meio de um líquido, tem constantemente uma tendência em sair deste meio que não combina com a sua natureza físico-química e por este motivo sempre vai existir uma velocidade que a leva escapar do meio. Então o termo “velocidade de escape” é mais significativo do que “velocidade terminal”.

Consultando a palavra terminal nos seguintes dicionários:

1 - Caldas Aulete – Dicionário Contemporâneo da Língua Portuguesa – 2ª edição, 1970. Terminal = Situado na extremidade; relativo à extremidade; ao fim; que forma a extremidade final.

2 - Prof. Dr. Francisco da Silveira Bueno – Dicionário Módulo da Língua Portuguesa – 10ª edição, 1977. Terminal = Relativo ao termo ou remate; da extremidade; relativo à demarcação dos campos; final.

3 – Editora Delta S.A – Grande Enciclopédia Delta Larousse – 1970. Terminal = Relativo ao termo; a extremidade; que constitui um fim; Ponto final de uma estrada de ferro.

Assim, com estas definições do que seja terminal (tem a mesma definição na língua Inglesa. The Merriam-Webster Pocket Dictionary) em se falar “Velocidade terminal” é de se esperar que a velocidade da gota tenha um final; uma extremidade.

O adjetivo terminal é aplicado em medicina; botânica; engenharia de ferrovia e na literatura de Rui Barbosa, que versava sobre os políticos brasileiros.

O adjetivo terminal sugere um final, e no meu modo de ver, não deve ser aplicado em engenharia química, onde todos os esforços são aplicados para manter as condições dinâmicas, que mudam a natureza das substâncias visando um resultado. “Velocidade de escape” é o nome que eu considero mais adequado para o estado em que se encontra a gota, que está em movimento visando a separação: um estado físico de dinamismo.

2. Desconcentração

Foi utilizada a palavra “desconcentração” (Capítulo 4, pg. 47) para explicar que um aumento na espessura do filme de líquido implica num aumento de volume para uma mesma quantidade de gotas. Logo estas gotas irão se distanciar e, a concentração das gotas ficará reduzida. Não existe esta palavra “desconcentração” no dicionário popular da língua portuguesa. Existe a palavra “desconcentrar” que significa: “tirar de concentração”. É fácil de ver que a palavra “desconcentração” ocupa mesmo espaço e tem um significado real.

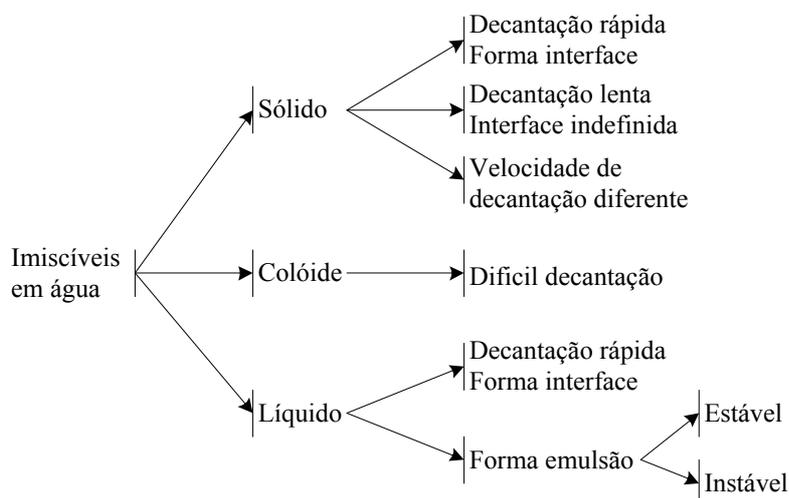
3. Impureza de conceito

Foi utilizada a expressão “impureza de conceito” (Capítulo 5, pg 54) para explicar que durante a dedução do modelo matemático, o autor tomou o máximo de cuidado para evitar omissões.

Anexo B

Classificação de imiscíveis em água

Uma proposta de classificação de imiscíveis em água, segundo a facilidade de separação, é apresentada a seguir:



A mistura água e sólido insolúvel pode apresentar três comportamentos básicos de separação, que depende da massa específica, diâmetro da partícula e da distribuição de partículas do sólido.

Os imiscíveis que formam interface e de rápida separação da água, são aqueles sólidos de massa específica maior que da água e diâmetro de partícula superior a 200 micron. Um exemplo é a mistura de areia grossa de construção civil em água. Nas pequenas partículas de argila vermelha, quando em suspensão na água, não ocorre formação de interface e a decantação é lenta. A mistura de água areia grossa e argila vermelha apresenta velocidade de decantação das partículas bem diferentes e, não ocorre formação de interface.

Colóides são substâncias químicas sólidas ou líquidas à temperatura ambiente, que em mistura com água geram uma distribuição de partículas de diâmetro muito pequeno e não formam uma fase nitidamente separada, mas não são suficientemente pequenas para formar uma solução verdadeira. Isto pode ser verificado adicionando gelatina ou caseína em água em concentração suficiente para formar uma solução coloidal.

Emulsão é uma mistura homogênea de dois líquidos imiscíveis, sendo que um líquido está disperso na forma de pequenas gotas no outro líquido. A emulsão pode ser instável, que é o caso da mistura de água e óleo comestível. As emulsões podem tornar-se estáveis pela presença de dispersantes (Sais de Sódio ou Potássio, Naftenato de Sódio, Cresi-

lato de Sódio, Aminas orgânicas, Óxido de metais, Sulfetos de metais, Mercaptans, Ácidos naftênicos, Ácidos Cresílico, Sulfatos orgânicos), os quais conferem às emulsões um pH bem diferente de 7, podendo ser emulsões com pH ácido (pH típico 4,5) ou pH alcalino (pH típico 8,5).

Quando um fluido é gás e outro fluido é líquido, tem-se um sistema a que é dado o nome de espuma quando o gás está disperso no líquido. Isto pode ser verificado no processo de separação de sólidos chamado Flotação. Produtos químicos orgânicos sempre formam espumas estáveis em presença de ar.

Para o caso do líquido estar em dispersão no gás, é denominado de aerossol. Isto pode ser verificado em sistemas de spray usando um gás como propulsor.

Anexo C

Processos de separação de imiscíveis em água.

1 – Utilizar decantadores horizontal ou vertical com velocidade de fluxo inferior a velocidade de escape do imiscível

2 – Aumentar a salinidade da emulsão com cloreto de sódio, ou um outro sal inorgânico.

Um exemplo é a quebra da emulsão de gorduras em águas residuárias.

3 – Variar o pH da emulsão com ácido ou álcali, inorgânico. O ácido Sulfúrico quebra a emulsão de óleos e gorduras em água.

4 – Aumentar o número de choques entre as partículas por meio de mixing. Este processo é utilizado na produção de água potável.

5 – Aumentar a força de sedimentação por meio de centrifugação. É um processo utilizado na separação das gomas do óleo bruto do caroço de algodão

6 – Mudar a polaridade das partículas pela passagem de corrente elétrica na emulsão.

7 – Variar a temperatura da emulsão visando aproximar do ponto de solidificação orgânico. No tratamento de óleo comestível é aplicado este processo para solidificar as gomas.

8 – Adicionar aglomerantes como polieletrólitos. Em estação de tratamento de água é utilizado aglomerante visando aumentar a velocidade de sedimentação das partículas

9 – Utilizar a floculação para arrastar as partículas em suspensão. É um processo utilizado na produção de água potável.

10 – Utilizar a flotação pela introdução de micro bolhas de ar na mistura água-partícula visando a formação de espuma contendo ar água e o orgânico. Este processo se aplica em indústria de tratamento de minérios

11 – Utilizar solventes insolúveis em água para solubilizar o orgânico em dispersão. É um processo oneroso, pois demanda colunas de destilação. É pouco utilizado.

12 – Utilizar reação química específica para que reativos, devidamente escolhidos, venham reagir com o orgânico em dispersão. É um processo que o povo bíblico utilizava, onde o Óxido de Cálcio era usado para limpar terrenos contaminados com alcatrão de petróleo.

13 – Utilizar um coalescedor em série com decantador ou ultrafiltro. As refinarias de petróleo norte americana detêm esta tecnologia.

Anexo D

Velocidade de escape da gota de imiscível

Os compostos químicos líquidos imiscíveis em água adquirem sempre a forma de gota com geometria semelhante, sendo que o tamanho destas gotas depende da energia gasta para formar as gotas, da concentração do imiscível, de como as moléculas destes imiscíveis interagem entre si e também com as moléculas da água, bem como depende do modelo de fluxo. Imiscível, com massa específica diferente da água, adquire velocidade de fluxo igual ou diferente da velocidade de fluxo da água, dependendo do tamanho da gota.

1 – Geometria da gota de imiscível

O fluxo é a água com baixa concentração de imiscível em suspensão escoando com direção vertical e com sentido de cima para baixo pela ação da gravidade e com escoamento laminar, onde o número de Reynolds é tal que o regime de fluxo é laminar. Este modelo de fluxo adotado com baixa concentração de imiscível gera gotas esféricas, em face às seguintes justificativas:

No interior de um líquido, uma molécula está completamente rodeada por outras e, a atração que exerce sobre ela é aproximadamente igual em todas as direções. Moléculas que permanecem na superfície sofrem uma atração em direção ao interior do meio líquido, o que gera uma contração na superfície até apresentar a menor superfície possível. Isto explica as gotas de líquidos e borbulhas de gases tomarem, no possível, a forma esférica, pois a superfície é mínima para um dado volume (Glasstone, 1952).

Em fluido com baixo número de Reynolds e baixa concentração de imiscíveis, as gotas tendem a serem esféricas (Clift et al., 1978).

Pequenas gotas ou bolhas tendem a serem esféricas porque as forças superficiais dependem da área, bem como, nos imiscíveis que apresentam mesma massa específica que a do segundo líquido, as gotas têm a forma de esfera (Adamson, 1990).

2 – Balanço de forças atuando na gota

Qualquer gota de imiscível dentro de um meio aquoso sempre estará sujeita à ação de forças hidráulicas e resistivas, as quais podem resultar na velocidade da gota ser igual ou diferente da velocidade de fluxo da água. Sejam as forças atuando sobre uma gota de imiscível, como mostra a Figura D.1

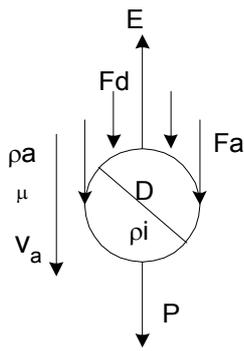


Figura D.1 Forças sobre uma gota de imiscível

Sendo as variáveis, com unidades homogêneas:

D = Diâmetro da gota

E = Empuxo

F_a = Força de atrito

F_d = Força de deslocamento

P = Peso da gota

v_a = Velocidade da água

v_e = Velocidade de escape da gota

ρ_a = Massa específica da água

ρ_i = Massa específica do imiscível

μ = Viscosidade da água

As forças atuando na gota esférica são: o empuxo E , o peso P da partícula, a forças de deslocamento F_d e a força de atrito F_a , sendo estas duas últimas forças em função da velocidade de escape da gota.

O empuxo é estimado

$$E = \frac{\pi}{6} D^3 g \rho_a \quad (1)$$

O peso da gota é estimado

$$P = \frac{\pi}{6} D^3 g \rho_i \quad (2)$$

A força resistiva devido ao deslocamento da gota é

$$F_d = \pi \mu D v_e \quad (3)$$

A força devido ao atrito entre a gota e a água é

$$F_a = 2\pi \mu D v_e \quad (4)$$

No equilíbrio, estas forças podem ser somadas como:

a – Quando a massa específica do imiscível for menor que a da água:

$$E = P + F_d + F_a \quad (5)$$

Usando os valores das forças na equação (5), resulta na velocidade escape da gota

$$v_e = \frac{D^2 g (\rho_a - \rho_i)}{18 \mu} \quad (6)$$

b – Quando a massa específica do imiscível for maior que a da água:

$$P = E + F_d + F_a \quad (7)$$

$$v_e = \frac{D^2 g (\rho_i - \rho_a)}{18 \mu} \quad (8)$$

As equações (6) e (8) são aplicáveis somente quando o número de Reynolds for ao redor 0,1 (Bird, 1960).

$$\text{Re} = \frac{Dv_e\rho_a}{\mu} \leq 0,1 \quad (9)$$

A equação (8) pode ser aplicada quando o diâmetro da partícula for próximo ao *mean free path* da molécula do fluido (Perry – 3ª Edition, pg.1020).

A equação (8) é estritamente correta quando o número de Reynolds é menor que 0,5 e, baseado no diâmetro da partícula (American Petroleum Institute, 1969).

Anexo E

Velocidade de líquido em tubulação

O manual CRANE – Industrial Products Group recomenda o modelo de estimativa da velocidade em tubulação para qualquer fluxo líquido:

$$v = 0,408 \frac{Q}{d^2} \quad (1)$$

Sendo

Q = Fluxo em galões por minuto

d = Diâmetro do tubo em polegada

v = Velocidade de fluxo em pés por segundo.

Também, o manual recomenda para fluxo de água em tubulação os valores conforme tabela abaixo:

Serviço	Velocidade razoável
Alimentação de caldeiras	8 a 15 ft/seg
Sucção e recalque de bombas	4 a 7 ft/seg.
Serviços gerais	4 a 10 ft/seg.
Rede pública de água	7 ft/seg.

Velocidade de líquidos em separadores por gravidade (Experiência do autor)

Decantador de lodo biológico	30 cm/h
Decantador de partículas de floculante	100 cm/h
Decantador de argila	200 cm/h

Anexo F

Velocidade de deformação da gota de imiscível

Uma molécula dentro da gota de imiscível está rodeada por outras moléculas que exercem uma força de atração sobre esta molécula, semelhante em todas as direções. A exceção está nas moléculas que ficam na superfície da gota, as quais sofrem uma atração orientada para o interior da gota. A consequência desta atração para dentro da gota é a superfície da gota se contrair até apresentar uma menor superfície. Esta tendência de contração confere à superfície da gota um estado de tensão, que pode ser medida em dinas atuando ao longo de um centímetro de comprimento da superfície. Esta tensão é chamada de tensão superficial, que pode ser considerada como uma resistência à penetração ou deformação sobre a superfície.

