



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MAURICIO CARVALHO DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO PARA DESTILAÇÃO EM FILME
LÍQUIDO DESCENDENTE ASSISTIDO POR TERMOSSIFÃO**

Florianópolis/SC

2020

MAURICIO CARVALHO DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO PARA DESTILAÇÃO EM FILME
LÍQUIDO DESCENDENTE ASSISTIDO POR TERMOSSIFÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri
Coorientador Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado

Florianópolis
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Santos, Mauricio Carvalho dos Santos
DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO PARA DESTILAÇÃO EM FILME
LÍQUIDO DESCENDENTE ASSISTIDO POR TERMOSSIFÃO / Mauricio
Carvalho dos Santos Santos ; orientador, Marinho Bastos
Quadri Quadri, coorientador, Ricardo Antonio Francisco
Machado Machado, 2020.
147 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Destilação por filme
descendente. 3. Fornecimento de calor por termossifão. 4.
Perfil de aquecimento por gases não condensáveis. 5.
Microebulição. I. Quadri, Marinho Bastos Quadri. II.
Machado, Ricardo Antonio Francisco Machado. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Mauricio Carvalho dos Santos

Desenvolvimento de Protótipo para Destilação em Filme Líquido Descendente
Assistido por Termossifão

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Bruno Francisco Oechsler, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Cintia Marangoni, Dr.^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Marcia B. H. Mantelli, PhD.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Fernando H. Milanese, Dr
Universidade Federal de Santa Catarina

Dr. Jose Luis Zotin
Cenpes/Petrobras S.A.

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri, Dr. Sc.
Orientador

Florianópolis, 2020.

Dedico este trabalho à minha esposa, filhos e netos que pela paciência, inspiração e apoio me permitiram superar as adversidades durante esses anos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a esse Espírito Divino que habita o íntimo de todo ser humano, inclusive de quem não acredita. Concluir este trabalho foi um verdadeiro milagre dada a todas adversidades e condição de saúde.

Agradeço de forma particular à amiga, colega e parceira no projeto DESTUBCAL, Lilian Carmen, que sem sua capacidade realizadora não teríamos chagado a fase operacional das unidades.

De modo especial à professora Márcia B. H. Mantelli por sua iniciativa em divulgar a tecnologia de tubos de calor dentro da Petrobras e como verdadeira mestra, por todas as conversas sobre tecnologias térmicas que tivemos.

Ao professor e coorientador Ricardo A. F. Machado por sua competência criativa durante a execução do projeto DESTUBCAL, sobre todas as conversas que tivemos sobre os desafios tecnológicos e experimentais e por todo apoio direto ou indireto que me deu na realização deste trabalho.

Ao professor e orientador Marinho B. Quadri por ter exigido o máximo de mim, questionando cada proposição, em conversas que muitas vezes me deixaram sem resposta, mas que sempre terminavam em um profundo e enriquecedor papo existencial.

À professora Cintia Marangoni por sua contribuição inspiradora com o desenvolvimento da unidade de destilação Diabática, que rompeu paradigmas e permitiu a integração de dois processos, bem como a todo apoio, muitas vezes de longe, para o qual sempre esteve disponível.

À Kênia W. Milanez por sua disponibilidade, tanto para conversas tecnológicas, quanto para vasculhar arquivos e movimentar o laboratório atrás de informações que havia se perdido ao longo do projeto.

À minha esposa Sandra S. X. Chiaro por todo apoio e paciência em contribuir com a revisão e editoração do texto, por ouvir explicações sobre tecnologias com as quais não estava acostumada e por sua capacidade de apontar melhorias e inconsistências.

À Petrobras, principalmente na figura do gerente Wilson M. Grava, que por sua competência gerencial e na administração dos projetos me forneceu todo apoio e recursos necessários para a conclusão deste trabalho de tese.

A tantas outras pessoas que também me ajudaram e que agora guardo no coração.

