



23 a 26 de outubro de 2011
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO CLORETO DE SÓDIO EM ÁGUA EM SISTEMAS AGITADOS

S.C. MAGALHÃES¹, T.F. FONSECA¹, M. DEMAUIR¹, J. C. PINTO², L.A. CALÇADA¹ e C.M. SCHEID¹

¹Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química. BR-467, Km 7, Campus da UFRRJ, CEP: 23.890-000, Seropédica, Rio de Janeiro, Brasil.

e-mail: scheid@ufrj.br

²Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE-UFRJ. Centro de Tecnologia, bloco G, sala 101, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brasil.

RESUMO – Experimentos de dissolução de cloreto de sódio em água foram conduzidos em duas unidades experimentais. O objetivo destes experimentos foi a avaliação dos efeitos da temperatura e grau de agitação na cinética de dissolução do sal. Foram propostos modelos e correlações para relacionar a cinética de dissolução com as condições operacionais utilizada em ambos os sistemas. Os dados experimentais e os dados gerados pelo modelo apresentaram concordância quando comparados entre si.

INTRODUÇÃO

Novos desafios surgem com a necessidade de se perfurar poços de petróleo em águas profundas. Para se chegar a estes poços, na região da camada pré-sal, é necessário perfurar a formação salina que se encontra acima destes reservatórios. Durante a perfuração, os cascalhos de sal gerados pela broca invadem a região anular tendendo a se dissolverem no fluido de perfuração. Esta dissolução deve ser prevista a fim de se controlar as condições operacionais da perfuração, logo, a cinética de dissolução do sal ou sais envolvida no processo deve ser conhecida (THOMAS, 2000).

Os modelos encontrados na literatura para predição da cinética de dissolução são baseados no balanço de massa entre a fase sólida do sal (retículo cristalino) e a fase líquida do sal (sal dissolvido). Nestes modelos a cinética é representada como uma variável explícita e, dependendo da forma como se coloca o balanço de massa, esta variável pode ser o coeficiente de transferência de massa, o

fluxo de liberação de massa ou a taxa de dissolução do sal (BIRD, 2002).

Para a obtenção da cinética são necessários dados experimentais do processo dissolutivo, o método do disco rotativo é o mais empregado para este fim (ALKATTAN *et al.* 1997). Este método consiste em rotacionar uma única amostra de sal, de geometria definida, em um fluido estacionário, entretanto o processo que ocorre na indústria petrolífera é a dissolução de um conjunto de partículas, em um fluido em movimento. Baseado nesta diferença, este trabalho propôs a avaliação da cinética de dissolução em um sistema experimental que se assemelha mais ao processo industrial.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Cinética de dissolução

AKSEL'RUD *et al.* (1992) propuseram um sistema de dissolução em fluxo fechado, por meio de uma unidade experimental montada em bancada. Os autores determinaram a cinética de dissolução de

diversos sais em água destilada por meio da equação,

$$-\frac{dm_{salt}}{dt} = kA(Cs_{at} - C^*), \quad (1)$$

onde m_{salt} é a massa que deixa o cristal (fase sólida), t é o tempo, k é o coeficiente de transferência de massa, A é a área total de transferência de massa, C_{sat} é a concentração no ponto de saturação e C^* é a concentração instantânea da solução de acordo com o tempo.

MORSE E ARVIDSON (2002) estudaram a dissolução de minerais de carbonato na superfície da Terra considerando o mesmo conceito sobre o coeficiente de transferência de massa. Seu modelo consiste na equação,

$$-\frac{dm_{calcite}}{dt} = \frac{A}{V}k(1 - \Omega)^n, \quad (2)$$

onde $m_{calcite}$ é o número de mols de calcita, t é o tempo, A é a área superficial total do sólido, V é o volume da solução, k é o coeficiente de transferência de massa, n é uma constante positiva que expressa a ordem da reação e Ω é o estado de saturação.

FINNERAM E MORSE (2009) apresentaram um estudo da cinética de dissolução de calcita em águas salinas baseado no modelo proposto,

$$R = k(1 - \Omega_{calcite})^n, \quad (3)$$

onde R é a taxa de dissolução normalizada na superfície da reação, k é o coeficiente de transferência de massa, $\Omega_{calcite}$ é o estado de saturação e n é a ordem da reação.

ALKATTAN *et al.* (1997) estudaram a dissolução cinética da halita (NaCl) considerando o modelo cinético em relação a cada íon,

$$\frac{dm_{Na^+}}{dt} = \frac{dm_{Cl^-}}{dt} = k_t(Cs_{at} - C^*), \quad (4)$$

onde k_t é o coeficiente de transferência de massa, determinada pela relação entre o coeficiente de difusão e um coeficiente empírico de camada limite,

$$k_t = \frac{D_\delta}{\delta}. \quad (5)$$

Vários trabalhos propõem que o coeficiente de transferência de massa pode ser estimado por meio do número de Sherwood,

$$Sh = \frac{kL}{D_\delta}, \quad (6)$$

onde Sh é o número de Sherwood, k é o coeficiente de transferência de massa, L é um comprimento característico e D_δ é o coeficiente difusivo de transferência de massa determinado por meio do número de Schmidt,

$$Sc = \frac{\mu}{D_\delta \rho}, \quad (7)$$

onde Sc é o número de Schmidt, μ é a viscosidade dinâmica do solvente e ρ é a massa específica do solvente. E por meio do número de Arquimedes,

$$Ar = \frac{gL^3 \rho(\rho_s - \rho)}{\mu^2}, \quad (8)$$

onde Ar é o número de Archimedes, g é a gravidade e ρ_s é a massa específica do sal.