O máximo comprimento linear que pode ser verificado na superfície da gota de diâmetro D é πD . Seja x um comprimento linear sobre esta superfície. A força sobre este comprimento x é

$$F = x\gamma \quad (1)$$

Sendo:

γ = Tensão superficial do imiscível

A gota de diâmetro D está se deslocando com velocidade v num meio aquoso. Nesta condição, a força de resistência ao deslocamento da gota é:

$$F_d = 3\pi D\mu v \quad (2)$$

Sendo:

μ = Viscosidade do imiscível

Para haver deformação na superfície da gota, é necessário que a força de tensão F e a força de deslocamento F_d se igualem.

$$x\gamma = 3\pi D\mu v \quad (3)$$

Por conveniência, a equação acima é transformada em:

$$\frac{x}{\pi D} = \frac{3\mu v}{\gamma} \quad (4)$$

Definindo a “Fração de deformação linear” da superfície da gota como f_d igual a $x/\pi D$ e substituindo na equação anterior, chega-se na intensidade de velocidade da gota, que é capaz de causar uma fração linear de deformação da gota, o que pode indicar a deformação da gota quando em movimento com velocidade v dentro do meio aquoso

$$v = \frac{f_d \gamma}{3\mu} \quad (5)$$

Sendo as variáveis em unidades homogêneas:

D = Diâmetro da gota

F = Força sobre o comprimento da gota

F_d = Força resistiva ao deslocamento da gota

f_d = Fração de deformação linear

v = Velocidade do meio líquido

x = Comprimento sobre a superfície da gota

γ = Tensão superficial da gota

μ = Viscosidade do meio líquido.

Anexo G

Modelos de distribuição do diâmetro de gotas

Varáveis contínuas geradas por um processo sempre apresentam uma variabilidade que pode ser mostrada mediante um modelo matemático da distribuição da ocorrência. Segue abaixo os principais modelos da distribuição de ocorrência (Fishman, 1995; Ralston e Wilf, 1967).

1 – Distribuição beta

A função de distribuição da probabilidade é:

$$P = a(z^{a-1}) \quad (1) \quad \text{ou}$$

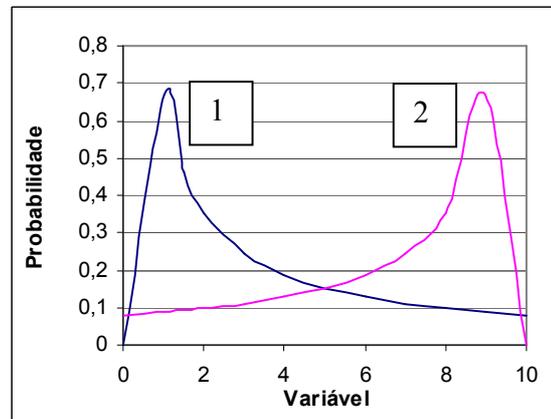
$$P = a(1-z)^{a-1} \quad (2)$$

$$a = \frac{bR \operatorname{mod}(m)}{m} \quad (3)$$

para $a > 0, 0 \leq z \leq 1$

Variável = $10 * z$

Sendo $b = 3$, $m = 112$ e $R = 3$, gera o valor da constante a e resulta no gráfico ao lado.



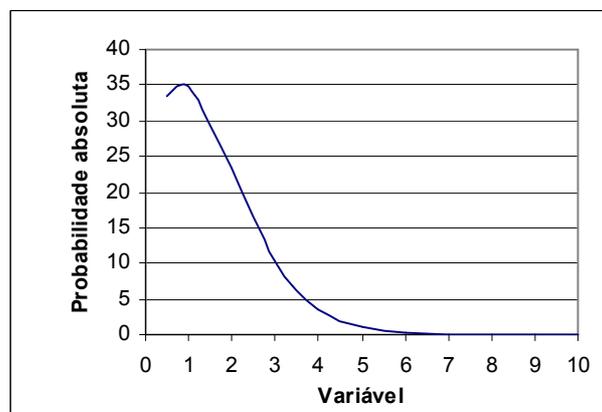
2 – Distribuição logística

A distribuição logística de um evento pode ser representada pela equação:

$$PA = \frac{\exp\left(-\left(\frac{z-a}{b}\right)\right)}{b\left(1 + \exp\left(-\left(\frac{z-a}{b}\right)\right)\right)^2} \quad (4)$$

para $b > 0, -\infty < z, a < \infty$

Variável = z



3 – Distribuição Cauchy acêntrico

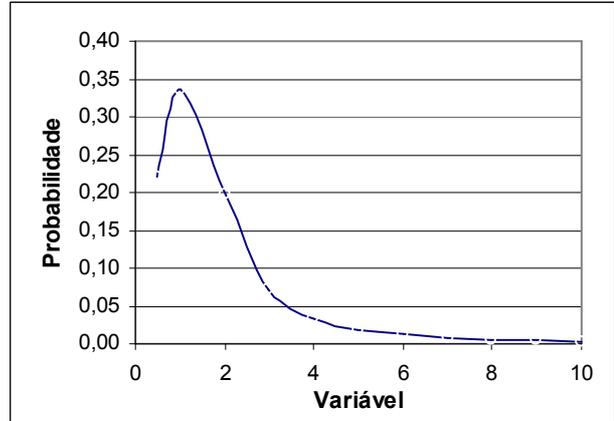
O modelo de distribuição é representado pela equação:

$$P = \frac{b}{\pi(b^2 + (z-a)^2)} \quad (5)$$

para $b > 0, -\infty < a, z < \infty$

Variável = z

As constantes **a** e **b** devem representar a ocorrência mais abundante de um valor da variável em estudo.



4 – Distribuição gaussiana

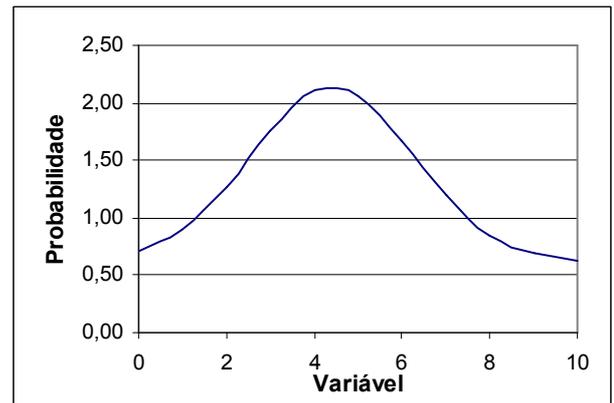
O modelo de distribuição gaussiana é:

$$P = P_o + \frac{A}{\sigma\sqrt{2/\pi}} \exp\left(-2\left(\frac{z-u}{\sigma}\right)^2\right) \quad (6)$$

para $A, \sigma^2 > 0, -\infty < u, z < \infty$

Variável = z

P_o é a menor valor da variável. **A** é uma constante. **σ** representa o desvio padrão e **u** é a maior ocorrência de um valor da variável



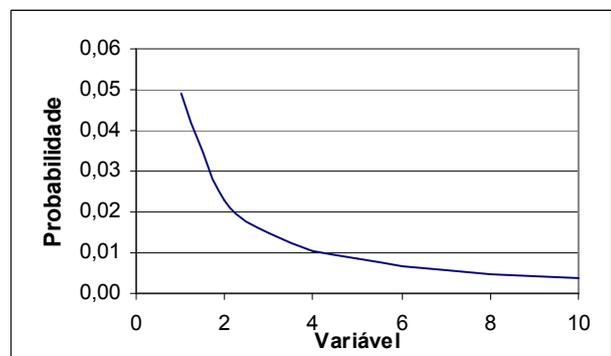
5 – Distribuição Pareto

Equação da distribuição:

$$P = \frac{a(b^a)}{z^{a+1}} \quad (7)$$

para $z \geq b > 0, a > 0$

Variável = z



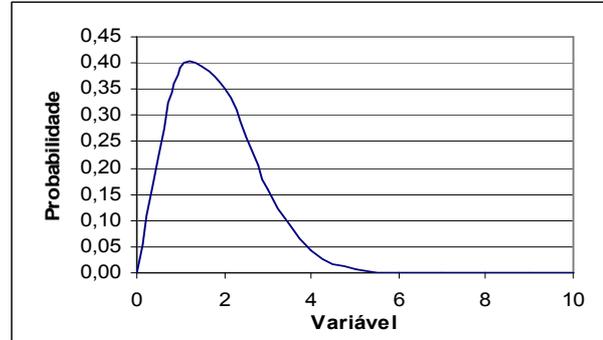
6 – Distribuição Weibull

A equação Weibull para a distribuição de probabilidade é mais abrangente, pois admite o valor zero como uma ocorrência da variável em estudo.

$$P = \frac{a}{b^a} D_i^{a-1} \exp\left(-\left(\frac{D_i}{b}\right)^a\right) \quad (8)$$

para $a, b > 0$

Variável = Diâmetro da gota D_i



7 – Proposta de um modelo de distribuição

Utilizando dados reais da quantidade e diâmetro da gota, foi possível propor um modelo de distribuição usando a técnica dos números randômicos.

Número randômico

$$Z_i = (aD_i + b) \text{mod}(m) \quad (9)$$

$$R_i = \frac{Z_i}{km} \quad (10)$$

Probabilidade

$$P_i = \exp\left(-\left(\frac{D_i}{R_i}\right)^n\right) \quad (11)$$

Sendo

$a, b, k, m > 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 8$

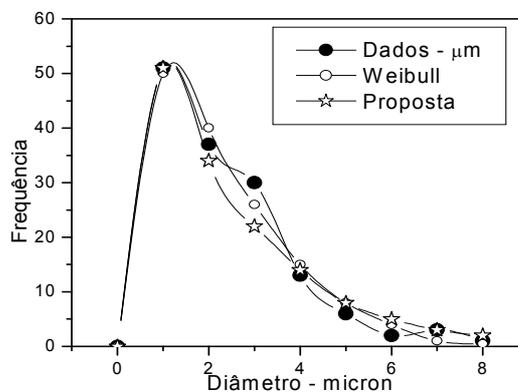
D_i = Diâmetro da gota variando de 1 a 8 micron

Z um número randômico em função do diâmetro da gota

R um número randômico em função de Z

O modelo proposto é comparado com o modelo Weibull, por este apresentar resultados mais próximos dos dados reais. O modelo proposto não difere muito do Weibull.

Diâmetro micron	Quantidade de gotas		
	Dados	Weibull	Proposta
0	0	0	0
1	51	50	51
2	37	40	34
3	30	26	22
4	13	15	14
5	6	8	8
6	2	4	5
7	3	1	3
8	1	0,5	2



Anexo H

1. Energia para formar gotas

Quaisquer que sejam as alterações físicas da matéria, estas só podem ocorrer desde que haja uma quantidade de energia envolvida.

Hidebrand (1916) foi quem primeiro justificou a não solubilidade de um líquido em outro líquido, devido a energia de coesão existente entre as moléculas do líquido, que pode ser representada por $\Delta E_i = \Delta H_v - RT$. A individualização desta energia foi proposta por Hansen entre 1967 e 1971, sendo que esta energia total de coesão entre as moléculas é a soma das energias devidas à ligação hidrogênio, energia de dispersão de London, energia induzida de Debye e energia de orientação de Keesom. As três últimas energias são chamadas de energia de Van der Waals (Veneret, 1984).

As substâncias no estado líquido e dentro de um meio homogêneo têm suas moléculas unidas com outras moléculas e elas podem passar para a fase vapor desde que seja fornecido uma quantidade de energia igual a ΔE_i para quebrar a força de ligação entre as moléculas, e mais uma quantidade de energia para afastar as moléculas umas das outras, que é igual à pressão do sistema P vezes a variação de volume ΔV , ou $P\Delta V = R.T$ (aproximadamente). A soma destes dois tipos de energia representa a energia total de mudança do estado líquido para o estado gasoso, que é chamada de calor latente de vaporização ΔH_v , referente a um mol (Veneret, 1984, Prausnitz, 1986). Logo:

$$\Delta H_v = \Delta E_i + RT \quad (1)$$

Gotas de produto químico orgânico líquido que se dispersam em água, são indicativo de que este orgânico é insolúvel em água e também que foi gasto energia para a formação destas gotas. As gotas do produto químico orgânico antes da sua formação estavam unidas na forma molécula-molécula da mesma espécie. Para formar uma gota, foi então necessária uma quantidade de energia para romper a força de atração entre as moléculas do meio homogêneo do líquido insolúvel, com todas as moléculas da superfície externa da gota. Assim, a energia por mol para vencer a força de atração entre moléculas é:

$$\Delta E_i = \Delta H_v - RT \quad (2)$$

Seja D_i o diâmetro de uma gota, genérica, esférica (ver Anexo D, item 1) com massa específica ρ_o menor que a da água. O volume desta gota é:

$$V_i = \frac{\pi D_i^3}{6} \quad (3)$$

O número de moles dentro da gota de insolúvel de peso molecular PM é:

$$NM_i = \frac{\pi \rho_o D_i^3}{6PM} \quad (4)$$

O diâmetro d do espaço esférico que uma molécula ocupa é:

$$d = \sqrt[3]{\frac{6PM}{\pi \rho_o N}} \quad \text{ou} \quad d = 1,469387 \times 10^{-8} \sqrt[3]{\frac{PM}{\rho_o}} \quad (5)$$

Sendo:

N o número de Avogadro igual a $6,023 \times 10^{23}$ moléculas por mol e

$6/(\pi N) = 1,469387 \times 10^{-8}$ uma constante de espaço ocupado pela molécula.