A formulação de um problema é frequentemente mais essencial do que sua solução, que pode ser apenas uma questão de habilidade matemática ou experimental. (EINSTEIN, INFELD, 1938).

RESUMO

Em um cenário específico que demandava uma unidade de destilação compacta, a equipe do Centro de Pesquisas da Petrobras acordou termo de cooperação com o Departamento de Engenharia Química e o Departamento de Mecânica, ambos da UFSC, para este fim. O objeto do acordo era validar o conceito de uma unidade de destilação com filme descendente e intensificada por termossifão, duas tecnologias existentes nesses departamentos: a de projeto e construção de unidade de destilação diabática e a de termossifões e tubos de calor. Os objetivos deste trabalho são a construção de duas unidades, uma primeira em vidro e uma segunda em aço, o levantamento de dados experimentais, a realização de uma análise criteriosa destes resultados e a proposição de uma explicação fenomenológica para uma unidade que foge ao convencional. O presente trabalho detalha aspectos construtivos fundamentais para o entendimento do funcionamento da unidade, os resultados que validaram o conceito e levanta questões conceituais. O aquecimento por termossifão permite um controle natural do fornecimento de energia de forma a garantir um regime adequado à destilação, evitando o fornecimento excessivo de energia como geralmente ocorre nos evaporadores em filme descendente. Foi introduzida uma técnica para estabelecer perfil térmico no termossifão, com o emprego ou não de gases não condensáveis (GNC), criando regiões de aquecimento no lado do destilador. A operação sem GNC gera um perfil isotérmico, enquanto a operação com os gases gera um perfil variável e com o topo mais frio. O escoamento em filme forma naturalmente um escoamento ondulado e com oscilações. Deste modo cria regiões móveis, sendo umas mais propícias para o transporte de energia e outras para o superaquecimento da superfície sólida. A combinação desses fenômenos influencia o vapor ascendente possibilitando a ocorrência de condensação, ou seja, reciclo; e outras regiões propícias à formação de microebulição. As unidades foram construídas com o objetivo da validação do conceito, e não para o estudo fenomenológico.

Palavras chave: Destilação. Destilação por filme descendente. Processos de separação. Destilação não convencional. Termossifões. Gases não condensáveis. Ebulição na parede. Intensificação de processo. *Distillation. Falling film.* Process intensification.

ABSTRACT

As a result of a specific scenario that demanded a compact distillation unit, the Petrobras Research Center team agreed on a cooperation agreement with the Department of Chemical Engineering and the Department of Mechanics, both from UFSC, for this purpose. The object of the agreement was to validate the concept of a thermosiphon intensified descending film distillation unit, which combined two existing technologies in these departments: the design and construction of a diabatic distillation unit and the design and construction of thermosiphons and heat pipes. The objectives of this work are the construction of two units, the first in glass and the second in steel, the collection of experimental data, the realization of a careful analysis of these results and the proposition of a phenomenological explanation for a unit that differs from the conventional. The present work details fundamental constructive aspects for the understanding of the functioning of the unit, the results that validated the concept and raises conceptual questions. Thermosiphon heating allows natural control of the energy supply in order to guarantee an adequate regime for distillation, avoiding the excessive supply of energy, as usually occurs in the descending film evaporators. In addition, a technique was implemented to establish a thermal profile in the thermosiphon in order to create different heating regions on the side of the distiller, with or without the use of non-condensable gases (CNG). The operation without non-condensable gases generates a uniform temperature profile, while the operation with the gases generates a gradient temperature profile with the cooler top. The film flow naturally forms a waves flow with oscillations. In this way, it creates mobile regions, some of which are more favorable to energy transport and others more favorable to overheat the solid surface. The combination of these phenomena influences the rising vapor, enabling the formation of condensation regions, that is, recycling; and other regions favorable to the formation of microbubbles, that is, micro-boiling. The units were built for the purpose of validating the concept, and not for phenomenological study. In this way, it is proposed to build bench scale units that enable the study and modeling of these phenomena in order to incorporate them in a model for this class of distillation units.