AKSEL`RUD *et al.*, (1992), observaram a partir dos dados experimentais obtidos em seu trabalho, a seguinte relação entre os números adimensionais,

$$Sh = 0.31^3 \sqrt[3]{Sc} \sqrt[3]{Ar}. \quad (9)$$

Esta correlação é válida para geometria cilíndrica e os autores avaliaram somente o efeito da temperatura sobre a cinética.

Na equação 10 o número de Sherwood é descrito em função do número de Reynolds e Schmidt. Neste caso, o efeito da turbulência é considerado BIRD *et al.* (2002),

$$Sh = 2 + 0.6^2 \sqrt{Re} \sqrt[3]{Sc}, \quad (10)$$

onde Re é o número de Reynolds definido como

$$Re = \frac{dv\rho}{\mu}, \quad (11)$$

se o escoamento for de um fluido newtoniano em um duto cilíndrico, por exemplo. A variável d é um comprimento característico, v é a velocidade média do escoamento, ρ_s é a massa específica e μ é a viscosidade dinâmica.

O modelo cinético para a dissolução durante escoamento é representado pela equação

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = G, \quad (12)$$

onde C é a concentração do soluto no solvente, v_z é a velocidade do fluido na direção z e G é o termo de geração ou consumo do soluto em questão.

Tanques de agitação

Para projetos de tanques de agitação, as correlações encontradas em NAGATA (1975) foram utilizadas como referência.

O número de Reynolds que expressa o regime de escoamento dentro do tanque é dado por

$$Re = \frac{ND^2\rho_s}{\mu}, \quad (13)$$

onde N é o número de rotações por unidade de tempo, geralmente em RPM, RPH ou Hz e D é o diâmetro do impelidor.

Outro número adimensional relevante para o dimensionamento de um tanque agitado e com sólidos em suspensão é o número de fluxo, definido como,

$$N_0 = \frac{Q}{ND^3}, \quad (14)$$

onde Q é a vazão volumétrica causada pelo impelidor no tanque.

Um método utilizado pela indústria para definir o número de rotações necessárias para manter sólidos em suspensão em um sistema de tanque agitado é aproximar o impelidor de uma bomba centrífuga. A vazão requerida para manter os sólidos em suspensão em função do fator de homogeneidade é (SEMCO, 2000)

$$Q_r = 618T_t^2 F v_t \beta \left[\left(6,9 \frac{H}{T_t} \right) - 0,9 \right] \gamma, \quad (15)$$

em que,

$$\beta = (\log \sqrt{f} + 0,6),$$

$$\gamma = (\log(T_t) + 1,02),$$

onde Q_r é a vazão requerida, T_t é o diâmetro do tanque, F é o fator de homogeneidade, v_t é a velocidade terminal da partícula em suspensão, f é a fração mássica de sólidos e H é a altura do fluido dentro do tanque.

O fator F será escolhido de acordo com a Tabela 1 (SEMCO, 2000).

Tabela 1. Fator de homogeneidade.

Fator F	Estado de suspensão dos sólidos
1	Depositados.
2	Depositados em movimento.
3	Parte depositado, parte suspenso.
4	Suspensos, pouca homogeneidade.
5	Suspensos, média homogeneidade.
6	Suspensos, alta homogeneidade.

Se Q é a vazão gerada pelo impelidor dentro do tanque e Q_r a vazão requerida para manter o sistema de acordo com a descrição encontrada na tabela 1, então para estimar aproximadamente o número de rotações necessárias do impelidor faz-se $Q = Q_r$. Substituindo a equação 15 em 14 tem-se

$$N = 618T_t^2 F v_t \beta \left[\left(6,9 \frac{H}{T_t} \right) - 0,9 \right] \gamma \delta, \quad (16)$$

onde,

$$\delta = \left(\frac{1}{N_0 \cdot D^3} \right),$$

sendo N_0 encontrado na Tabela 2, de acordo com a geometria de cada tipo de impelidor SEMCO (2000).

Tabela 2. Número de fluxo para impelidor.

Tipo de impelidor	N_0
Hydrofoil HE	0,45 – 0,65
Hydrofoil LS	0,50 – 0,72
Hydrofoil HS	0,90 – 1,60

Todas as correlações apresentadas são válidas para projeto com dimensões geométricas dentro da variação permitida. Caso contrário, é preciso buscar correlações que contenham referências matemáticas explícitas para a geometria do tanque, impelidor e posição do rotor. Na tabela 3 é mostrada a faixa de projeto convencional para a geometria do tanque e do rotor (NAGATA 1975).

Tabela 3. Dimensões de projeto para tanques de agitação.