O número de moléculas unidas NMU com outras moléculas situadas na superfície externa da gota de diâmetro D_i pode ser estimada pela equação:

$$NMU_i = \frac{\pi \rho_o N}{6PM} \left((D_i + 2d)^3 - D_i^3 \right) \quad (6)$$

Uma proposta de um modelo de arranjo das moléculas dentro da gota pode ser vista na Figura H.1

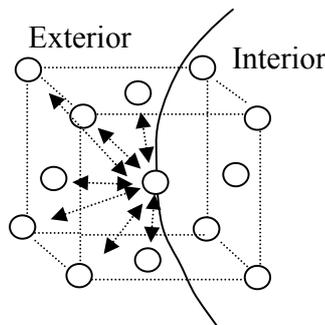


Figura – H.1 Arranjo molecular do insolúvel

As moléculas estão distribuídas ocupando os vértices e o centro das faces do cubo. Com este tipo de modelo, a molécula situada na superfície externa da gota tem somente a metade de sua área superficial afetada pelas moléculas externas à gota e outra metade é afetada pelas moléculas que estão dentro da gota. Esta proposição permite admitir que a energia utilizada EM para romper a força de atração de uma molécula situada na superfície da gota é igual a:

$$EM = \frac{\Delta H - RT}{2N} \quad (7)$$

Assim, a energia total ETG para formar uma gota de diâmetro D_i é igual a:

$$ETG_i = \frac{\rho_o (\Delta H - RT)}{PM} \frac{\pi}{12} \left((D_i + 2d)^3 - D_i^3 \right) \quad (8)$$

Sendo:

ΔH = Calor latente de vaporização, em cal/mol

R = Constante dos gases, em 1,986 cal/mol K.

T = Temperatura 298 K

D = Diâmetro da gota, em cm.

d = Diâmetro de espaço esférico ocupado por uma molécula, em cm.

ρ_o = Massa específica do imiscível, em g/cm³.

Anexo I

Medição da distribuição do diâmetro das gotas de imiscíveis

1. Medidor de partículas – Mastersize Malvern

MALVERN, nome comercial, é um equipamento de laboratório específico para medir a distribuição de partículas sólidas dispersa em líquido, porém existe a possibilidade de medir a distribuição de partículas líquida em suspensão em água. O princípio de medição está no maior ou menor desvio do feixe de raio laser que passa através da mistura de imiscíveis. Esta variação é captada por um sensor que envia sinais eletrônicos para um hardware, onde se obtém os registros da porcentagem acumulada dos diâmetros de gotas ou partículas. O esquema do equipamento Malvern é mostrado pela Figura I.1

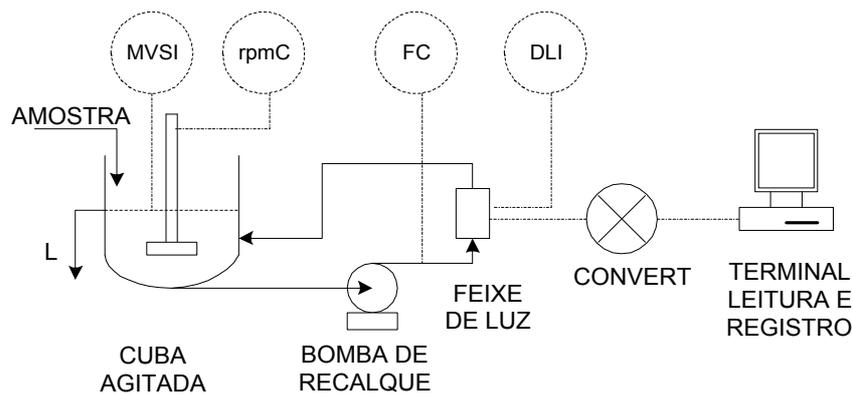


Figura I.1 Esquema de funcionamento do Malvern

O equipamento Malvern está equipado com instrumentos de controle de funcionamento, a fim de garantir o padrão de qualidade das medidas de distribuição do diâmetro de partículas. Os instrumentos, já indicados no esquema acima, são:

- MVSI = Indicador do mínimo volume de amostra na cuba
- rpmC = Controlador da rotação do agitador da cuba
- DLI = Indicador do espalhamento de luz
- FC = Controle de fluxo
- L = Controlador do nível máximo de líquido na cuba.

O operador do equipamento tem somente três ações a serem realizadas. A primeira ação é completar a cuba com água destilada e colocar em funcionamento o agitador da cuba e a bomba de recalque. A segunda ação é acertar a rotação do agitador da cuba. A terceira ação é introduzir lentamente, dentro da cuba, a amostra a ser analisada até que o instrumen-

to MVSI venha indicar o volume mínimo suficiente de amostra para que o equipamento entre em operação e forneça resultados confiáveis.

O Terminal de Leitura e Registro fornece um relatório dos resultados das medidas da distribuição dos diâmetros das partículas na forma de uma planilha conforme mostra a Figura I.2.

Result: Analysis Table

ID: Sample D		Run No. 1	Measured: 9/08/94 14:52				
File: MSSTEEST		Rec. No. 3	Analysed: 9/08/94 14:54				
Path: C:\SIZES\DATA\		Source: Analysed					
Range: 1000 µm		Beam: 2.40 mm	Sampler: None				
Presentation: 35SD		Analysis: Polydisperse	Obs.: 10.3 %				
Modifications: None		Residual: 0.617 %					
Conc. = 0.3827 %Vol		Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A = 0.0238 m ² /g				
Distribution: Volume		D[4, 3] = 280.14 µm	D[3, 2] = 252.31 µm				
D(v, 0.1) = 211.47 µm		D(v, 0.5) = 253.18 µm	D(v, 0.9) = 319.38 µm				
Span = 0.43		Uniformity = 0.14					
Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
4.19	0.00	22.49	0.00	120.87	0.07	647.41	0.00
4.88	0.00	26.20	0.00	140.58	0.47	754.23	0.00
5.89	0.00	30.53	0.00	163.77	2.71	878.67	0.00
6.63	0.00	35.56	0.00	190.80	14.15	1023.56	0.00
7.72	0.00	41.43	0.00	222.28	38.71	1192.56	0.00
9.00	0.00	48.27	0.00	258.95	29.50	1389.33	0.00
10.48	0.00	56.23	0.00	301.68	9.89	1618.57	0.00
12.21	0.00	65.51	0.00	351.46	3.39	1885.64	0.00
14.22	0.00	76.32	0.00	409.45	0.96	2198.77	0.00
16.57	0.00	88.91	0.00	477.01	0.15	2559.23	0.00
19.31	0.00	103.58	0.00	555.71	0.00	2981.51	0.00
22.49	0.00	120.67	0.00	647.41		3473.45	

Figura I.2 Tabela dos resultados da análise de distribuição de diâmetro de gotas

A planilha fornece as seguintes informações:

A = Descrição da amostra e o número do ensaio de medida da distribuição

B = As características de operação do equipamento

1 = Mostra a performance de regulagem do equipamento. Se o valor for maior que 1%, a análise deve ser repetida.

2 = É o diâmetro médio determinado por método estatístico convencional utilizado para calcular a distribuição das partículas

3 = É o diâmetro do volume médio

4 = É o diâmetro da superfície média das partículas

5 = É a medida da faixa da distribuição

6 = É a concentração do volume das partículas dispersas na água.

- 7 = Mostra o tipo de parâmetro da análise de distribuição
 8 = É a medida da quantidade de feixe de raio laser perdido devido à introdução das partículas. O ideal está na faixa entre 10 a 30%.
 9 = É a medida do desvio absoluto da mediana.
 10 = É a área específica das partículas dispersas na água.
 11 = É o diâmetro da partícula medido através da perda do feixe de raio laser.
 12 = É o volume total acumulado de partículas, abaixo do diâmetro medido.

2. Resultados dos ensaios

I.1 - Tolueno

Result: Analysis Table

ID: tolueno	Run No: 1	Measured: 19/5/99 09:14
File: TOLUENO	Rec. No: 1	Analysed: 19/5/99 09:14
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 12.6 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 0.688 %
Modifications: None			

Conc. = 0.1038 %Vol	Density = 0.880 g/cm ³	S.S.A. = 0.1360 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 157.32 um	D[3, 2] = 50.14 um
D(v, 0.1) = 77.62 um	D(v, 0.5) = 150.76 um	D(v, 0.9) = 251.60 um
Span = 1.154E+00	Uniformity = 3.568E-01	

Size (um)	Volume Under%						
0.05	0.00	0.67	0.20	9.00	1.33	120.67	31.71
0.06	0.00	0.78	0.30	10.48	1.41	140.58	43.94
0.07	0.00	0.91	0.42	12.21	1.53	163.77	57.44
0.08	0.00	1.06	0.55	14.22	1.68	190.80	71.22
0.09	0.00	1.24	0.67	16.57	1.87	222.28	82.77
0.11	0.00	1.44	0.79	19.31	2.06	258.95	91.40
0.13	0.00	1.68	0.88	22.49	2.25	301.68	97.14
0.15	0.00	1.95	0.96	26.20	2.41	351.46	100.00
0.17	0.00	2.28	1.02	30.53	2.54	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	1.08	35.56	2.69	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	1.12	41.43	2.95	555.71	100.00
0.27	0.00	3.60	1.15	48.27	3.51	647.41	100.00
0.31	0.00	4.19	1.18	56.23	4.57	754.23	100.00
0.36	0.00	4.88	1.20	65.51	6.44	878.67	100.00
0.42	0.02	5.69	1.22	76.32	9.55		
0.49	0.06	6.63	1.24	88.91	14.47		
0.58	0.11	7.72	1.27	103.58	21.78		

Result: Analysis Table

ID: tolueno	Run No: 2	Measured: 19/5/99 09:16
File: TOLUENO	Rec. No: 2	Analysed: 19/5/99 09:16
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 26.4 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 0.583 %
Modifications: None			

Conc. = 0.0823 %Vol	Density = 0.880 g/cm ³	S.S.A. = 0.4037 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 106.42 um	D[3, 2] = 16.89 um
D(v, 0.1) = 13.44 um	D(v, 0.5) = 109.73 um	D(v, 0.9) = 175.23 um
Span = 1.474E+00	Uniformity = 3.926E-01	

Size (um)	Volume Under%						
0.05	0.00	0.67	0.75	9.00	7.41	120.67	59.25
0.06	0.00	0.78	1.09	10.48	8.34	140.58	74.27
0.07	0.00	0.91	1.45	12.21	9.35	163.77	86.18
0.08	0.00	1.06	1.82	14.22	10.38	190.80	94.05
0.09	0.00	1.24	2.21	16.57	11.35	222.28	98.52
0.11	0.00	1.44	2.58	19.31	12.19	258.95	100.00
0.13	0.00	1.68	2.92	22.49	12.84	301.68	100.00
0.15	0.00	1.95	3.21	26.20	13.32	351.46	100.00
0.17	0.00	2.28	3.48	30.53	13.52	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	3.69	35.56	13.84	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	3.92	41.43	14.39	555.71	100.00
0.27	0.00	3.60	4.17	48.27	15.39	647.41	100.00
0.31	0.01	4.19	4.47	56.23	17.17	754.23	100.00
0.36	0.05	4.88	4.84	65.51	20.24	878.67	100.00
0.42	0.14	5.69	5.31	76.32	25.34		
0.49	0.27	6.63	5.89	88.91	33.35		
0.58	0.48	7.72	6.59	103.58	44.79		

Result: Analysis Table

ID: tolueno2	Run No: 1	Measured: 19/5/99 09:30
File: TOLUENO2	Rec. No: 1	Analysed: 19/5/99 09:30
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 10.4 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 0.570 %
Modifications: None			

Conc. = 0.0423 %Vol	Density = 0.880 g/cm ³	S.S.A. = 0.2702 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 92.22 um	D[3, 2] = 25.24 um
D(v, 0.1) = 34.54 um	D(v, 0.5) = 91.60 um	D(v, 0.9) = 150.03 um
Span = 1.261E+00	Uniformity = 3.818E-01	

Size (um)	Volume Under%						
0.05	0.00	0.67	0.38	9.00	3.82	120.67	75.31
0.06	0.00	0.78	0.60	10.48	4.33	140.58	86.36
0.07	0.00	0.91	0.83	12.21	4.90	163.77	93.97
0.08	0.00	1.06	1.09	14.22	5.52	190.80	98.51
0.09	0.00	1.24	1.34	16.57	6.15	222.28	100.00
0.11	0.00	1.44	1.57	19.31	6.76	258.95	100.00
0.13	0.00	1.68	1.77	22.49	7.36	301.68	100.00
0.15	0.00	1.95	1.94	26.20	8.04	351.46	100.00
0.17	0.00	2.28	2.08	30.53	8.95	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	2.20	35.56	10.30	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	2.30	41.43	12.34	555.71	100.00
0.27	0.00	3.60	2.39	48.27	15.37	647.41	100.00
0.31	0.00	4.19	2.50	56.23	19.82	754.23	100.00
0.36	0.01	4.88	2.64	65.51	26.29	878.67	100.00
0.42	0.04	5.69	2.82	76.32	35.37		
0.49	0.10	6.63	3.07	88.91	47.31		
0.58	0.22	7.72	3.40	103.58	61.64		

I.2 – alfa Metilestireno

Result: Analysis Table

ID: alfametilestireno		Run No: 1		Measured: 2/9/03 09:15			
File: ESTIRENO		Rec. No: 1		Analysed: 2/9/03 09:15			
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14			
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Obs: 12.8 %			
Modifications: None				Residual: 0.599 %			
Conc. = 0.0613 %Vol		Density = 1.120 g/cm ³		S.S.A. = 0.2131 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 99.12 um		D[3, 2] = 25.14 um			
D(v, 0.1) = 47.62 um		D(v, 0.5) = 95.87 um		D(v, 0.9) = 158.42 um			
Span = 1.156E+00		Uniformity = 3.536E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	0.70	9.00	2.35	120.67	71.66
0.06	0.00	0.78	0.95	10.48	2.48	140.58	83.08
0.07	0.00	0.91	1.19	12.21	2.64	163.77	91.61
0.08	0.00	1.06	1.41	14.22	2.82	190.80	97.25
0.09	0.00	1.24	1.59	16.57	3.02	222.28	100.00
0.11	0.00	1.44	1.74	19.31	3.22	258.95	100.00
0.13	0.00	1.68	1.84	22.49	3.45	301.68	100.00
0.15	0.00	1.95	1.90	26.20	3.81	351.46	100.00
0.17	0.00	2.28	1.95	30.53	4.47	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	1.98	35.56	5.60	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	2.01	41.43	7.44	555.71	100.00
0.27	0.01	3.60	2.04	48.27	10.30	647.41	100.00
0.31	0.03	4.19	2.08	56.23	14.66	754.23	100.00
0.36	0.08	4.88	2.12	65.51	21.24	878.67	100.00
0.42	0.16	5.69	2.16	76.32	30.74		
0.49	0.29	6.63	2.20	88.91	43.14		
0.58	0.47	7.72	2.26	103.58	57.34		