Keywords: Distillation. Falling Film Distillation, Separation processes. Unconventional distillation. Thermosiphons. Non-condensable gases.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esboço da Coluna de Destilação Proposta	22
Figura 2: Conceito de Vaporização, Evaporação e Ebulição.....	33
Figura 3: Panela a Vácuo em 1860	35
Figura 4: Primeira patente de filme descendente de Peebles e Manning.....	36
Figura 5: Modelo evaporador filme descendente, Adaptado de Aviles (2007)..	37
Figura 6: Equipamentos Alquimistas Precusores da Destilação	40
Figura 7: Curcubita, Alambique, Pescoço e Condensador	40
Figura 8: Intervalo entre dois pratos e o borbulhamento	44
Figura 9: Representação dos fluxos térmicos em relação aos pratos.....	45
Figura 10: Crescimento da bolha. No detalhe regiões macro, micro e nano	48
Figura 11: Microeletrônica depositada para mensurar crescimento da bolha	49
Figura 12: Comportamento de uma bolha isolada e temperatura da parede.....	51
Figura 13: Campo de temperatura da fase líquida em torno de uma bolha.	52
Figura 14: Perpendicularidade	53
Figura 15: Ebulição na superfície da terra e em microgravidade	54
Figura 16: Mecanismo de destaque da bolha.	55
Figura 17: Esquema de funcionamento de um termossifão bifásico.	57
Figura 18: Esquema de funcionamento de um termossifão em circuito.....	57
Figura 19: Modelo da câmara de Energia	59
Figura 20: Vista em corte e superior da unidade de destilação com termossifão	61
Figura 21: Projeto em SOLIDWORKS da unidade em aço	64
Figura 22: Representação da Integração dos Fenômenos	66
Figura 23: Esquemático do protótipo para destilação em filme descendente.....	68
Figura 24: Vista comparativa das bases das torres de destilação.....	71
Figura 25: Imagem da montagem da torre em vidro.....	72
Figura 26: Desenhos das entradas de vapor na câmara de energia em aço	72

Figura 27: Ilustração do projeto da bancada experimental de vidro	73
Figura 28: Desenho esquemático do evaporador com imagens da montagem ...	74
Figura 29: Tubulações de vapor do termossifão da unidade em aço	75
Figura 30: Sistema de Distribuição da Alimentação (SDA)	76
Figura 31: Esquema do SDA mostrando a redução da altura	77
Figura 32: Cone Ø 25 mm, usado na unidade em vidro (a), em aço (b).....	78
Figura 33: Visualização de 100 % de cobertura, cone altura de 20 mm.....	78
Figura 34: SDA instalado. em (a) detalhe do cone; em (b) vista completa	79
Figura 35: Desenho SOLIDWORKS: SDA instalado na unidade em aço	80
Figura 36: Escoamento, diferentes vazões de alimentação, tubo de destilação..	81
Figura 37: A onda.....	82
Figura 38: Vetores de velocidade na seção transversal do filme líquido	84
Figura 39: Nascendo sob ondas.....	85
Figura 40: Temperatura da câmara de energia versus tempo: partida e estabilização	87
Figura 41: Detalhe da instalação dos termopares na unidade em vidro e em aço	89
Figura 42: Diagrama da instrumentação para o experimento.	90
Figura 43: Histórico de temperatura para a câmara de energia (a) e para o canal de destilação (b) dos experimentos com 1,4 g de ar seco e a temperatura de circulação da água é de 70 °C, para quatro níveis de potência.	93
Figura 44: Histórico de temperatura da câmara de energia (a), e do canal destilação (b) para uma situação considerada de regime permanente, com potência de 450 W.....	94
Figura 45: Perfil de temperatura na câmara de energia e no canal de destilação para potência de 192 W.....	95
Figura 46: Esquema dos fluxos na unidade da destilação.....	97