Razão	Dimensões para o projeto (NAGATA, 1975)
D/T_t	1/4 a 1/3
H/T_t	1
C_t/T_t	1/6 a 1/2
B_W/T_t	1/12 a 1/10

D – Diâmetro do impelidor, T_t – Diâmetro do tanque, H – Altura do líquido dentro do tanque, C_t – Distância entre o fundo do tanque e o impelidor, B_W – largura da chicana.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterizações do sal e do solvente

O sal adotado para o estudo foi o cloreto de sódio comercial. Cada amostra a ser dissolvida foi considerada como um conjunto de partículas, e foi devidamente caracterizada quanto a sua composição química e faixa granulométrica. A tabela 4 mostra a composição química típica e a figura 1 mostra a distribuição de tamanho típica da população de partículas, na qual y é a fração mássica não retida e d o diâmetro.

Tabela 4. Composição das amostras.

Substância	Composição
$NaCl$	> 99%
KIO_3	< 1%
$Na_4Fe(CN)_6$	< 1%

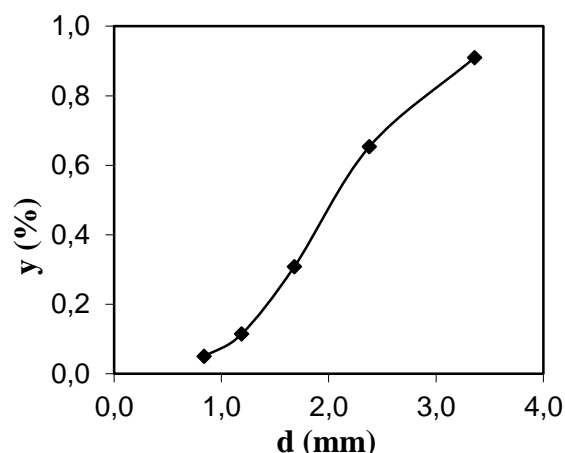


Figura 1. Distribuição de tamanho.

Usualmente utiliza-se água destilada como solvente na determinação da cinética de dissoluções, mas como a mesma não representa a realidade da indústria, este trabalho adotou água potável como meio solvente. É entendido que a presença de um íon comum afeta a cinética de dissolução (PRAUSNITZ, 2000), por tanto, para o escopo deste trabalho, este efeito foi contabilizado de forma implícita ao experimento, embutido no valor dos parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais. A composição química típica está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Composição do solvente (água potável).

Substância	Composição (mg/l)
$SrSO_4$	0.02
$CaSO_4$	3.40
$MgSO_4$	0.99
$Mg(HCO_3)_2$	1.46
$Mg(NO_3)_2$	0.24
KNO_3	0.33
KCl	1.09
$NaCl$	15.25
Al_2O_3	0.11

Unidade experimental de bancada

A construção desta unidade consistiu em determinar as dimensões geométricas de acordo com a tabela 3, resultando na compra de um tanque com 8 litros de capacidade, um agitador mecânico de 0,5cv, um termopar e uma resistência para aquecimento. As dimensões finais do sistema construído são:

D/T igual a $1/3$, H/T igual a 1 , C/T igual a $1/3$ e B_w/T igual a $1/10$.

Na figura 2 pode ser observado o esquema de montagem desta unidade.

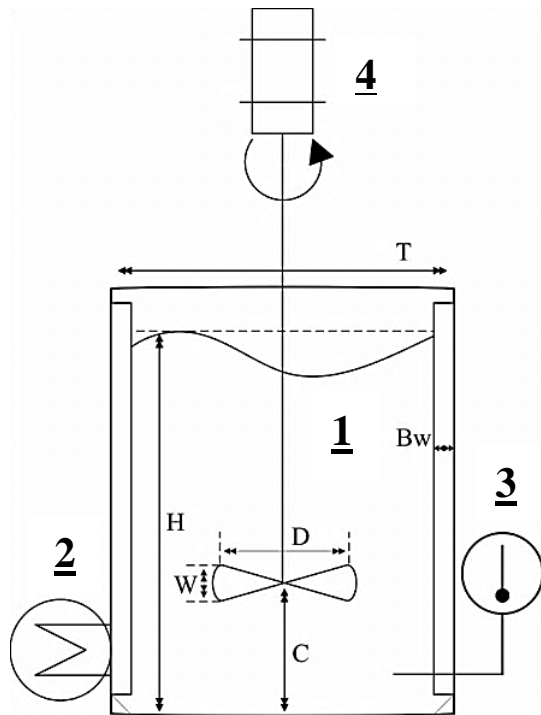


Figura 2: Unidade de mistura em bancada.

Os números encontrados na figura representam: 1 – Tanque de mistura, 2 – Trocador de calor, 3 – Termômetro e 4 – Agitador mecânico com tacômetro.

O procedimento experimental consistiu em verter a amostra no centro do tanque, por meio de um funil, onde a água estava a uma temperatura desejada e sob constante agitação. Em tempos aleatórios, amostras da solução eram coletadas do tanque e sua concentração final aferida por meio de técnicas gravimétricas e condutivimetria.

O planejamento experimental foi realizado em análise fatorial. As variáveis independentes são o número de Reynolds e a temperatura. A variável dependente é a concentração final da solução. A concentração inicial foi sempre zero e o volume de solvente foi sempre o mesmo para todos os experimentos.