Result: Analysis Table

ID: alfametilestireno		Run No: 2		Measured: 2/9/03 09:17			
File: ESTIRENO		Rec. No: 2		Analysed: 2/9/03 09:17			
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14			
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Obs: 15.0 %			
Modifications: None				Residual: 0.720 %			
Conc. = 0.0573 %Vol		Density = 1.120 g/cm ³		S.S.A. = 0.2780 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 87.42 um		D[3, 2] = 19.27 um			
D(v, 0.1) = 38.43 um		D(v, 0.5) = 84.19 um		D(v, 0.9) = 143.42 um			
Span = 1.247E+00		Uniformity = 3.871E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	0.96	9.00	3.36	120.67	80.19
0.06	0.00	0.78	1.28	10.48	3.56	140.58	89.06
0.07	0.00	0.91	1.58	12.21	3.78	163.77	95.09
0.08	0.00	1.06	1.86	14.22	4.01	190.80	98.74
0.09	0.00	1.24	2.11	16.57	4.27	222.28	100.00
0.11	0.00	1.44	2.30	19.31	4.56	258.95	100.00
0.13	0.00	1.68	2.44	22.49	4.98	301.68	100.00
0.15	0.00	1.95	2.53	26.20	5.67	351.46	100.00
0.17	0.00	2.28	2.59	30.53	6.83	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	2.63	35.56	8.69	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	2.68	41.43	11.57	555.71	100.00
0.27	0.02	3.60	2.73	48.27	15.90	647.41	100.00
0.31	0.06	4.19	2.80	56.23	22.15	754.23	100.00
0.36	0.14	4.88	2.89	65.51	30.78	878.67	100.00
0.42	0.26	5.69	2.98	76.32	41.88		
0.49	0.44	6.63	3.08	88.91	54.79		
0.58	0.68	7.72	3.20	103.58	68.51		

Result: Analysis Table

ID: alfametilestireno		Run No: 3		Measured: 2/9/03 09:19			
File: ESTIRENO		Rec. No: 3		Analysed: 2/9/03 09:19			
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14			
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Obs': 19.2 %			
Modifications: None				Residual: 0.607 %			
Conc. = 0.0523 %Vol		Density = 1.120 g/cm ³		S.S.A. = 0.4072 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 79.09 um		D[3, 2] = 13.15 um			
D(v, 0.1) = 24.15 um		D(v, 0.5) = 76.02 um		D(v, 0.9) = 137.58 um			
Span = 1.492E+00		Uniformity = 4.520E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	1.48	9.00	6.25	120.67	83.60
0.06	0.00	0.78	1.95	10.48	6.67	140.58	90.89
0.07	0.00	0.91	2.40	12.21	7.11	163.77	95.86
0.08	0.00	1.06	2.82	14.22	7.59	190.80	98.90
0.09	0.00	1.24	3.18	16.57	8.10	222.28	100.00
0.11	0.00	1.44	3.46	19.31	8.71	258.95	100.00
0.13	0.00	1.68	3.66	22.49	9.52	301.68	100.00
0.15	0.00	1.95	3.80	26.20	10.67	351.46	100.00
0.17	0.00	2.28	3.90	30.53	12.38	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	4.00	35.56	14.91	477.01	100.00
0.23	0.01	3.09	4.13	41.43	18.58	555.71	100.00
0.27	0.04	3.60	4.30	48.27	23.73	647.41	100.00
0.31	0.11	4.19	4.55	56.23	30.65	754.23	100.00
0.36	0.24	4.88	4.87	65.51	39.53	878.67	100.00
0.42	0.43	5.69	5.20	76.32	50.29		
0.49	0.70	6.63	5.53	88.91	62.50		
0.58	1.06	7.72	5.86	103.58	73.98		

I.3 – Óleo lubricante

Result: Analysis Table

ID: óleo lubricante		Run No: 1		Measured: 22/9/03 09:09			
File: OLEOLUB		Rec. No: 1		Analysed: 22/9/03 09:09			
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14			
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Obs': 10.8 %			
Modifications: None				Residual: 0.527 %			
Conc. = 0.0709 %Vol		Density = 1.120 g/cm ³		S.S.A. = 0.1396 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 264.17 um		D[3, 2] = 38.37 um			
D(v, 0.1) = 46.56 um		D(v, 0.5) = 229.42 um		D(v, 0.9) = 535.69 um			
Span = 2.132E+00		Uniformity = 6.459E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	0.34	9.00	2.59	120.67	25.42
0.06	0.00	0.78	0.48	10.48	2.87	140.58	29.92
0.07	0.00	0.91	0.62	12.21	3.19	163.77	35.27
0.08	0.00	1.06	0.76	14.22	3.56	190.80	41.48
0.09	0.00	1.24	0.90	16.57	4.00	222.28	48.47
0.11	0.00	1.44	1.02	19.31	4.52	258.95	56.04
0.13	0.00	1.68	1.12	22.49	5.13	301.68	63.94
0.15	0.00	1.95	1.19	26.20	5.87	351.46	71.98
0.17	0.00	2.28	1.26	30.53	6.74	409.45	79.35
0.20	0.00	2.65	1.32	35.56	7.76	477.01	85.80
0.23	0.00	3.09	1.40	41.43	8.96	555.71	91.20
0.27	0.00	3.60	1.49	48.27	10.34	647.41	95.49
0.31	0.01	4.19	1.61	56.23	11.95	754.23	98.48
0.36	0.03	4.88	1.76	65.51	13.80	878.67	100.00
0.42	0.07	5.69	1.94	76.32	15.98		
0.49	0.14	6.63	2.13	88.91	18.57		
0.58	0.23	7.72	2.35	103.58	21.68		

Result: Analysis Table

ID: óleo lubricante	Run No: 2	Measured: 22/9/03 09:10
File: OLEOLUB	Rec. No: 2	Analysed: 22/9/03 09:10
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 12.2 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 0.389 %
Modifications: None			

Conc. = 0.0616 %Vol	Density = 1.120 g/cm ³	S.S.A. = 0.1852 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 186.80 um	D[3, 2] = 28.93 um
D(v, 0.1) = 35.02 um	D(v, 0.5) = 170.71 um	D(v, 0.9) = 360.91 um
Span = 1.909E+00	Uniformity = 5.838E-01	

Size (um)	Volume Under%						
0.05	0.00	0.67	0.47	9.00	3.62	120.67	34.49
0.06	0.00	0.78	0.65	10.48	4.00	140.58	40.74
0.07	0.00	0.91	0.84	12.21	4.42	163.77	47.91
0.08	0.00	1.06	1.03	14.22	4.91	190.80	55.93
0.09	0.00	1.24	1.20	16.57	5.47	222.28	64.79
0.11	0.00	1.44	1.36	19.31	6.13	258.95	73.67
0.13	0.00	1.68	1.48	22.49	6.90	301.68	81.92
0.15	0.00	1.95	1.59	26.20	7.81	351.46	88.94
0.17	0.00	2.28	1.67	30.53	8.88	409.45	94.31
0.20	0.00	2.65	1.76	35.56	10.13	477.01	97.94
0.23	0.00	3.09	1.87	41.43	11.61	555.71	99.84
0.27	0.00	3.60	2.02	48.27	13.36	647.41	100.00
0.31	0.02	4.19	2.20	56.23	15.45	754.23	100.00
0.36	0.05	4.88	2.43	65.51	17.95	878.67	100.00
0.42	0.11	5.69	2.69	76.32	20.99		
0.49	0.20	6.63	2.98	88.91	24.68		
0.58	0.32	7.72	3.28	103.58	29.15		

Result: Analysis Table

ID: óleo lubricante	Run No: 3	Measured: 22/9/03 09:12
File: OLEOLUB	Rec. No: 3	Analysed: 22/9/03 09:12
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 13.6 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 0.398 %
Modifications: None			

Conc. = 0.0662 %Vol	Density = 1.120 g/cm ³	S.S.A. = 0.2025 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 160.85 um	D[3, 2] = 26.46 um
D(v, 0.1) = 38.95 um	D(v, 0.5) = 150.96 um	D(v, 0.9) = 295.02 um
Span = 1.696E+00	Uniformity = 5.136E-01	

Size (um)	Volume Under%						
0.05	0.00	0.67	0.57	9.00	3.82	120.67	37.71
0.06	0.00	0.78	0.76	10.48	4.18	140.58	45.85
0.07	0.00	0.91	0.95	12.21	4.57	163.77	55.04
0.08	0.00	1.06	1.14	14.22	5.01	190.80	65.14
0.09	0.00	1.24	1.32	16.57	5.50	222.28	75.01
0.11	0.00	1.44	1.47	19.31	6.06	258.95	83.83
0.13	0.00	1.68	1.59	22.49	6.70	301.68	90.92
0.15	0.00	1.95	1.69	26.20	7.43	351.46	95.98
0.17	0.00	2.28	1.77	30.53	8.28	409.45	99.00
0.20	0.00	2.65	1.87	35.56	9.29	477.01	100.00
0.23	0.01	3.09	1.98	41.43	10.54	555.71	100.00
0.27	0.02	3.60	2.14	48.27	12.12	647.41	100.00
0.31	0.05	4.19	2.35	56.23	14.18	754.23	100.00
0.36	0.10	4.88	2.61	65.51	16.89	878.67	100.00
0.42	0.17	5.69	2.89	76.32	20.44		
0.49	0.27	6.63	3.19	88.91	25.02		
0.58	0.41	7.72	3.49	103.58	30.76		

Result: Analysis Table

ID: óleo lubricante	Run No: 4	Measured: 22/9/03 09:14
File: OLEOLUB	Rec. No: 4	Analysed: 22/9/03 09:14
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 14.0 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 0.292 %
Modifications: None			

Conc. = 0.0691 %Vol	Density = 1.120 g/cm ³	S.S.A. = 0.2008 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 152.10 um	D[3, 2] = 26.68 um
D(v, 0.1) = 45.09 um	D(v, 0.5) = 145.97 um	D(v, 0.9) = 266.24 um
Span = 1.515E+00	Uniformity = 4.611E-01	

Size (um)	Volume Under%						
0.05	0.00	0.67	0.59	9.00	3.79	120.67	37.93
0.06	0.00	0.78	0.78	10.48	4.12	140.58	47.47
0.07	0.00	0.91	0.97	12.21	4.47	163.77	58.14
0.08	0.00	1.06	1.15	14.22	4.87	190.80	69.55
0.09	0.00	1.24	1.33	16.57	5.31	222.28	80.05
0.11	0.00	1.44	1.48	19.31	5.80	258.95	88.69
0.13	0.00	1.68	1.60	22.49	6.33	301.68	94.89
0.15	0.00	1.95	1.69	26.20	6.91	351.46	98.66
0.17	0.00	2.28	1.76	30.53	7.57	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	1.84	35.56	8.34	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	1.95	41.43	9.32	555.71	100.00
0.27	0.01	3.60	2.10	48.27	10.63	647.41	100.00
0.31	0.04	4.19	2.34	56.23	12.45	754.23	100.00
0.36	0.09	4.88	2.63	65.51	15.00	878.67	100.00
0.42	0.16	5.69	2.93	76.32	18.56		
0.49	0.27	6.63	3.21	88.91	23.44		
0.58	0.42	7.72	3.49	103.58	29.87		

I.4 – Cumeno

Result: Analysis Table

ID: cumeno	Run No: 1	Measured: 18/8/03 09:09
File: CUMENO	Rec. No: 1	Analysed: 18/8/03 09:09
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 11.6 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 0.583 %
Modifications: None			

Conc. = 0.1101 %Vol	Density = 0.862 g/cm ³	S.S.A. = 0.1186 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 190.27 um	D[3, 2] = 58.69 um
D(v, 0.1) = 87.31 um	D(v, 0.5) = 181.45 um	D(v, 0.9) = 310.75 um
Span = 1.231E+00	Uniformity = 3.832E-01	

Size (um)	Volume Under%						
0.05	0.00	0.67	0.16	9.00	1.19	120.67	22.09
0.06	0.00	0.78	0.25	10.48	1.25	140.58	31.04
0.07	0.00	0.91	0.35	12.21	1.33	163.77	41.92
0.08	0.00	1.06	0.46	14.22	1.43	190.80	54.18
0.09	0.00	1.24	0.57	16.57	1.56	222.28	67.34
0.11	0.00	1.44	0.67	19.31	1.72	258.95	79.11
0.13	0.00	1.68	0.76	22.49	1.89	301.68	88.50
0.15	0.00	1.95	0.83	26.20	2.07	351.46	95.11
0.17	0.00	2.28	0.88	30.53	2.25	409.45	98.95
0.20	0.00	2.65	0.92	35.56	2.45	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	0.96	41.43	2.71	555.71	100.00
0.27	0.00	3.60	0.99	48.27	3.13	647.41	100.00
0.31	0.00	4.19	1.02	56.23	3.88	754.23	100.00
0.36	0.00	4.88	1.05	65.51	5.14	878.67	100.00
0.42	0.01	5.69	1.08	76.32	7.22		
0.49	0.04	6.63	1.12	88.91	10.45		
0.58	0.09	7.72	1.15	103.58	15.28		

Result: Analysis Table

ID: cumeno	Run No: 2	Measured: 18/8/03 09:11
File: CUMENO	Rec. No: 2	Analysed: 18/8/03 09:11
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 15.1 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 0.292 %
Modifications: None			

Conc. = 0.1022 %Vol	Density = 0.862 g/cm ³	S.S.A. = 0.1714 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 130.35 um	D[3, 2] = 40.62 um
D(v, 0.1) = 55.58 um	D(v, 0.5) = 120.17 um	D(v, 0.9) = 222.84 um
Span = 1.392E+00	Uniformity = 4.311E-01	