Figura 47: Instrumentação da Torre de Destilação	99
Figura 48: Comparativo de unidade em vidro e unidade em aço	100
Figura 49: Fotografia e Desenho da Bancada identificando seus elementos....	102
Figura 50: Comparação do fluxo de calor entre a placa metálica plana e a placa ranhurada.....	103
Figura 51: Bolhas sobre a placa ranhurada	103
Figura 52: Determinando a Fração Mássica graficamente	106
Figura 53: Detalhe do Espaço Anelar	107
Figura 54: Acoplamento térmico entre a câmara de energia e o canal de destilação.....	108
Figura 55: Influência da Variação da Potência no Evaporador	109
Figura 56: Variação da Fração Volumétrica com o Tempo de Residência	111
Figura 57: Vazão de Etanol Recuperado com a Inserção de Vapor	113
Figura 58: Fração Mássica de Etanol Recuperado com a Inserção de Vapor...	114
Figura 59: Fração mássica de etanol, durante os testes com 2 potências aplicadas	116
Figura 60: Vazão de destilado e de etanol, durante os testes com 2 potências aplicadas.....	117
Figura 61: Concentração mássica de etanol, para a potências de 700 e 1.250W	119
Figura 62: Vazão de destilado e de etanol para cada potência de 700 e 1.250W.	119
Figura 63: Condição de operação da coluna para potência de 2.200W	120
Figura 64: Resultados de composição para aplicação de 2.200W no evaporador e temperatura de alimentação reduzida (73 °C).....	121
Figura 65: Vazão de destilado para cada potência de 700 e 1.250W	122
Figura 66: Composição mássica de etanol no topo para cada potência de 700 e 1.250W	122

Figura 67: Vazão de etanol para cada potência de 700 e 1.250W	123
Figura 68: Comparação das frações mássicas de etanol - a potência de 1.250 W	125
Figura 69: Comparação das frações mássicas de etanol obtidas no protótipo de vidro e aço para potência de 700 W	126
Figura 70: Perfil de temperatura medido na câmara de energia	129
Figura 71: Rugosidade do aço empregado no duto de destilação	130
Figura 72: Perfil da Câmara de Energia e Regiões da Destilação	134
Figura 73: Pequeno Enriquecimento	135
Figura 74: Alto Enriquecimento.....	135
Figura 75: Conjunto de Perfis Experimentais	137
Figura 76: Comparação Entre Perfil e Resultado Operacional	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados de projeto de coluna de destilação convencional em escala piloto.	69
Tabela 2: Dados geométricos dos tubos utilizados no aparato.	70
Tabela 3: Regimes dos escoamentos ensaiados	82
Tabela 4: Posição dos termopares instalados para o experimento	89
Tabela 5: Volume dos Tanques	96
Tabela 6: Instrumentação das unidades em vidro e em aço	98
Tabela 7: Concentração Molar da Alimentação	105
Tabela 8: Equilíbrio Líquido Vapor para Álcool-Água a 1 atm	105
Tabela 9: Concentração mássica na fase vapor para o ponto de bolha	105
Tabela 10: Propriedades do etanol e água, a 25°C e 1atm	106
Tabela 11: Propriedades do etanol e água (temperatura de bolha da mistura e 1atm)	107
Tabela 12: Variação do Tempo de Residência com a Vazão	111
Tabela 13: Condição de Operação para Teste de Inserção de Vapor	112
Tabela 14: Condições operacionais e resultados com 700 e 1.250 W no evaporador e a câmara operando sem GNC	116
Tabela 15: Condições operacionais dos testes realizados e resultados com a câmara operando com GNC quando aplicado 700 e 1.250W no evaporador	118
Tabela 16: Comparação dos testes com perfil e isotérmico para potência de 700W	123
Tabela 17: Comparação dos testes com perfil e isotérmico para potência de 1.250W	123
Tabela 18: Condições de operação dos protótipos de vidro e aço - potência de 1.250W	124