Modelagem proposta para a dissolução do cloreto de sódio na unidade experimental de bancada

O modelo proposto para a dissolução no tanque de mistura é baseado no acúmulo de sal na fase líquida, sendo assim, com base na Equação 1 foi proposta a mudança,

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kA(C^* - C)}{V}, \quad (17)$$

onde C é a concentração instantânea do sal na solução, t é o tempo, k é o coeficiente de transferência de massa, A é a área superficial da amostra, C^* é a concentração de saturação e V é o volume da solução.

Para definir a área superficial, inicialmente considerou-se a partícula como esfera perfeita, a área média é descrita por,

$$A_p = 4\pi \left(\frac{D_p}{2}\right)^2, \quad (18)$$

onde A_p é a área superficial da partícula e D_p é o diâmetro médio de Sauter.

O diâmetro médio de Sauter é definido pela equação (BRENNEN, 2005),

$$\overline{D_p} = \frac{1}{\int_0^1 \frac{dX}{D_p}} \cong \frac{1}{\sum_i \frac{\Delta X_i}{D_{pi}}}, \quad (19)$$

onde ΔX_i é a massa retida na malha e D_{pi} é o diâmetro da malha.

Para o volume de uma esfera tem-se,

$$V_p = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\overline{D_p}}{2}\right)^3, \quad (20)$$

onde V_p é o volume da partícula.

Para a massa específica tem-se,

$$\rho_s = \frac{m_p}{V_p}, \quad (21)$$

onde ρ é a massa específica do sal e m_p é a massa da partícula.

Combinando as equações 18, 20 e 21 pode-se obter uma equação para a área média

superficial de uma partícula em função da massa,

$$A_p = \pi \left(\frac{6m_p}{\rho_s \pi} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (22)$$

Para a área superficial de um conjunto de partículas, foi proposta uma generalização da equação 22. Onde, ao invés de usar a massa da partícula, usa-se a massa total da população dividida pelo número de partículas. O resultado é a massa média de uma partícula que pertence à população. Multiplicando isso pelo número de partículas, o resultado é uma aproximação da área média superficial total. Introduzindo um fator adimensional que corrige a área para qualquer geometria tem-se,

$$A = \frac{\pi N p}{\varphi} \left(\frac{6(M - V(C - C_i))}{\rho_s \pi N p} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (23)$$

onde Np é o número de partículas, φ é o fator adimensional e M é a massa da população.

Para o número de partículas, usa-se o volume total da população dividida pelo volume médio de uma partícula. Depois de manipulação algébrica tem-se,

$$Np = \frac{M}{\frac{4}{3} \rho_s \pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^3}. \quad (24)$$

Unidade experimental de escoamento.

Esta unidade foi composta basicamente por três calhas com 6 metros de comprimento, estrutura para sustentação, tanque de abastecimento e receptor, alimentador de sólidos (Laboreto), válvulas, uma bomba centrífuga e comandos elétricos. O procedimento experimental consistiu em preparar a salmoura no tanque de alimentação, calibrar a vazão mássica do alimentador de sólidos e bombear a salmoura para as calhas onde também a amostra de sal era alimentada. Em consequência, ambos escoavam juntos até o final das calhas onde eram coletados e separados, e o sal que não foi solubilizado submetido à secagem convectiva. Como principais dados de saída do experimento, tinha-se a massa total de sal seco e a

concentração final da solução. O esquema pode ser visto na figura 3.

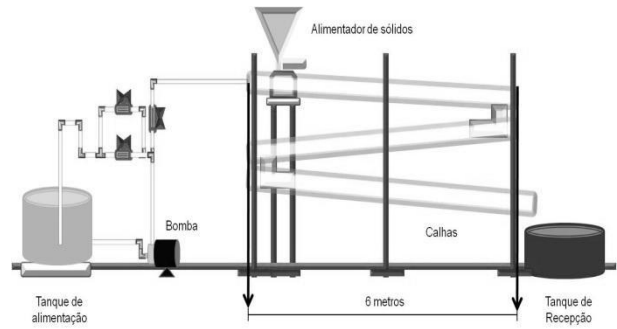


Figura 3. Desenho esquemático da unidade experimental de escoamento de sais.

A malha experimental foi baseada em uma análise fatorial tomando como referência dois níveis e quatro fatores resultando em dezesseis experimentos. A variável dependente é a concentração final da salmoura e as independentes são vazão volumétrica, vazão mássica, comprimento de residência do sal e concentração inicial da salmoura.

Modelagem proposta para a dissolução do cloreto de sódio na unidade experimental de escoamento

Para esta unidade foram considerados os efeitos térmicos sobre a cinética de dissolução (devido ao seu tamanho e local onde estava abrigada). Neste modelamento, o processo dissolutivo ocorre na superfície do sal (PRAUSNITZ, 2000), e para a simplificação dos cálculos, foi considerada a aproximação de que a interface sólido-líquido está em equilíbrio térmico. Também foi admitida a hipótese experimental de que a velocidade relativa entre o sólido e a solução é zero. Logo, o balanço de energia fica com a finalidade de estimar a temperatura da solução (fase líquida) a cada passo de tempo. Isto permite a correção do coeficiente de transferência de massa ao longo da dissolução, já que este é intrinsecamente dependente da temperatura. Pela hipótese do equilíbrio térmico, determinar a temperatura da solução é determinar a temperatura na superfície do sólido, que foi considerada como a temperatura da dissolução.