Size (um)	Volume Under%						
0.05	0.00	0.67	0.24	9.00	1.54	120.67	50.33
0.06	0.00	0.78	0.37	10.48	1.63	140.58	62.53
0.07	0.00	0.91	0.51	12.21	1.75	163.77	73.54
0.08	0.00	1.06	0.67	14.22	1.90	190.80	82.73
0.09	0.00	1.24	0.83	16.57	2.09	222.28	89.90
0.11	0.00	1.44	0.98	19.31	2.30	258.95	95.02
0.13	0.00	1.68	1.11	22.49	2.56	301.68	98.23
0.15	0.00	1.95	1.21	26.20	2.89	351.46	99.89
0.17	0.00	2.28	1.28	30.53	3.39	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	1.34	35.56	4.18	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	1.38	41.43	5.44	555.71	100.00
0.27	0.00	3.60	1.40	48.27	7.37	647.41	100.00
0.31	0.00	4.19	1.41	56.23	10.26	754.23	100.00
0.36	0.01	4.88	1.42	65.51	14.50	878.67	100.00
0.42	0.03	5.69	1.43	76.32	20.54		
0.49	0.07	6.63	1.45	88.91	28.69		
0.58	0.14	7.72	1.48	103.58	38.82		

Result: Analysis Table

ID: cumeno	Run No: 3	Measured: 18/8/03 09:12
File: CUMENO	Rec. No: 3	Analysed: 18/8/03 09:12
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 16.1 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 0.295 %
Modifications: None			

Conc. = 0.0928 %Vol	Density = 0.862 g/cm ³	S.S.A. = 0.2034 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 110.67 um	D[3, 2] = 34.22 um
D(v, 0.1) = 45.39 um	D(v, 0.5) = 101.81 um	D(v, 0.9) = 190.96 um
Span = 1.430E+00	Uniformity = 4.426E-01	

Size (um)	Volume Under%						
0.05	0.00	0.67	0.29	9.00	1.84	120.67	63.28
0.06	0.00	0.78	0.44	10.48	1.95	140.58	74.07
0.07	0.00	0.91	0.61	12.21	2.10	163.77	83.03
0.08	0.00	1.06	0.80	14.22	2.28	190.80	89.97
0.09	0.00	1.24	0.99	16.57	2.51	222.28	94.93
0.11	0.00	1.44	1.17	19.31	2.80	258.95	98.09
0.13	0.00	1.68	1.32	22.49	3.20	301.68	99.78
0.15	0.00	1.95	1.44	26.20	3.80	351.46	100.00
0.17	0.00	2.28	1.53	30.53	4.73	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	1.59	35.56	6.14	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	1.63	41.43	8.27	555.71	100.00
0.27	0.00	3.60	1.65	48.27	11.39	647.41	100.00
0.31	0.00	4.19	1.67	56.23	15.83	754.23	100.00
0.36	0.01	4.88	1.68	65.51	21.96	878.67	100.00
0.42	0.03	5.69	1.69	76.32	30.05		
0.49	0.08	6.63	1.72	88.91	40.03		
0.58	0.17	7.72	1.77	103.58	51.33		

I.5 – Óleo de soja

Result: Analysis Table

ID: óleo de soja		Run No: 1		Measured: 2/6/99 09:19			
File: SOJA		Rec. No: 1		Analysed: 2/6/99 09:19			
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14			
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Obs': 17.5 %			
Modifications: None				Residual: 0.476 %			
Conc. = 0.1145 %Vol		Density = 0.910 g/cm ³		S.S.A. = 0.1981 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 178.19 um		D[3, 2] = 33.28 um			
D(v, 0.1) = 73.71 um		D(v, 0.5) = 175.40 um		D(v, 0.9) = 289.08 um			
Span = 1.228E+00		Uniformity = 3.757E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	0.50	9.00	2.40	120.67	24.33
0.06	0.00	0.78	0.63	10.48	2.50	140.58	33.08
0.07	0.00	0.91	0.75	12.21	2.63	163.77	44.27
0.08	0.00	1.06	0.88	14.22	2.81	190.80	57.48
0.09	0.00	1.24	1.01	16.57	3.04	222.28	71.44
0.11	0.00	1.44	1.15	19.31	3.33	258.95	83.37
0.13	0.00	1.68	1.29	22.49	3.68	301.68	92.12
0.15	0.00	1.95	1.41	26.20	4.10	351.46	97.66
0.17	0.00	2.28	1.53	30.53	4.56	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	1.64	35.56	5.05	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	1.75	41.43	5.58	555.71	100.00
0.27	0.02	3.60	1.85	48.27	6.24	647.41	100.00
0.31	0.05	4.19	1.96	56.23	7.15	754.23	100.00
0.36	0.11	4.88	2.06	65.51	8.51	878.67	100.00
0.42	0.18	5.69	2.15	76.32	10.53		
0.49	0.28	6.63	2.24	88.91	13.55		
0.58	0.39	7.72	2.32	103.58	17.97		

Result: Analysis Table

ID: óleo de soja		Run No: 2		Measured: 2/6/99 09:20			
File: SOJA		Rec. No: 2		Analysed: 2/6/99 09:20			
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14			
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Obs': 19.6 %			
Modifications: None				Residual: 0.286 %			
Conc. = 0.1092 %Vol		Density = 0.910 g/cm ³		S.S.A. = 0.2277 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 154.92 um		D[3, 2] = 28.96 um			
D(v, 0.1) = 57.03 um		D(v, 0.5) = 151.57 um		D(v, 0.9) = 254.78 um			
Span = 1.305E+00		Uniformity = 3.944E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	0.57	9.00	2.91	120.67	32.75
0.06	0.00	0.78	0.74	10.48	3.05	140.58	43.75
0.07	0.00	0.91	0.90	12.21	3.24	163.77	56.87
0.08	0.00	1.06	1.06	14.22	3.48	190.80	70.76
0.09	0.00	1.24	1.22	16.57	3.78	222.28	82.39
0.11	0.00	1.44	1.39	19.31	4.16	258.95	90.74
0.13	0.00	1.68	1.55	22.49	4.63	301.68	95.96
0.15	0.00	1.95	1.69	26.20	5.18	351.46	98.81
0.17	0.00	2.28	1.81	30.53	5.80	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	1.93	35.56	6.50	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	2.05	41.43	7.32	555.71	100.00
0.27	0.01	3.60	2.18	48.27	8.39	647.41	100.00
0.31	0.03	4.19	2.32	56.23	9.84	754.23	100.00
0.36	0.08	4.88	2.46	65.51	11.84	878.67	100.00
0.42	0.15	5.69	2.58	76.32	14.65		
0.49	0.26	6.63	2.69	88.91	18.68		
0.58	0.41	7.72	2.79	103.58	24.50		

Result: Analysis Table

ID: óleo de soja		Run No: 3		Measured: 2/6/99 09:22			
File: SOJA		Rec. No: 3		Analysed: 2/6/99 09:22			
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 22.2 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Residual: 0.336 %			
Modifications: None							
Conc. = 0.1089 %Vol		Density = 0.910 g/cm ³		S.S.A.= 0.2670 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 141.77 um		D[3, 2] = 24.70 um			
D(v, 0.1) = 46.98 um		D(v, 0.5) = 138.55 um		D(v, 0.9) = 238.86 um			
Span = 1.385E+00		Uniformity = 4.189E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	0.69	9.00	3.42	120.67	39.60
0.06	0.00	0.78	0.89	10.48	3.61	140.58	51.19
0.07	0.00	0.91	1.08	12.21	3.85	163.77	64.37
0.08	0.00	1.06	1.27	14.22	4.16	190.80	76.50
0.09	0.00	1.24	1.46	16.57	4.54	222.28	86.34
0.11	0.00	1.44	1.65	19.31	5.02	258.95	93.34
0.13	0.00	1.68	1.83	22.49	5.59	301.68	97.66
0.15	0.00	1.95	1.98	26.20	6.25	351.46	99.88
0.17	0.00	2.28	2.11	30.53	7.00	409.45	100.00
0.20	0.00	2.65	2.25	35.56	7.85	477.01	100.00
0.23	0.00	3.09	2.38	41.43	8.90	555.71	100.00
0.27	0.01	3.60	2.53	48.27	10.27	647.41	100.00
0.31	0.05	4.19	2.70	56.23	12.13	754.23	100.00
0.36	0.11	4.88	2.86	65.51	14.69	878.67	100.00
0.42	0.21	5.69	3.01	76.32	18.26		
0.49	0.33	6.63	3.14	88.91	23.30		
0.58	0.50	7.72	3.27	103.58	30.29		

I.6 – Óleo lubrificante AGIP 20W50

Result: Analysis Table

ID: AG-IP 20W56		Run No: 2		Measured: 3/9/04 16:52			
File: AGIP		Rec. No: 2		Analysed: 3/9/04 16:52			
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 12.7 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Residual: 1.680 %			
Modifications: None							
Conc. = 0.1076 %Vol		Density = 1.120 g/cm ³		S.S.A.= 0.1554 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 273.46 um		D[3, 2] = 34.48 um			
D(v, 0.1) = 86.46 um		D(v, 0.5) = 255.16 um		D(v, 0.9) = 490.55 um			
Span = 1.584E+00		Uniformity = 4.850E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	0.53	9.00	1.92	120.67	15.66
0.06	0.00	0.78	0.62	10.48	2.10	140.58	19.97
0.07	0.00	0.91	0.72	12.21	2.30	163.77	25.64
0.08	0.00	1.06	0.80	14.22	2.54	190.80	32.75
0.09	0.00	1.24	0.88	16.57	2.82	222.28	41.26
0.11	0.01	1.44	0.94	19.31	3.16	258.95	50.99
0.13	0.01	1.68	0.99	22.49	3.56	301.68	61.70
0.15	0.02	1.95	1.02	26.20	4.01	351.46	72.00
0.17	0.03	2.28	1.04	30.53	4.51	409.45	81.21
0.20	0.05	2.65	1.06	35.56	5.05	477.01	88.81
0.23	0.08	3.09	1.09	41.43	5.61	555.71	94.48
0.27	0.12	3.60	1.14	48.27	6.21	647.41	98.21
0.31	0.17	4.19	1.22	56.23	6.88	754.23	100.00
0.36	0.22	4.88	1.33	65.51	7.70	878.67	100.00
0.42	0.29	5.69	1.46	76.32	8.79		
0.49	0.36	6.63	1.61	88.91	10.32		
0.58	0.44	7.72	1.76	103.58	12.53		

Result: Analysis Table

ID: AG-IP 20W56		Run No: 4		Measured: 3/9/04 16:55			
File: AGIP		Rec. No: 4		Analysed: 3/9/04 16:55			
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\ Source: Analysed							
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 12.5 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Residual: 1.494 %			
Modifications: None							
Conc. = 0.1013 %Vol		Density = 1.120 g/cm ³		S.S.A. = 0.1653 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 254.99 um		D[3, 2] = 32.42 um			
D(v, 0.1) = 89.09 um		D(v, 0.5) = 241.19 um		D(v, 0.9) = 445.43 um			
Span = 1.477E+00		Uniformity = 4.515E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	0.60	9.00	2.06	120.67	15.70
0.06	0.00	0.78	0.70	10.48	2.25	140.58	20.47
0.07	0.00	0.91	0.79	12.21	2.46	163.77	26.79
0.08	0.00	1.06	0.87	14.22	2.70	190.80	34.79
0.09	0.00	1.24	0.94	16.57	2.98	222.28	44.37
0.11	0.00	1.44	1.00	19.31	3.31	258.95	55.18
0.13	0.01	1.68	1.04	22.49	3.70	301.68	66.79
0.15	0.02	1.95	1.07	26.20	4.12	351.46	77.32
0.17	0.03	2.28	1.09	30.53	4.58	409.45	86.07
0.20	0.05	2.65	1.11	35.56	5.05	477.01	92.72
0.23	0.08	3.09	1.14	41.43	5.53	555.71	97.26
0.27	0.13	3.60	1.19	48.27	6.04	647.41	99.68
0.31	0.19	4.19	1.28	56.23	6.61	754.23	100.00
0.36	0.26	4.88	1.40	65.51	7.35	878.67	100.00
0.42	0.34	5.69	1.55	76.32	8.40		
0.49	0.42	6.63	1.72	88.91	9.97		
0.58	0.51	7.72	1.89	103.58	12.31		

I.7 – Óleo lubrificante Shell Helix 20W50

Result: Analysis Table

ID: Shell Helix 20W50		Run No: 2		Measured: 3/9/04 15:18			
File: HELIX		Rec. No: 2		Analysed: 3/9/04 15:18			
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\ Source: Analysed							
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 17.3 %	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Residual: 1.033 %			
Modifications: None							
Conc. = 0.1642 %Vol		Density = 1.120 g/cm ³		S.S.A. = 0.1396 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 268.34 um		D[3, 2] = 38.38 um			
D(v, 0.1) = 92.80 um		D(v, 0.5) = 250.97 um		D(v, 0.9) = 474.68 um			
Span = 1.522E+00		Uniformity = 4.692E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	0.48	9.00	1.64	120.67	15.41
0.06	0.00	0.78	0.57	10.48	1.76	140.58	20.08
0.07	0.00	0.91	0.65	12.21	1.89	163.77	26.06
0.08	0.00	1.06	0.72	14.22	2.04	190.80	33.39
0.09	0.00	1.24	0.79	16.57	2.23	222.28	42.13
0.11	0.00	1.44	0.86	19.31	2.44	258.95	52.17
0.13	0.01	1.68	0.90	22.49	2.70	301.68	63.29
0.15	0.01	1.95	0.94	26.20	3.01	351.46	73.87
0.17	0.02	2.28	0.96	30.53	3.35	409.45	83.02
0.20	0.04	2.65	0.99	35.56	3.75	477.01	90.20
0.23	0.06	3.09	1.02	41.43	4.20	555.71	95.43
0.27	0.10	3.60	1.06	48.27	4.75	647.41	98.70
0.31	0.15	4.19	1.13	56.23	5.43	754.23	100.00
0.36	0.21	4.88	1.22	65.51	6.33	878.67	100.00
0.42	0.27	5.69	1.32	76.32	7.59		
0.49	0.34	6.63	1.43	88.91	9.37		
0.58	0.41	7.72	1.54	103.58	11.90		