Tabela 19: Condições de operação dos protótipos de vidro e aço para potência de 700W.	125
Tabela 20: Comparação das frações mássicas de etanol dos protótipos de vidro e aço.	126
Tabela 21: Comparação das vazões de destilado dos protótipos de vidro e aço.	126
Tabela 22: Resultados Experimentais Ordenados pela Potência e Pelo Rendimento	137

SIMBOLOGIA

c	Concentração molar	[mol/m ³]
c_v	Capacidade calorífica	[J/mol, °C]
D	Diâmetro do tubo	[m]
D_{\max}	Diâmetro máximo da molha	[mm]
g	Aceleração da gravidade	[m/s ²]
\dot{m}	Vazão mássica de vapor na entrada da câmara	[kg/s]
N_o	Número de moles do gás não condensável	[mol]
P	Pressão	[Pa]
p_v	Pressão de vapor	[Pa]
\dot{q}	Potência do evaporador	[W]
\mathfrak{R}	Constante universal dos gases	[Pa.m ³ /mol/K]
T	Temperatura	[°C]
T_{ev}	Temperatura do vapor no evaporador de termossifão	[°C]
T_{sat}	Temperatura de saturação	[K]
u	Velocidade de escoamento	[m/s]
V_o	Volume do reservatório de gases não condensáveis	[m ³]
x_A	Concentração do componente A na fase líquida	[-]
y_A	Concentração do componente A na fase vapor	[-]
y	Coordenada vertical	[m]
z	Coordenada horizontal	[m]

Letras Gregas

ν	Viscosidade cinemática	[m ² /s]
ρ	Densidade mássica	[kg/m ³]
Γ	Vazão mássica por unidade de perímetro do tubo	
μ	Viscosidade dinâmica	[kg/ms]

SUMÁRIO

	AGRADECIMENTOS	6
	RESUMO	8
	ABSTRACT	9
1	INTRODUÇÃO	20
1.1	TECNOLOGIA TEM HISTÓRIA	20
1.2	MATURIDADE TECNOLÓGICA	23
1.3	OBJETIVOS	24
1.3.1	<i>Objetivos Específicos</i>	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	A EVAPORAÇÃO E A EBULIÇÃO	26
2.2	EVAPORADORES	33
2.3	HISTÓRIA DA DESTILAÇÃO: O ALAMBIQUE	38
2.3.1	<i>Tempo de Contato e Interface</i>	42
2.4	COLUNA DIABÁTICA	45
2.5	HISTÓRIA DE UMA BOLHA.....	46
2.6	A GRAVIDADE E A EBULIÇÃO.....	52
2.6.1	<i>O Efeito Marangoni e a Ebulição</i>	54
2.7	TERMOSSIFÃO	56
2.8	A PATENTE.....	60
2.9	O ESCOAMENTO VERTICAL.....	62
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	64
3.1	INTRODUÇÃO: PROTÓTIPOS EM VIDRO E EM AÇO.....	65
3.2	DEFINIÇÕES INICIAIS DO PROTÓTIPO.....	68
3.2.1	<i>Dimensionamento do protótipo</i>	69
3.3	PROJETO DO TERMOSSIFÃO EM CIRCUITO	72
3.3.1	<i>Termossifão da unidade em aço</i>	74
3.4	PROJETO DO CONE ALIMENTADOR.....	75
3.4.1	<i>Dimensionamento do diâmetro do SDA</i>	76
3.4.2	<i>Dimensionamento da altura do SDA</i>	77
3.5	DETERMINAÇÃO FAIXA OPERACIONAL DE VAZÃO.....	80