O balanço de massa para o soluto consistiu tanto na fase líquida quanto na

sólida, resultando num sistema de três equações parciais.

A equação 25 apresenta o balanço de massa do sal na solução, a equação 26 é o balanço de massa do sal na fase sólida e a equação 27 é o balanço de energia, que considera a convecção forçada no escoamento aberto para a atmosfera, a condução observada nas calhas e a perda de calor pela dissolução endotérmica,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} C_A(z, t)\right) + \bar{v}_z \left(\frac{\partial}{\partial z} C_A(z, t)\right) = ka(C_{sat} - C_A(z, t)), \quad (25)$$

$$\rho_s \left(\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_s(z, t) + \bar{v}_z \left(\frac{\partial}{\partial z} \varepsilon_s(z, t)\right)\right) = ka(C_{sat} - C_A(z, t)), \quad (26)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} T(z, t) + \bar{v}_z \left(\frac{\partial}{\partial z} T(z, t)\right) = -\frac{(Q_1 + Q_2 + Q_3)}{A_{esc} L \rho_{sl} cp}, \quad (27)$$

onde C_A é a concentração da solução, t é o tempo, z é a posição no espaço, \bar{v}_z é a velocidade média da solução durante o escoamento, k é o coeficiente de transferência de massa, a é a área específica de transferência de massa, C_{sat} é a concentração de saturação da solução, ρ_s é a massa específica de sal, ε_s é a fração volumétrica de sólidos, T é a temperatura da solução, Q_1 é a energia perdida pela convecção forçada, Q_2 é a energia perdida pela dissolução endotérmica, Q_3 é a energia perdida pela condução, A_{esc} é a área da seção transversal de escoamento, L é o comprimento da calha (escoamento), ρ_{sl} é a massa específica da solução e cp é o calor específico da solução.

A área específica é definida pela razão entre a área superficial total de transferência de massa e o volume de controle,

$$a = \frac{6\varepsilon_s(z, t)}{\bar{D}_p}, \quad (28)$$

onde \bar{D}_p é o diâmetro médio de Sauter.

Para a massa específica da solução, propõe-se a correlação descrita na equação 29.

Esta é uma forma de considerar o incremento na densidade devido à dissolução,

$$\rho_{sl} = \rho_{slv} + C_A(z, t), \quad (29)$$

Para a convecção forçada, Q_1 é definido como (INCROPERA, 2007),

$$Q_1 = qA_{convecção} t, \quad (30)$$

onde q é o fluxo de calor, $A_{convecção}$ é a área de transferência de calor pela convecção e t é o tempo.

Sendo q definido como (INCROPERA, 2007),

$$q = h(T_o - T_{amb}), \quad (31)$$

onde h é o coeficiente de transferência de calor, T_o é a temperatura inicial e T_{amb} é a temperatura ambiente.

Sendo o coeficiente h definido como (INCROPERA, 2007),

$$h = \frac{Nukc_{sl}}{L}, \quad (32)$$

onde Nu é o número de Nussel (adimensional), considerando a transição entre o escoamento laminar e turbulento, kc_{sl} é a condutividade térmica da solução e L é o comprimento do escoamento.

O número de Nussel na transição é definido como (INCROPERA, 2007),

$$Nu = (Nut^2 + Nul^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (33)$$

onde Nut é o número de Nussel para o escoamento turbulento e Nul é o número de Nussel para o escoamento laminar.

O número de Nussel para o escoamento turbulento considerando placa plana (semelhante à calha) é definido pela equação 26 (INCROPERA, 2007),

$$Nut = \frac{0,037Re^{0,8}Pr}{1 + (2,443 \cdot Re^{-0,1}) \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)} \quad (34)$$

onde Re é o número de Reynolds e Pr é o número de Prandtl.

O número de Reynolds, considerando o diâmetro equivalente referente à área de escoamento (semicírculo), é definido conforme equação,

$$Re = \frac{\left(\frac{4A_{esc}}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \bar{v}_z \rho_{sl}}{\mu}, \quad (35)$$

onde μ é a viscosidade dinâmica da solução.

O número de Prandtl é definido pela equação (INCROPERA, 2007),

$$Pr = \frac{cp\mu}{k_{solução}}, \quad (36)$$

O número de Nussel para o escoamento laminar considerando placa plana é definido conforme equação (INCROPERA, 2007),

$$Nul = 0,664Re^{\frac{1}{2}}Pr^{\frac{1}{3}}, \quad (37)$$

Para estimar o calor retirado do sistema por causa da dissolução endotérmica a equação foi proposta,

$$Q_2 = \frac{(C_A(z, t) - C_{Ao})A_{esc}Lq_d}{MM}, \quad (38)$$

onde C_{Ao} é a concentração inicial da solução, q_d é o calor de dissolução por mol de sal e MM é a massa molar.