Result: Analysis Table

ID: Shell Helix 20W50	Run No: 3	Measured: 3/9/04 15:20
File: HELIX	Rec. No: 3	Analysed: 3/9/04 15:20
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 20.0 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 1.223 %
Modifications: None			

Conc. = 0.1890 %Vol	Density = 1.120 g/cm ³	S.S.A. = 0.1585 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 286.50 um	D[3, 2] = 33.80 um
D(v, 0.1) = 90.57 um	D(v, 0.5) = 262.84 um	D(v, 0.9) = 521.53 um
Span = 1.640E+00	Uniformity = 5.092E-01	

Size (um)	Volume Under%						
0.05	0.00	0.67	0.56	9.00	1.72	120.67	15.82
0.06	0.00	0.78	0.65	10.48	1.84	140.58	20.31
0.07	0.00	0.91	0.72	12.21	1.97	163.77	25.89
0.08	0.00	1.06	0.80	14.22	2.13	190.80	32.61
0.09	0.00	1.24	0.86	16.57	2.31	222.28	40.40
0.11	0.01	1.44	0.92	19.31	2.52	258.95	49.11
0.13	0.01	1.68	0.96	22.49	2.75	301.68	58.51
0.15	0.02	1.95	0.99	26.20	3.02	351.46	68.46
0.17	0.04	2.28	1.02	30.53	3.33	409.45	77.84
0.20	0.07	2.65	1.05	35.56	3.69	477.01	86.02
0.23	0.10	3.09	1.08	41.43	4.13	555.71	92.44
0.27	0.15	3.60	1.13	48.27	4.68	647.41	96.91
0.31	0.21	4.19	1.20	56.23	5.41	754.23	99.43
0.36	0.27	4.88	1.28	65.51	6.41	878.67	100.00
0.42	0.34	5.69	1.39	76.32	7.80		
0.49	0.41	6.63	1.50	88.91	9.72		
0.58	0.49	7.72	1.61	103.58	12.34		

Result: Analysis Table

ID: Shell Helix 20W50	Run No: 4	Measured: 3/9/04 15:22
File: HELIX	Rec. No: 4	Analysed: 3/9/04 15:22
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 21.2 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 1.447 %
Modifications: None			

Conc. = 0.1999 %Vol	Density = 1.120 g/cm ³	S.S.A. = 0.1778 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 287.25 um	D[3, 2] = 30.13 um
D(v, 0.1) = 92.27 um	D(v, 0.5) = 265.31 um	D(v, 0.9) = 518.64 um
Span = 1.607E+00	Uniformity = 4.981E-01	

Size (um)	Volume Under%						
0.05	0.00	0.67	0.63	9.00	1.72	120.67	15.29
0.06	0.00	0.78	0.71	10.48	1.84	140.58	19.64
0.07	0.00	0.91	0.78	12.21	1.96	163.77	25.14
0.08	0.00	1.06	0.85	14.22	2.10	190.80	31.84
0.09	0.01	1.24	0.91	16.57	2.26	222.28	39.69
0.11	0.02	1.44	0.96	19.31	2.45	258.95	48.53
0.13	0.03	1.68	1.01	22.49	2.67	301.68	58.12
0.15	0.04	1.95	1.04	26.20	2.93	351.46	68.31
0.17	0.07	2.28	1.06	30.53	3.24	409.45	77.89
0.20	0.10	2.65	1.09	35.56	3.60	477.01	86.20
0.23	0.15	3.09	1.12	41.43	4.05	555.71	92.69
0.27	0.20	3.60	1.16	48.27	4.61	647.41	97.15
0.31	0.27	4.19	1.23	56.23	5.34	754.23	99.59
0.36	0.34	4.88	1.31	65.51	6.31	878.67	100.00
0.42	0.41	5.69	1.41	76.32	7.64		
0.49	0.48	6.63	1.51	88.91	9.46		
0.58	0.56	7.72	1.62	103.58	11.95		

I.8 – Óleo lubrificante Super 15W50

Result: Analysis Table

ID: Shell Super 15W50		Run No: 3		Measured: 3/9/04 16:12			
File: SUPER		Rec. No: 3		Analysed: 3/9/04 16:12			
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14			
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Obs': 12.9 %			
Modifications: None				Residual: 2.687 %			
Conc. = 0.2267 %Vol		Density = 1.120 g/cm ³		S.S.A. = 0.0435 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 283.98 um		D[3, 2] = 123.11 um			
D(v, 0.1) = 126.86 um		D(v, 0.5) = 271.94 um		D(v, 0.9) = 466.66 um			
Span = 1.250E+00		Uniformity = 3.914E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	0.00	9.00	1.35	120.67	8.97
0.06	0.00	0.78	0.00	10.48	1.50	140.58	12.64
0.07	0.00	0.91	0.00	12.21	1.65	163.77	18.03
0.08	0.00	1.06	0.00	14.22	1.81	190.80	25.39
0.09	0.00	1.24	0.00	16.57	2.00	222.28	34.74
0.11	0.00	1.44	0.00	19.31	2.22	258.95	45.96
0.13	0.00	1.68	0.00	22.49	2.48	301.68	58.92
0.15	0.00	1.95	0.00	26.20	2.77	351.46	71.57
0.17	0.00	2.28	0.00	30.53	3.09	409.45	82.61
0.20	0.00	2.65	0.00	35.56	3.40	477.01	91.03
0.23	0.00	3.09	0.14	41.43	3.70	555.71	96.55
0.27	0.00	3.60	0.29	48.27	3.85	647.41	99.41
0.31	0.00	4.19	0.46	56.23	4.01	754.23	100.00
0.36	0.00	4.88	0.64	65.51	4.22	878.67	100.00
0.42	0.00	5.69	0.84	76.32	4.60		
0.49	0.00	6.63	1.03	88.91	5.32		
0.58	0.00	7.72	1.20	103.58	6.66		

Result: Analysis Table

ID: Shell Super 15W50		Run No: 4		Measured: 3/9/04 16:14			
File: SUPER		Rec. No: 4		Analysed: 3/9/04 16:14			
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14			
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Obs': 13.3 %			
Modifications: None				Residual: 2.661 %			
Conc. = 0.2278 %Vol		Density = 1.120 g/cm ³		S.S.A. = 0.0445 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 281.55 um		D[3, 2] = 120.51 um			
D(v, 0.1) = 126.48 um		D(v, 0.5) = 267.85 um		D(v, 0.9) = 464.60 um			
Span = 1.262E+00		Uniformity = 3.967E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	0.00	9.00	1.37	120.67	8.94
0.06	0.00	0.78	0.00	10.48	1.49	140.58	12.93
0.07	0.00	0.91	0.00	12.21	1.62	163.77	18.69
0.08	0.00	1.06	0.00	14.22	1.74	190.80	26.38
0.09	0.00	1.24	0.00	16.57	1.90	222.28	35.97
0.11	0.00	1.44	0.00	19.31	2.08	258.95	47.24
0.13	0.00	1.68	0.00	22.49	2.31	301.68	60.03
0.15	0.00	1.95	0.00	26.20	2.56	351.46	72.36
0.17	0.00	2.28	0.00	30.53	2.82	409.45	83.06
0.20	0.00	2.65	0.12	35.56	3.08	477.01	91.21
0.23	0.00	3.09	0.25	41.43	3.32	555.71	96.57
0.27	0.00	3.60	0.40	48.27	3.42	647.41	99.37
0.31	0.00	4.19	0.56	56.23	3.54	754.23	100.00
0.36	0.00	4.88	0.74	65.51	3.74	878.67	100.00
0.42	0.00	5.69	0.92	76.32	4.14		
0.49	0.00	6.63	1.09	88.91	4.93		
0.58	0.00	7.72	1.24	103.58	6.41		

Result: Analysis Table

ID: Shell Super 15W50	Run No: 5	Measured: 3/9/04 16:16
File: SUPER	Rec. No: 5	Analysed: 3/9/04 16:16
Path: C:\USUARIOS\PROF~1.BUF\		Source: Analysed

Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obs': 13.7 %
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse		Residual: 2.730 %
Modifications: None			

Conc. = 0.2502 %Vol	Density = 1.120 g/cm ³	S.S.A.= 0.0418 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 298.53 um	D[3, 2] = 128.29 um
D(v, 0.1) = 124.92 um	D(v, 0.5) = 279.97 um	D(v, 0.9) = 507.81 um
Span = 1.368E+00	Uniformity = 4.244E-01	

Size (um)	Volume Under%						
0.05	0.00	0.67	0.00	9.00	1.24	120.67	9.22
0.06	0.00	0.78	0.00	10.48	1.33	140.58	13.20
0.07	0.00	0.91	0.00	12.21	1.42	163.77	18.71
0.08	0.00	1.06	0.00	14.22	1.52	190.80	25.85
0.09	0.00	1.24	0.00	16.57	1.63	222.28	34.56
0.11	0.00	1.44	0.00	19.31	1.77	258.95	44.55
0.13	0.00	1.68	0.00	22.49	1.93	301.68	55.45
0.15	0.00	1.95	0.00	26.20	2.11	351.46	67.10
0.17	0.00	2.28	0.00	30.53	2.30	409.45	77.92
0.20	0.00	2.65	0.12	35.56	2.48	477.01	86.97
0.23	0.00	3.09	0.25	41.43	2.65	555.71	93.66
0.27	0.00	3.60	0.39	48.27	2.81	647.41	98.01
0.31	0.00	4.19	0.55	56.23	3.00	754.23	100.00
0.36	0.00	4.88	0.71	65.51	3.30	878.67	100.00
0.42	0.00	5.69	0.87	76.32	3.85		
0.49	0.00	6.63	1.01	88.91	4.84		
0.58	0.00	7.72	1.13	103.58	6.53		

Anexo J

Tamanho das bactérias (McKinney, 1962)

A forma geométrica de uma bactéria pode ser linear ou bastonete ou esférica ou espiralada e o seu tamanho varia desde o nascimento até a morte, dentro de uma faixa de variação da forma geometria bastante grande.

As bactérias com forma linear têm suas dimensões entre 0,5 micron a 1 micron de largura e de 1,5 micron a 3 micron de comprimento.

As bactérias com forma geométrica de uma esfera têm diâmetro que varia entre 0,5 micron a 1 micron.

As bactérias espiraladas têm sua forma geométrica de 0,5 micron a 5 micron de largura por 6 micron a 15 micron de comprimento.

Vírus

Os vírus são todos parasitas patogênicos com reações altamente especializadas. É conceituado que a constituição biológica dos vírus quase chega a ter uma identidade química o ácido nucléico, que tem a habilidade de se reproduzir sem a presença de hospedeiro e tem a propriedade de se manter virulento mesmo fora do hospedeiro. O tamanho de um vírus se assemelha a uma molécula de proteína.

O tratamento convencional de água de rio para produção de água potável não elimina os vírus. A concentração padrão de cloro livre na água, 0,2 mg de Cl_2 /litro, no processo de Cloração, é eficaz para destruir as bactérias, porém esta concentração não é tóxica para os vírus.

Anexo K

Físico-química da superfície

1 – Tensão superficial (Glasstone, 1952)

No interior de um líquido, uma molécula está completamente rodeada por outras moléculas, e a atração exercida sobre a molécula é aproximadamente igual em todas as direções. Uma molécula na superfície do líquido sofre uma atração para o interior do líquido, devido ao número de moléculas no lado líquido ser maior que no lado vapor. A consequência desta atração para dentro do líquido é a tendência de contração até que a superfície do líquido seja a menor possível. Este processo implica que gotas de líquidos e borbulhas de gases tendem a serem esféricas, visto que a superfície é a menor possível para um dado volume. Esta tendência de atração da molécula da superfície para o centro do líquido faz com que a superfície do líquido sofra uma tensão de tração, chamada de tensão superficial.

Uma consequência da existência da tensão superficial é que a pressão do lado côncavo (interno a esfera) é maior que do lado convexo (lado externo da esfera). A pressão no lado côncavo sendo maior do que no lado convexo, implica numa tendência de deformação da superfície da gota de líquido ou bolha de gás porém, isto não ocorre devido à existência natural da tensão superficial γ . A pressão P é exercida sobre uma área interna à gota ou bolha, que é igual a πr^2 , sendo r o raio da gota ou bolha. A força F é que causa o efeito da pressão P sobre uma área.

$$F = P\pi r^2 \quad (1)$$

Esta força F leva a gerar um deslocamento e é contrabalançada pela tensão superficial que impede a destruição da gota ou bolha. O deslocamento só pode ocorrer no perímetro da gota ou bolha que é igual a $2\pi r$. Logo:

$$F = \gamma 2\pi r \quad (2)$$

Associando (1) e (2) vem:

$$\gamma = \frac{r}{2} P \quad (3)$$

Sendo:

P = Pressão em dina/cm²

r = Raio da gota ou bolha em cm

γ = Tensão superficial em dina/cm

2 – Modelos para estimar a tensão interfacial

A força equivalente à tensão superficial que atua na superfície de separação entre dois líquidos insolúveis é chamada de tensão interfacial. O valor da tensão interfacial é geralmente menor que a maior das tensões superficiais. Esta característica se deve à atração através da superfície de contato entre as moléculas de um líquido com as moléculas do outro líquido, o que tende a reduzir a atração das moléculas da superfície de um líquido para o interior do líquido de mesma classe.

Existem vários autores, cada um com suas suposições, que desenvolveram modelos semiempíricos para determinar a tensão interfacial (Admson, p 406, 1990).

a – Modelo de Girifralco-Good

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\Phi (\gamma_a \gamma_b)^2 \quad (4)$$

O valor do parâmetro Φ é função do volume molar dos dois líquidos e, empiricamente varia entre 0,5 a 1,15 se o diâmetro da molécula obedece a lei da média geométrica (Admson, p 114, 1990).

b – Modelo de Fowkes

$$\gamma_{ah} = \gamma_a + \gamma_h - 2(21,8\gamma_h)^{1/2} \quad (5)$$

Este modelo se aplica para mistura de água e hidrocarboneto saturado

Sendo:

γ_a = Tensão superficial da água

γ_h = Tensão superficial do hidrocarboneto

γ_{ah} = Tensão interfacial da água e hidrocarboneto

c – Modelo de Neuman

Este modelo se aplica para vários líquidos em mistura com polímeros.

$$\gamma_{sl} = \frac{\gamma_s^{1/2} - \gamma_l^{1/2}}{1 - 0,015(\gamma_s \gamma_l)^{1/2}} \quad (6)$$

γ_s = Tensão superficial de polímero

γ_l = Tensão superficial de líquido

γ_{sl} = Tensão interfacial polímero líquido.