3.5.1	<i>Possível Influência do Movimento Ondulatório</i>	82
3.6	EXPERIMENTOS COM O TERMOSSIFÃO EM CIRCUITO	86
3.7	ACOPLAMENTO DA CÂMARA DE ENERGIA COM A DESTILAÇÃO	87
3.7.1	<i>Análise do Acoplamento Térmico do Termossifão e da Destilação</i>	91
3.7.2	<i>Análise Térmica do Termossifão</i>	94
3.8	PROJETO DO PROTÓTIPO DE DESTILAÇÃO EM FILME DESCENDENTE	96
3.9	INSTRUMENTAÇÃO	97
3.10	A BANCADA PARA ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PAREDE NA EBULIÇÃO	100
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	104
4.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	104
4.1.1	<i>Ponto de Bolha</i>	104
4.1.2	<i>Propriedades segundo o HYSYS</i>	106
4.1.3	<i>Perfis de Temperatura para um Filme de Água Pura</i>	107
4.1.4	<i>Resultado Promissor da Destilação nos Protótipos</i>	109
4.1.5	<i>Experimento com o Tempo de Residência</i>	110
4.1.6	<i>Experimento com Inserção de Vapor - Boilup</i>	112
4.2	RESULTADOS INICIAIS DOS PROTÓTIPOS.....	114
4.3	RESULTADOS COM A CÂMARA OPERANDO SEM GNC (PERFIL ISOTÉRMICO)	115
4.4	RESULTADOS COM A CÂMARA OPERANDO COM GNC (PERFIL NÃO ISOTÉRMICO).....	117
4.5	VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO.....	120
4.6	COMPARAÇÃO ENTRE CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA CÂMARA	121
4.6.1	<i>Comparação entre as Unidades de Vidro e Aço</i>	124
4.7	REGIÕES DO PERFIL DE TEMPERATURA NA COLUNA DE DESTILAÇÃO	128
4.8	REUNINDO TODAS AS INFORMAÇÕES APRESENTADAS.....	131
4.9	MODELO DA REGIÃO DE MICROEBULIÇÃO E DA DE ENRIQUECIMENTO	132
4.10	INTERPRETAÇÃO EXPERIMENTAL	136
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	140
5.1	RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	141
	REFERÊNCIAS	142

1 INTRODUÇÃO

Historicamente a indústria do petróleo inicia como uma indústria de destilação: a refinaria de petróleo, que inicialmente produzia querosene para iluminação, na substituição de óleo de baleia. Quase um século depois, no Brasil, a Petrobras também se desenvolve como uma indústria de refino, para abastecer o mercado nacional de derivados, e só recentemente alcançou a chamada “autossuficiência” em petróleo produzido em território nacional.

A indústria do refino é considerada uma indústria conservadora em termos de inovação tecnológica em decorrência principalmente da tradição da técnica (normas, padrões, procedimentos de cálculo, etc.), do alto custo das modificações, do baixo retorno, e dos grandes riscos envolvidos em termos de segurança. O segmento organizacional do refino nasceu, dentro da Petrobras, influenciado por estes paradigmas. Esta influência podia ser observada até 2014 na estrutura do Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) pela ausência de um laboratório de pesquisa em destilação. A atividade tecnológica associada à destilação ocorria no setor de Engenharia Básica, consequência da compreensão da alta maturidade tecnológica desta operação unitária. Posteriormente a 2014 toda pesquisa em destilação cessou e a Petrobras vem seguindo uma política para diminuir o refino em sua estrutura industrial. Recentemente um novo grupo foi criado, retomando a atividade a partir de 2018.