Para computar a perda de energia causada pelo contato da solução com a parede da calha, a condução foi proposta pela equação (INCROPERA, 2007),

$$Q_3 = \frac{kc_{PVC}}{d} A_{condução} (T_o - T_{amb})t, \quad (39)$$

onde kc_{PVC} é a condutividade térmica do material da calha e $A_{condução}$ é a área de contato entre a solução e a calha.

Para a determinação da condutividade térmica do PVC, foi utilizada a equação (INCROPERA 2007),

$$kc_{PVC} = \rho_{PVC} cp_{PVC} \alpha, \quad (40)$$

onde ρ_{PVC} é a massa específica do PVC, cp_{PVC} é o calor específico do PVC e α é a difusividade térmica do PVC.

A difusividade térmica depende da temperatura. Foi proposto um ajuste linear dos dados experimentais encontrados na literatura (OGORKIEWICZ *et. al.*, 1974). Esse ajuste considera um intervalo de temperatura entre 298 e 373 Kelvins,

$$\alpha = -6x10^{-10}T(z, t) + 3x10^{-7}. \quad (41)$$

Correlação proposta para a determinação do coeficiente de transferência de massa

Com os modelos definidos para ambas as unidades experimentais, é necessário informar que correlação será usada para representar a cinética de dissolução, apresentada neste trabalho pela variável k . Devido ao sistema experimental construído, foram propostas novas correlações, em que

$$Sh = a(Re^*)^b (Sc)^{\frac{1}{3}}, \quad (42)$$

onde,

$$a = (P1 + P2(T - 318))$$

e

$$b = P3,$$

desta forma,

$$k = a \left(\frac{D_\delta}{L}\right) (Re^*)^b (Sc)^{\frac{1}{3}}, \quad (43)$$

onde $P1$, $P2$ e $P3$ são parâmetros experimentais, Re^* é uma modificação do número de Reynolds, $\frac{D_\delta}{L}$ é o coeficiente de difusão característico e Sc é o número de Schmidt.

O coeficiente de difusão para o cloreto de sódio em água a 298K é $1.44.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (PERRY & CHILTON, 1980). Para o efeito da temperatura,

$$D_\delta = \frac{\alpha T}{\mu}, \quad (44)$$

onde α é uma constante estimada em uma temperatura de referência, este trabalho usou 298K, com o valor de $4.59.10^{-15}$. D_δ é o

coeficiente difusivo médio, μ é a viscosidade dinâmica do solvente e T a temperatura do solvente.

O comprimento característico do sistema, L , é o diâmetro externo da partícula de sal, portanto este valor vem da análise granulométrica da amostra de sal.

Adotou-se um número de Reynolds modificado para representar o grau de turbulência do sistema, visando extrapolar seu uso para qualquer geometria. Matematicamente é um número normalizado, que varia de 0 a 1, representado pela equação,

$$Re^* = \frac{Re - Re_c}{Re}, \quad (45)$$

onde Re_c é o número de Reynolds crítico.

O número de Reynolds crítico é o grau mínimo de turbulência necessário para manter uma distribuição homogênea das partículas de sal no sistema. Todos os modelos propostos até aqui são válidos apenas para sistemas homogêneos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resultados experimentais obtidos para a unidade de bancada

Na tabela 6 são apresentados os resultados médios obtidos para o coeficiente de transferência de massa, por meio da substituição dos dados experimentais de concentração e tempo na equação 1. Cada experimento foi feito em triplicata para garantir precisão nos resultados, minimizando erros experimentais. Para certificar que as triplicatas eram de fato réplicas, as mesmas foram submetidas ao teste ANOVA grau de confiança de 95%.

Tabela 6. Resultados experimentais médios para a unidade em bancada.

Exp.	T(K)	RPM (1/min)	Re^*	$k \cdot 10^5$ (m/s)
1	333	383	0,25	3,45
2	333	479	0,40	6,98
3	333	574	0,50	8,94
4	318	383	0,25	2,32
5	318	479	0,40	4,10
6	318	574	0,50	5,28

7	303	383	0,25	1,55
8	303	479	0,40	2,52
9	303	574	0,50	4,56

Observa-se que a cinética de dissolução neste sistema à medida que a temperatura e a velocidade de rotação aumentam. O que é esperado, pois são duas condições operacionais que influenciam diretamente na camada limite de transferência de massa existente entorno da partícula de sal. Também pode ser observado que existem proporções a serem resguardadas de experimento para experimento, por exemplo: o aumento da cinética causado na diferença existente entre os experimentos 1 e 3 não é o mesmo causado entre o 7 e 9.

Os resultados contidos na tabela 6 foram utilizados para a obtenção dos parâmetros experimentais P1, P2 e P3 da equação 42. Com seus valores definidos, a equação 42 passa a representar a cinética de dissolução em bancada, e será utilizada para a resolução do sistema representado pelas equações 25, 26 e 27.

Para encontrar o valor destes parâmetros foi feito a substituição da equação 42 na equação 1 juntamente com os dados experimentais, resultando numa equação diferencial ordinária não linear.