2.1 – Mudança na pressão de vapor com a curvatura (Adamson, 1990)

Considerando constante a tensão superficial sobre uma gota esférica de líquido, a relação entre a pressão de vapor interna à gota e a pressão de vapor externa é dada pela equação de Young e Laplace, desenvolvida em 1805.

$$P_e = P_o \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{r RT}\right) \quad (7)$$

Sendo:

P_e = Pressão de vapor do produto químico na superfície da gota em dina/cm²

P_o = Pressão de vapor do produto químico da gota em dina/cm²

V_m = Volume molar do imiscível cm³

R = Constante dos gases dina.cm²/°K

T = Temperatura °K

r = Raio da gota ou bolha em cm

γ = Tensão superficial em dina/cm

2.2 – Efeito da curvatura da gota sobre a tensão superficial (Admson, 1990).

Admson (1990) cita dois autores: Tolman, que utilizou conceitos termodinâmicos e suficiente curvatura conclui que a tensão superficial é modificada, e Melrose, que propôs a equação de dependência.

$$\gamma = \gamma_o \left(1 - \frac{\delta}{r}\right) \quad (8)$$

Sendo:

γ = Tensão superficial da gota, em dina/cm

γ_o = Tensão superficial de um filme plano, em dina/cm

δ = Espessura do filme quando ocorre a mudança de fase, em cm

r = Raio da gota, em cm

As duas equações (7) e (8) são válidas para gotas com raio muito pequeno, da ordem de no mínimo de 1 micron.

2.3 – Variação da tensão superficial com a temperatura

A tensão superficial γ de muitos líquidos diminui linearmente com o aumento da temperatura. Existem vários modelos que mostram esta variação da tensão superficial. O modelo mais conhecido é a equação de Eötvös, que relaciona o volume molar V com a temperatura crítica T_c e a temperatura T em estudo.

$$\gamma = k \frac{T_c - T}{V^{2/3}} \quad k = 2,9 \times 10^{-16} \text{ erg/K-molécula} \quad (9)$$

Para a temperatura de estudo ser igual à temperatura crítica, a equação (9) gera um valor zero. A tensão superficial de um líquido puro em equilíbrio com seu vapor pode ser representada pela equação (Zemansky, 1957).

$$\gamma = \gamma_o \left(1 - \frac{T}{T_i} \right)^n \quad (10)$$

Sendo n uma constante entre 1 e 2; γ_o a tensão superficial do líquido a zero grau; T_i a temperatura pouco abaixo da temperatura crítica e T a temperatura em estudo.

2.4 – Paracoro (Reid, Prausnitz e Sherwood, 1977, e Maron e Prutton, 1959).

Em 1923, Macleod propôs a relação entre a tensão superficial e as massas específicas na fase líquida e vapor:

$$\gamma = C (\rho_l - \rho_v)^4 \quad (11)$$

Sendo C uma constante que é característica da substância em estudo e ρ_l e ρ_v a massa específica da substância na fase líquida e na fase vapor, respectivamente. A equação (11) pode ser escrita como:

$$C^{1/4} = \frac{\lambda^{1/4}}{\rho_l - \rho_v} \quad (12)$$

Multiplicando ambos os lados da equação (12) pelo peso molecular (PM) vem:

$$PM C^{1/4} = PM \frac{\lambda^{1/4}}{\rho_l - \rho_v} \quad (13)$$

Sugden deu o nome de paracoro $[P]$ ao produto $PM \cdot C^{1/4} = [P]$ e criou o método de estimativa deste valor em base à estrutura da molécula. Sendo a massa específica na fase vapor muito menor que na fase líquida, a equação (13) pode ser escrita como:

$$\lambda^{1/4} = [P] \frac{\rho_l}{PM} \quad (14)$$

Os valores de [P] determinados desta maneira têm as massas específicas expressas em grama centímetro cúbico e a tensão superficial em dinas por centímetro. A Tabela K.1 relaciona os valores da contribuição estrutural da molécula para a estimativa de [P]

Tabela K.1 Estrutura de contribuição.

Estrutura	Valor	Estrutura	Valor
C	4,8	Dupla ligação	23,2
H	17,1	Tripla ligação	40,6
O	20,0	Anel fechado	
O=	22,3	3 membros	16,7
N	17,5	4 membros	11,6
OH	29,8	5 membros	8,5
COO	63,8	6 membros	6,1
COOH	73,8	Naftaleno	12,2

2.5. Proposta de um modelo para estimar a tensão superficial.

É desenvolvido neste trabalho um modelo para estimar a tensão superficial em função dos parâmetros operacionais que são: calor latente de vaporização, peso molecular, temperatura e a massa específica do produto químico, com os seguintes critérios:

a- Para efeito de facilitar as equações, fica considerado que as moléculas são esféricas e as moléculas da superfície da gota têm metade da sua superfície sem contacto com outras moléculas da gota.

b- As moléculas da superfície da gota, que sofrem atração para o interior da gota, têm somente a metade das suas superfícies voltadas para o interior da gota, cuja energia de atração pode ser estimada como (Anexo H):

$$EM = \frac{\Delta H - RT}{2N} \quad (15)$$

Sendo:

ΔH = Calor latente de vaporização, cal/mol

R = Constante igual a 1,986 cal/mol.K

T = Temperatura igual a 298 K

N = Número de Avogrado, igual a $6,023 \cdot 10^{23}$

c- O diâmetro de uma molécula esférica pode ser estimado (Anexo H):

$$d = 1,469387 \times 10^{-8} \sqrt[3]{\frac{PM}{\rho_o}} \quad (16)$$

Sendo:

PM = Peso molecular

d = Diâmetro da molécula, em cm

ρ_o = Massa específica do imiscível, em g/cm³

d- Associando as equações (1), (2), (3) e (15) e inserindo o fator **f** de esfericidade da molécula, tem-se a equação que estima a tensão superficial de um líquido

$$\gamma_e = \frac{2EM}{\pi \left(\frac{d}{f}\right)^2} \quad (17)$$

Sendo:

γ_e = Tensão superficial, em dinas/cm,

EM = Energia de atração, estimada pela equação (15), em erg,

d = Diâmetro da molécula, em cm

f = Fator que mede a esfericidade da molécula, que varia entre 0,57 a 1,03

A Tabela K.2 mostra os dados utilizados para estimar a tensão superficial, bem como apresenta o fator **f** de esfericidade da molécula e a tensão superficial calculada. A Figura K.1 permite a comparação entre a tensão superficial encontrada em literatura com as tensões superficiais calculadas.

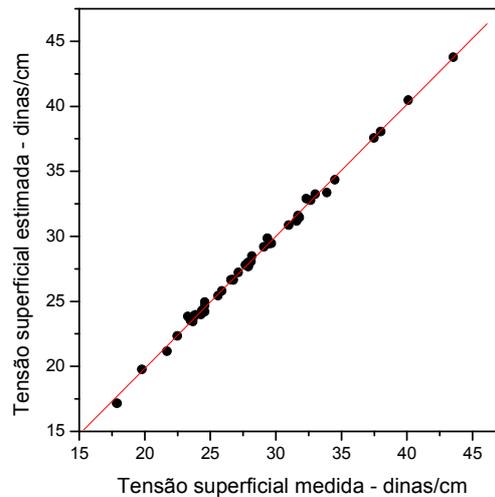


Figura K.1. Relação entre tensão superficial medida com a estimada.

Conclui-se que a equação (17) é um excelente modelo para estimar a tensão superficial de líquidos.

Tabela K.2 Tensão superficial. *Perry 3ª edição, Verneret – 1984
 **Tensão superficial calculada

Produtos	PM g/mol	ρ g/cm ³	ΔH erg/molec	Tensão* dina/cm	Fator f esferici.	Tensão** dina/cm
ÉSTERES						
Acetato de etila	88,1	0,9	3,686E+09	23,9	8,30E-01	23,711
Acetato de isopropila	102,1	0,872	4,272E+09	24,5	8,80E-01	24,509
Acetato de propila	102,1	0,881	4,272E+09	24,3	8,60E-01	24,252
Acetato de isobutila	116,16	0,871	4,860E+09	23,7	8,97E-01	23,776
Acetato de butila	116,16	0,881	4,860E+09	29,1	9,60E-01	29,092
Acetato de metil glicol	118,13	1,005	4,943E+09	31,7	8,50E-01	31,704
Acetato de n-pentila	130,2	0,875	5,448E+09	26,6	8,90E-01	26,627
Acetato de etil glicol	132,16	0,973	5,530E+09	31,8	8,90E-01	30,901
Acetato de octila	172,3	0,872	7,209E+09	25,9	8,70E-01	25,826
CETONAS						
Acetona	58,1	0,792	2,431E+09	23,7	7,90E-01	23,982
Metilacetona	72,11	0,806	3,017E+09	24,6	8,30E-01	24,630
Metilisobutilcetona	100,16	0,8	4,191E+09	23,6	8,42E-01	23,576
Ciclohexanona	98,15	0,948	4,107E+09	34,5	9,05E-01	34,358
Diacetona álcool	116,16	0,939	4,860E+09	31,0	9,00E-01	30,990
Acetofenona	120,15	1,081	5,027E+09	40,1	1,02E+00	40,045
ÁLCOOIS						
Metanol	32,04	0,791	1,341E+09	22,5	5,75E-01	22,513
Etanol	46,07	0,789	1,928E+09	23,3	6,30E-01	23,372
Isopropanol	60,1	0,786	2,515E+09	21,7	6,52E-01	21,732
Propanol	60,1	0,803	2,515E+09	23,8	6,70E-01	23,777
Butanol secundário	74,1	0,806	3,100E+09	23,5	7,06E-01	23,486
Isobutanol	74,1	0,803	3,100E+09	24,6	7,13E-01	24,613
n-Butanol	74,1	0,811	3,100E+09	24,6	7,03E-01	24,659
Pentanol-1	88,15	0,814	3,688E+09	25,6	7,53E-01	25,672
Ciclohexanol	100,16	0,949	4,191E+09	33,9	8,52E-01	33,922
Álcool furfúrilico	98,1	1,128	4,104E+09	38	8,56E-01	38,110
HIDROCARBONETOS						
Hexano	86,18	0,659	3,606E+09	17,91	8,45E-01	17,902
Ciclohexano	84,16	0,779	3,521E+09	24,38	9,05E-01	24,301
Heptano	100,21	0,683	4,193E+09	19,8	8,78E-01	19,831
Decahidronafteno	138,25	0,886	5,784E+09	29,36	9,47E-01	29,376
Benzeno	78,11	0,879	3,268E+09	28,18	9,00E-01	28,174
Tolueno	92,14	0,866	3,855E+09	27,92	9,10E-01	27,987
Cumeno	120,19	0,862	5,029E+09	27,7	9,32E-01	27,732
p-Xileno	106,16	0,881	4,442E+09	27,91	9,12E-01	27,975
alfameltiestireno	118,17	0,911	4,944E+09	31,61	9,60E-01	31,538
SOLVENTES						
Nitrometano	61,4	1,131	2,569E+09	37,48	8,25E-01	37,351
Nitroetano	75,06	1,044	3,141E+09	32,66	8,20E-01	32,755
2-Nitropropano	89,09	0,982	3,728E+09	29,67	8,44E-01	29,648
Bissulfeto de carbono	76,14	1,255	3,186E+09	33,01	1,03E+00	33,090
Dimetilssulfóxido	78,14	1,095	3,269E+09	43,54	8,68E-01	43,592
Cloreto de metileno	84,9	1,326	3,552E+09	28,12	8,50E-01	28,169
Clorofórmio	119,4	1,489	4,996E+09	27,16	8,75E-01	27,122
Tetracloro de carbono	153,8	1,594	6,435E+09	26,77	9,14E-01	26,755

Tricloroetileno	131,4	1,464	5,498E+09	29,5	9,14E-01	29,567
Percloroetileno	165,8	1,622	6,937E+09	32,32	9,45E-01	32,256

3 – Energia da superfície

É de conhecimento popular o método de produção de bolhas de sabão. Inicialmente existe somente um filme de água com sabão dentro de um anel metálico. Em seguida é dirigido um sopro de ar contra o filme, o qual expande tomando a forma de uma bolha. Antes da aplicação do sopro de ar, a área do filme é A_i e após o sopro, a área resultante do filme é A_f . A expansão de área foi de $A = A_i - A_f$. Isto resultou na realização de um trabalho W , o que implica na existência de uma energia envolvida neste processo. O valor desta energia pode ser deduzido pela termodinâmica, supondo que a tensão superficial varie somente com a temperatura. Ver Zemansky, p 290, 1957.

$$E_s = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (18)$$

Sendo:

E_s = Energia da superfície em erg/cm²

T = Temperatura em grau Kelvin

γ = Tensão superficial em dina/cm

4 – Ângulo de contacto (Admson, 1990)

Um líquido colocado sobre uma superfície de um sólido se acomoda formando uma gota com um ângulo θ definido entre o líquido e o sólido, como ilustra a figura abaixo

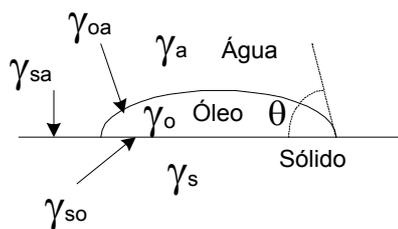


Figura K.2 – Configuração óleo-água-sólido

O ângulo de contacto θ é determinado relacionando a três tensões interfaciais pela conhecida equação de Young (Admson, p385, 1990).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{so} - \gamma_{sa}}{\gamma_{oa}} \quad (19)$$

γ_{ah} = Tensão interfacial da água e hidrocarboneto

5 – Coalescência em torre de extração líquido-líquido (Perry, p 748, 1950)

A coalescência em torres de extração tipo spray e recheio é possível ocorrer e reduzir a área de contacto. A tendência de coalescência nestas torres é mais pronunciada quando:

A tensão interfacial entre os líquidos é alta.