1.1 TECNOLOGIA TEM HISTÓRIA

No início deste século na estrutura organizacional do CENPES, a Gerência de Tecnologia de Avaliação de Petróleo (TAP), era a responsável pela caracterização e avaliação dos petróleos processados pela Petrobras ou outros de interesse da companhia. Um dos métodos empregados para a caracterização dos petróleos é a destilação em batelada, por meio de um método analítico denominado de “determinação da curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV)”. Este método tradicional (ASTM D3892 e ASTM D5236) foi desenvolvido e padronizado para petróleos leves. Antes do advento da descoberta das reservas do pré-sal, as ocorrências de óleos pesados nos reservatórios descobertos no Brasil tinham importância econômica suficiente para justificar a extensão da curva PEV para a faixa de destilação dos óleos pesados. No entanto, mesmo na destilação a vácuo o óleo pesado “cozinha” no refeedor. Assim, a extensão da curva PEV se deu pela incorporação da técnica

da destilação molecular (BATISTELLA, 1999) por meio de trabalhos com a Unicamp, bem como de outros trabalhos de modelagem da destilação e da curva PEV (ZUÑIGA et al, 2007). Em decorrência destes trabalhos, o embrião de pesquisa em tecnologia de destilação, entre os anos de 2000 a 2016, residiu no grupo de caracterização e avaliação de petróleo (TAP).

Dada a demanda esperada de destilações PEV, o mesmo grupo, em 2001, por meio de um termo de cooperação feito com a Escola de Química da UFRJ, iniciou um projeto de nacionalização da unidade de destilação em batelada segundo as especificações dos métodos ASTM citados, que resultou em quatro depósitos de patente: (SANTOS; FOLLY; SOUZA; 2009,) e (SANTOS; THOMÉ, 2012) .

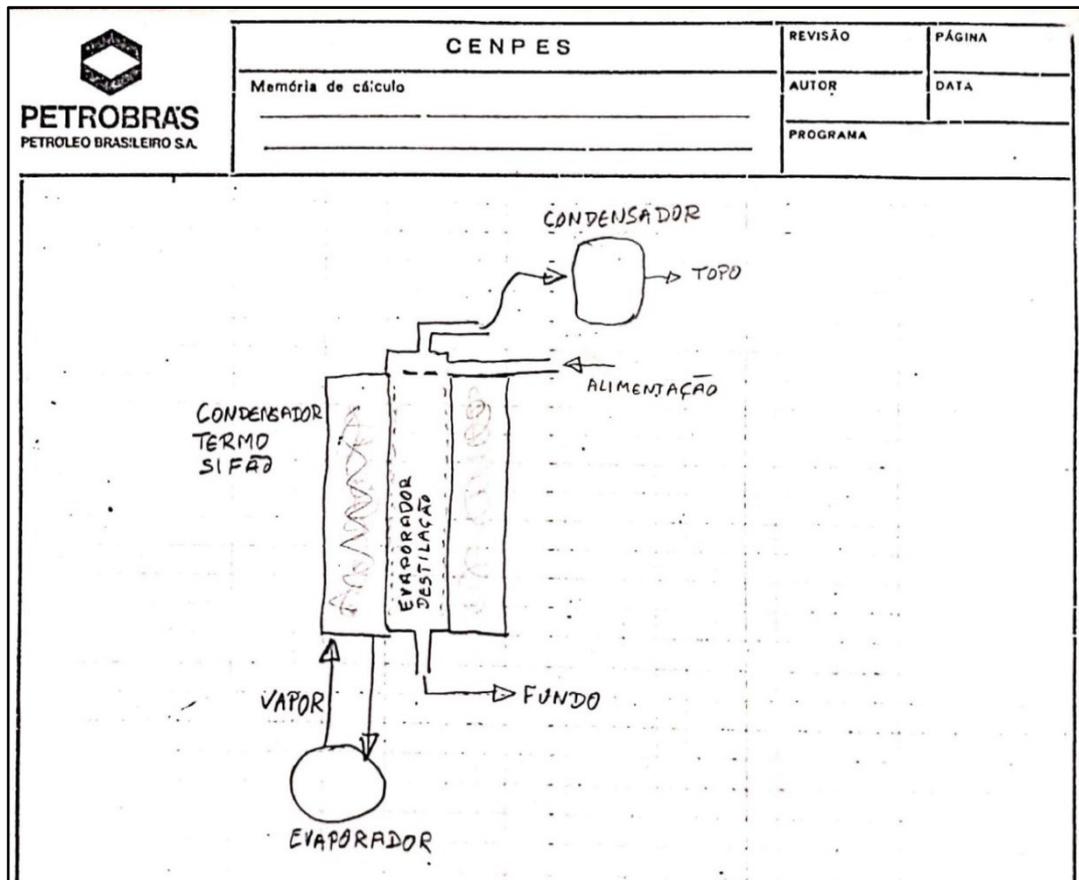
Os trabalhos de destilação molecular para extensão da curva PEV e de nacionalização desta unidade levantaram várias questões e desafios, tais como a necessidade de um equipamento de destilação molecular com maior produtividade, da diminuição do tempo de aquecimento do petróleo no refeedor, da ineficiência térmica da destilação e o dos isolamentos térmicos em unidades expostas ao tempo, dentre outros.