Para solucionar o problema, foi desenvolvido um algoritmo matemático em linguagem MAPLE que busca por meio de séries de potência o polinômio que melhor representa a solução do sistema integrado e regride, a partir deste polinômio, os parâmetros experimentais de acordo com a alimentação dos dados experimentais. Para o método numérico da regressão, foi utilizada a minimização da função erro por meio do método dos mínimos quadrados.

Na tabela 7 podem ser observados os parâmetros médios obtidos, com tolerância de 10^{-5} para a função erro.

Tabela 7. Parâmetros obtidos

Parâmetro (adimensional)	Valor
P1	12,79
P2	0,18
P3	1,03

Resultados experimentais obtidos para a unidade de escoamento

Na tabela 8 são mostrados os dados experimentais obtidos na unidade de escoamento. Nesta tabela observam-se todas as variáveis independentes do processo, que são as próprias condições operacionais no qual o sistema funcionou, bem como a variável final de interesse, denominado FD. Esta é a variável dependente, que expressa o resultado em porcentagem do balanço de massa para o sal. Este resultado representa o total de massa de sal dissolvido da amostra, implicitamente fornece a concentração final da salmoura.

As variáveis independentes foram descritas da seguinte maneira: C é concentração inicial da salmoura previamente preparada no tanque de alimentação, W é a vazão mássica de sal alimentada na calha, CR é o comprimento de residência e Q é a vazão volumétrica da salmoura.

Tabela 8. Resultados experimentais para unidade de escoamento.

Exp.	C(g/l)	W(g/s)	CR(m)	Q(l/s)	FD(%)
1	94,0	11,01	18	0,53	74,15
2	94,0	24,05	18	0,54	72,77
3	94,0	12,36	6	0,50	49,54
4	94,0	24,51	6	0,53	54,07
5	92,3	12,52	6	0,99	45,85
6	92,3	26,19	18	0,99	70,63
7	93,3	11,35	18	0,94	67,82
8	93,3	23,69	6	0,96	38,80
9	182,3	11,62	18	0,55	55,45
10	182,3	26,05	18	0,57	55,51
11	182,3	25,11	6	0,56	32,78
12	182,3	11,81	6	0,57	28,00
13	183,0	11,19	6	0,95	26,47
14	183,0	25,66	18	0,96	54,42
15	178,3	12,14	18	0,94	47,44
16	178,3	24,09	6	0,94	24,33

Comparando-se o experimento 1 com o 9, percebe-se que a cinética de dissolução é mais lenta quanto maior for a concentração inicial da salmoura, salvo as devidas proporções operacionais existentes entre os respectivos experimentos. Isto é esperado já que a força motriz de transferência de massa é baseada no gradiente de concentração existente entre o sal sólido e a fase líquida. A mesma tendência é observada, por exemplo, quanto se compara o experimento 2 e 10.

Isto se demonstra matematicamente por meio das equações 25 e 26. A taxa de geração de massa no meio será nula se $C_{sat}=C_A$.

O mesmo raciocínio pode ser estendido às outras variáveis operacionais. Para a vazão mássica de sólidos W, as tendências são contraditórias. Neste ponto, entende-se que o efeito da concentração de sólidos não é relevante frente aos outros efeitos que ocorrem concomitantemente, ou não é relevante somente para este sistema, devido às proporções geométricas e operacionais. Para a variável CR, percebe-se que quanto maior o comprimento de calha a ser percorrido maior é a dissolução. Este efeito não está relacionado com a cinética diretamente, e sim com o tempo de residência do sal em contato com o fluido. É esperado que quanto maior o tempo de residência maior a massa dissolvida. A vazão volumétrica relaciona-se também com o tempo de residência, já que maiores vazões levam a maiores velocidades de escoamento.

Para a determinação da cinética no sistema de escoamento, foi utilizada a correlação 42 com os parâmetros obtidos para a cinética na unidade em bancada (tabela 7).

Desta forma, o estudo da cinética de dissolução na unidade de escoamento se deu de forma indireta, por meio da comparação entre a concentração experimental final da salmoura e a calculada pelo modelo composto pelas equações 25, 26, 27 e 42.

Os desvios entre estas concentrações apontarão para dois caminhos, primeiro: quanto maior o desvio, menos semelhança há entre as cinéticas existentes no tanque e calha. Segundo: caso os desvios sejam baixos, isto indicará que para os sistemas adotados em suas respectivas dimensões e condições operacionais, o comportamento da camada limite foi semelhante. Esta metodologia pode representar uma vantagem sob o ponto de vista matemático, obter-se uma cinética num sistema mais simples para extrapolá-la num sistema mais complexo.

Resultados obtidos para a utilização da cinética de bancada no modelo da unidade de escoamento

O sistema a ser resolvido proveniente da modelagem da unidade experimental de

escoamento ficou definido pelas equações 25 a 27, tomando como cinética o modelo obtido a partir dos experimentos em bancada, descrito pela equação 42.

Este sistema é um sistema diferencial parcial implícito. Baseado no método das diferenças finitas centrais esse sistema foi resolvido novamente em linguagem MAPLE.

Na figura 3 observa-se o resultado obtido para a comparação entre a concentração final da salmoura e a concentração calculada pelo modelo em questão, na mesma posição de referência.