Alta taxa de fluxo de líquido.

Número de gotas por unidade de volume é grande.

A coalescência tem sido a grande dificuldade para os experientes autores em alimentação de torres tipo spray e recheio. Devem-se evitar constrições na alimentação destas torres e utilizar alta taxa de fluxo, a fim de evitar a coalescência. Em torre de recheio de absorção, a fase descontínua sempre tem preferência pela molhabilidade do recheio. Em torre de extração, ambos líquidos, fase contínua e descontínua, têm a mesma preferência pela molhabilidade.

6 – Definição de molhabilidade (Leva, 1953).

Molhabilidade de recheio é sua característica que permite que líquidos possam formar filme em sua superfície. A molhabilidade depende:

Do material de construção do recheio.

Da taxa de fluxo de líquido.

Da propriedade do líquido.

Da forma do recheio.

Do arranjo do recheio no leito.

A molhabilidade do recheio anel raschig varia linearmente com a taxa de líquido e é menor que a molhabilidade do recheio sela berl, que apresenta variação não linear. O grau de molhabilidade do recheio é o maior fator que define a distribuição de líquido sobre o recheio e por conseqüência a eficiência global da torre de recheio.

7 – A molhabilidade como um fenômeno do ângulo de contacto (Adamson, 1990)

Molhabilidade significa a capacidade de um líquido se espalhar por uma superfície sólida e a não molhabilidade é quando o líquido permanece na forma de gotas, não espalhando pela superfície sólida, Figura K.2. Este comportamento de líquido é medido em termos de ângulo de contacto. Assim, um líquido tem alta molhabilidade quando o ângulo de

contacto com o sólido for menor que 90° e, quando o ângulo de contacto for maior que 90° , o líquido não tem molhabilidade frente ao sólido em questão.

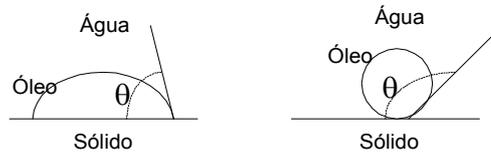


Figura K.3 Padrão de molhabilidade.

A determinação do ângulo de contacto é feita pelo goniômetro que mede o ângulo da sombra projetada, sobre um espelho, pela gota do líquido depositada na superfície do material em estudo.

Para pequenas partículas (30 mesh) é utilizado o método cromatográfico que mede o tempo de retenção da hexana t_h e da água t_w , passando através de uma coluna cromatográfica recheada com o material em estudo. Existe uma relação entre a molhabilidade de óleo e o tempo de retenção da hexana em relação a água. Quanto maior for a razão t_h/t_w maior é a molhabilidade do óleo sobre a superfície do material. Este método é mostrado em detalhes na revista *Chromatographic Review*, 10, p.129, 1968.(Madia et al., 1976)

8 – Energia de aderência

O conceito de trabalho de aderência foi introduzido por Harkins (Clint e Amanda, 2001). É comum expressar este trabalho de aderência por W , em unidade de energia por unidade de área. A energia tem por unidade o erg, joule, quilogrâmetro para os sistemas de unidades cgs, mks e m kgfs., respectivamente. Fazendo energia por unidade de área e decompondo a unidade de energia em unidade de força vezes unidade de comprimento e simplificando, resulta numa expressão g/seg^2 , kg/seg^2 e kgf/m para os sistemas de unidades cgs, mks, m kgfs., respectivamente, o que é a unidade da grandeza física chamada de tensão superficial. Assim, seria mais representativo chamar de tensão de aderência do que trabalho de aderência, visto que a intensidade da força a ser aplicada sobre um objeto aderido a um segundo objeto depende da área de contacto entre os objetos e não da distância, como é a definição de trabalho, isto é, força vezes distância.

No caso da aderência de imiscível sobre superfície sólida dentro da água, o trabalho de aderência é expresso como:

$$W_{osa} = \gamma_{sa} + \gamma_{ia} - \gamma_{is} \quad (20)$$

Sendo:

W_{osa} = Trabalho de aderência do imiscível sobre o sólido dentro da água, dina/cm.

γ_{as} = Tensão interfacial entre a água e o sólido, dina/cm

γ_{ia} = Tensão interfacial entre o imiscível e a água, dina/cm

γ_{is} = Tensão interfacial entre o imiscível e o sólido, dina/cm

Associando as equações (19) e (20) resulta

$$W_{isa} = \gamma_{ia} (1 + \cos \theta) \quad (21)$$

Sendo:

θ = Ângulo de contato do líquido sobre a superfície.

Anexo L

Curva S

O gráfico chamado de curva S é uma forma gerencial visual de avaliar a evolução de qualquer atividade que tenha um resultado qualificativo físico ou conceitual. O conhecimento da evolução é importante, pois orienta a aplicação de esforços adequados nas pesquisas evitando perdas materiais irrecuperáveis.

A construção do gráfico está baseada em dois parâmetros: O tempo e um parâmetro que venha medir o grau de evolução da atividade. Em abscissa é colocado o tempo e em ordenada é colocado o parâmetro de evolução. Na maioria dos casos, o resultado é uma curva semelhante a um S, como mostra o gráfico abaixo.

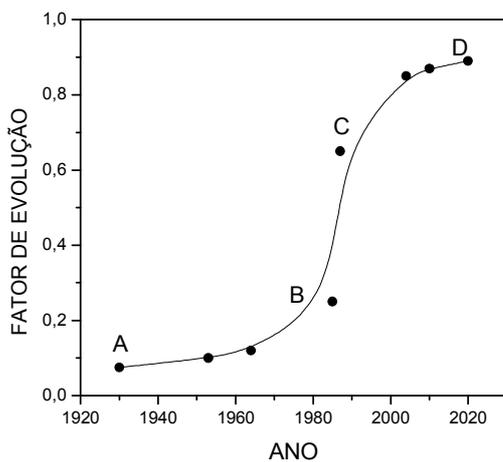


Figura L.1 Curva S

A interpretação da curva S pode ser:

O ponto A é o início da busca de melhoria da atividade.

O ponto B apresenta uma melhoria importante, onde se atingiu um nível de evolução bastante grande, porém foram gastos ao redor de 50 anos.

Do ponto B até o ponto C é a fase exponencial em que com poucos esforços aplicados se obtém grandes melhorias, devido ao estágio de conhecimento já obtido.

Do ponto C até o ponto D, o grau de evolução é pequeno e para se obter um maior grau de melhoria são necessários novos métodos, novos conhecimentos, novas tecnologias e principalmente muita pesquisa.

Anexo M

MONTE CARLO

1. Histórico

O termo Monte Carlo foi criado por Metropólis e Ulam como alusão aos jogos de azar dos cassinos de Monte Carlo, um bairro do principado de Mônaco, para nomear as técnicas estocásticas que podem ser utilizadas na solução de problemas deterministas (Guzik e Flores, 1999). É mais comum o problema determinista ser estudado com início nas equações diferenciais múltiplas, porém a técnica Monte Carlo pode estudar este mesmo problema fornecendo soluções aproximadas com base estatística. Cumpre-se notar que o método Monte Carlo se aplica a problemas de natureza probabilística e também aqueles de natureza puramente estatística. Desde a sua origem até hoje, este método sofreu evoluções, onde se destacam três etapas históricas importantes (Guzik e Flores, 1999):

Primeira etapa. Os jogos de azar motivaram os matemáticos dos séculos XVII e XVIII a desenvolver a teoria da probabilidade, visando uma possibilidade de ganhar no jogo de azar, como um resultado de seqüências sucessivas de eventos aleatórios. A primeira aplicação do método Monte Carlo, de que se tem notícia, foi a estimativa do valor de π , realizada pelo naturalista e escritor francês Georges Louis Leclerc, o Conde de Buffon, em 1877.

Segunda etapa. Os matemáticos dos séculos XIX e XX constataram que a média de uma função com variáveis aleatórias tomavam a forma de uma integral e que um número tomado de forma aleatória pode ser transformado de acordo com regras específicas e gerar resultados aproximados a uma integral, que resolvia um problema desprovido de conteúdo probabilístico. Lord Rayleigh em 1899 mostrou que o sorteio de números aleatório dava solução a uma equação diferencial parabólica.

Terceira etapa. Após a 2^a guerra mundial, iniciou-se o desenvolvimento da energia atômica e o problema a ser resolvido era a difusão de nêutrons no meio de isótopos. É sabido que as equações diferenciais que descrevem este fenômeno têm semelhança a um processo estocástico. John von Neumann e Stanislaw Ulam usando dados de experimentos, e números aleatórios gerados em computadores digitais recém criados, encontraram soluções aos problemas relacionados à bomba atômica.

O uso do método Monte Carlo se estendeu posteriormente para outras disciplinas, tais como: Química Nuclear, Física, Medicina, Economia, Astronomia, Exploração de petróleo e Engenharia Operacional. Nos dias de hoje, o método Monte Carlo é amplamente conceituado como sendo um método de Simulação Estatística, sendo que é definida a Simulação Estatística, na forma mais ampla, como qualquer método que venha utilizar números randômicos para simular a performance de um evento.

2. Componentes do método Monte Carlo

O método tem os seguintes componentes de cálculo que obrigatoriamente é realizado em seqüência:

Gerador de número randômico. É uma técnica matemática que possibilita gerar números aleatórios e, de preferência uniformemente distribuídos entre 0 e 1. A eficiência do método é encontrar um algoritmo que gere números de 0 a 1, com um mínimo de periodicidade.

Regra da amostragem. É um critério específico para selecionar os números randômicos que foram gerados. Esta amostragem deve ser otimizada para cada tipo de variável que é o objetivo do estudo.

Correção das amostras. É a introdução de um fator de correção sobre a seleção dos números randômicos devido às características químicas, físicas e biológicas que um sistema em estudo pode apresentar. Esta correção depende muito da criatividade do usuário.

Distribuição da probabilidade. Os números randômicos corrigidos são tratados por uma função da distribuição de probabilidade, que venha representar o evento.

Algoritmo. O uso da técnica Monte Carlo é somente viável com o auxílio de meios computacional, o que necessita de um algoritmo consolidado.

3. Proposta do algoritmo para a distribuição do diâmetro de gotas

O algoritmo abaixo proposto é válido para diâmetro de gotas entre 0 a 40 μm .

3.1. Geração do número randômico

Fazer: $a = 2^9 + 3$; $c = 6$; $m = 2^{15} + 1$ e $Z_0 = 0$. Os valores fixados para estas constantes só podem ser obtidos experimentalmente tendo por controle destes valores, o mínimo de periodicidade dos números randômicos gerados.

$$\text{Calcular } Z_j = (aZ_{j-1} + c) \bmod(m) \quad (1)$$

$$\text{Calcular } U_j = Z_j / m \quad (2)$$

$$\text{Calcular } W_j = (aU_j + c) \bmod(m) \quad (3)$$

$$\text{Calcular } T_j = (aW_j + c) \bmod(m) \quad (4)$$

$$\text{Calcular } R_j = T_j / m \quad (5)$$

Sendo: $Z_j; U_j; W_j; T_j; R_j$ números randômicos

3.2. Seleção dos números randômicos

Fixar a quantidade k de números randômicos gerados.

Dividir o intervalo de variação do parâmetro D em estudo em k partes, com intervalo de variação igual a ΔD . Fazer D_1 igual ao mínimo valor do diâmetro da gota

Fazer i igual a 1,2,3,...,k e a variação de D igual a $D_i = D_{i-1} + \Delta D$

Dividir o intervalo 0 a 1 em k partes iguais a Δz sendo $z_i = z_{i-1} + \Delta z$

Fazer n_i igual o número de ocorrência do parâmetro D_i

A seleção do número randômico é feita dentro da seguinte condição

Se $z_i < R_j < z_i + \Delta z$ então fazer $n_i = n_i + 1$

3.3. Cálculo da probabilidade bruta

Fazer P_i a probabilidade bruta da ocorrência do parâmetro D_i

A probabilidade bruta é calculada como:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_{1}^k n_i} \quad (6)$$

3.4. Cálculo da probabilidade acumulada corrigida

Para os diâmetros de gotas em que a sua distribuição é exponencial, a probabilidade acumulada **PA** é calculada por:

$$PA_i = a \sum_{i=1}^j P_i \quad (7)$$

Sendo: **a** uma constante específica para cada tipo de imiscível e, **i = 1,2,3,...,j** os diâmetros de gotas **D_i** que apresentam a distribuição exponencial.

Para os diâmetros de gotas que têm sua distribuição linear, a probabilidade acumulada é calculada por:

$$PA_i = PA_j + \sum_{i=j+1}^k b \exp\left(-\frac{D_i}{n_i}\right) \quad (8)$$

Sendo: **b** uma constante específica para cada tipo de imiscível.

A Figura M.1 mostra a distribuição típica do diâmetro de um imiscível em água, onde existem dois modelos de variação. As gotas pequenas têm a tendência de ter uma variação exponencial e as gotas acima de 10 microns têm uma variação linear.

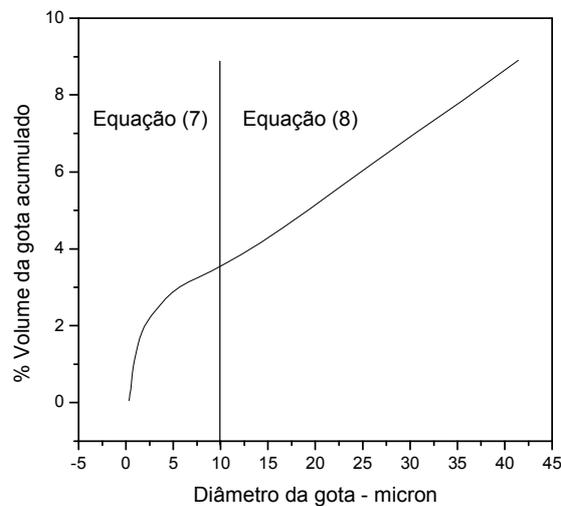


Figura M.1 Variabilidade da distribuição do diâmetro de gotas