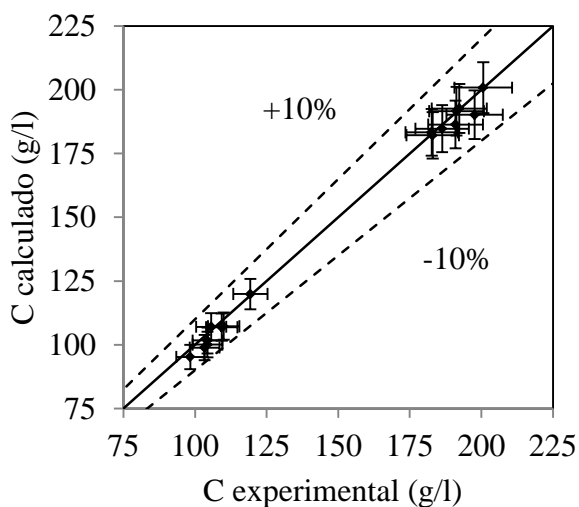


Figura 4. Concentração experimental versus calculada para unidade de escoamento.

Na figura 4 constam os dezesseis experimentos realizados na unidade experimental de escoamento. Vê-se na figura que a comparação entre o valor experimental e o calculado utilizando a cinética obtida na bancada produz desvios inferiores a 10%. Foi também analisado a propagação dos erros experimentais que não ultrapassaram 5%, representado no gráfico pelas barras verticais e horizontais. Os resultados demonstrados indicam que para este caso em particular, a cinética presente tanto no tanque de mistura quanto na unidade de escoamento são semelhantes, o que leva a especulação de que o coeficiente de transferência de massa seja similar em termos de valor numérico.

A literatura afirma que a transferência de massa é controlada pela formação da camada limite de troca mássica (BIRD *et al.*, 2002), sendo assim, é possível que o

comportamento da camada limite em ambos os processos dissolutivos foram semelhantes, o que justificaria os resultados contidos na figura 4. Outra hipótese é que para ambos os sistemas, os tempos de residência do sal não são elevados, e relativamente similares para cada experimento nas duas unidades, o que poderia causar uma amortização nos efeitos de temperatura e turbulência que possam estar presentes em uma configuração dissolutiva e não na outra.

CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que para este sistema em particular, a cinética presente tanto na bancada quanto na unidade de escoamento são semelhantes, levando a inferir que o coeficiente de transferência de massa de ambas as unidades tem seu valor similar. Não se pode afirmar se esta é uma metodologia válida para qualquer dimensão de sistema. Em trabalhos futuros novas condições de estudo serão criadas para verificar a extensão da dependência que o processo dissolutivo tem com a geometria do sistema.

REFERÊNCIAS

- AKSEL'RUD, G.A., BOIKO, A.E., KASHCHEEV, A.E. "Kinetics of the solution of mineral salts suspended in a liquid flow". UDC 532.73-3. SPE (Society of Petroleum Engineers).
- ALKATTAN M., OELKERS E.H., DANDURAND J.L., SCHOTT J., Elsevier. "Experimental studies of halite dissolution kinetics. The effect of saturation state and the presence of trace metals". Chemical Geology, 137 (1997) 201-219.
- BIRD, R.B., STEWART, W.E. & LIGHTFOOT, E.N. **Transport Phenomena**. Second Edition. Chemical Engineering Department. University of Wisconsin-Madison, 2002.
- BRENNEN, C. E., "Fundamentals of Multiphase flow". Cambridge University Press, 2005.

CREMASCO, M.A., Fundamentos de Transferência de Massa, 2ª. Edição revista, Editora UNICAMP, 2002.

SEMCO

PROCESSOS,

www.semcoprocessos.com.br. Acessado em 21/08/2010.

FINNERAN D.W., MORSE J.W., “*Calcite dissolution kinetics in saline waters*”. Elsevier, chemical geology 268 (2009) 137-146.

INCROPERA, DEWITT, BERGMAN, LAVINE. “Fundamentos de Transferência de Calor e Massa”. Sexta edição, 2007, Wiley Editor.

LIU C., XU L., XIAN X., “*Fractal-Like kinetics characteristics of rock salt dissolution in water*”. Elsevier. Colloids and Surfaces 201 (2002) 281-285.

LIU Z., DREYBRODT W., “*Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O-CO₂ solutions in turbulent flow: The role of diffusion boundary layer and the slow reaction H₂O + CO₂ ↔ H⁺ + HCO₃⁻*”

MORSE J.W., ARVIDSON R. S., “*The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals*”. Elsevier, Earth-science reviews 58 (2002) 51-84.

NAGATA S., “*Mixing – Principles and Applications*”. Kodansha scientific books, 1975.

OGORKIEWICZ, R. M., IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, ITD. PLASTICS DIVISION. Thermoplastics: properties and design, edição ilustrada, editora Wiley, Universidade de Michigan, 1974.

PERRY, R. H. & CHILTON, H. C. Chemical Engineering Manual. Fifth edition. Guanabara Dois Editor, São Paulo: 1980.

PRAUSNITZ, J.M, LICHTENTHALER, R.N, AZEVEDO, E.G, “*Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fase*”, Third Edition, Prentice Hall Iberia, Madrid, 2000.