A motivação econômica surgiu com a possibilidade de empregar uma unidade de destilação compacta para aplicar na produção de óleos pesados com o uso da injeção de solventes no poço produtor. A Petrobras adota a injeção de vapor nos poços produtores como metodologia para melhorar o escoamento destes petróleos. Outros países, como a Venezuela, adotam a metodologia da injeção de solventes, mas esta metodologia é interessante quando existe uma unidade de refino próxima ao campo produtor, de forma a recuperar o solvente por destilação. Os principais campos produtores de óleo pesado no Brasil estão situados na região do Espírito Santo, ou seja, longe do apoio de uma refinaria.

Como primeira abordagem foi realizada uma busca internacional de uma tecnologia compacta de destilação que pudesse ser aplicada. Esta busca levou a identificação da tecnologia LINAS: (SAIFUTDINOV; PARKHOMENKO, 1998), (SAIFUTDINOV et al., 1999), (SAIFUTDINOV et al., 2003), (SAIFUTDINOV et al., 2005) , (SAIFUTDINOV et al., 2008). A tecnologia Linas é um sistema de destilação em filme. Consiste de módulos, usualmente dois, sendo que um deles opera como evaporador (*stripper*) e outro opera como retificador. Cada módulo é formado por um tubulão que contém vários tubos menores. Pelo tubulão circula um fluido bifásico com a intenção de estabelecer um perfil de aquecimento nos tubos internos. Pelos tubos internos, junto à parede, escoam o líquido a ser destilado, e pelo centro o vapor destilado.

No entanto a negociação com a equipe da Linas não evoluiu. Isto levou à consideração do desenvolvimento de uma solução local. Como alternativa foi esboçada uma proposta de uma unidade de destilação formada por dois termosifões aninhados, de tal forma que o evaporador de um está contido dentro do condensador do outro, conforme representado na Figura 1. Nesta proposta, dentro dos conceitos de eficiência energética, a unidade não seria equipada com um circuito de refluxo externo do produto de topo, que é apontado como uma das grandes fontes de desperdício de energia nas colunas convencionais.

Figura 1: Esboço da Coluna de Destilação Proposta



Fonte: Esboço do Autor.

Duas tecnologias existentes na UFSC se mostravam promissoras para o desenvolvimento deste novo equipamento: a tecnologia de tubos de calor e de termosifões desenvolvida no Labtucal, e a tecnologia de destilação diabática desenvolvida no Laboratório de Controle de Processos (MARANGONI, 2005). Este conceito inicial e sua evolução levou a

negociação de um trabalho conjunto entre os departamentos citados. Deste modo foi aberto o termo de cooperação: “Desenvolvimento de tecnologia de destilação por tubo de calor, aplicável ao melhoramento de petróleo extrapesado, em ambiente de produção offshore”, projeto cujo acrônimo é DESTUBCAL, assinado em 26/05/2008.

1.2 MATURIDADE TECNOLÓGICA

A metodologia para o desenvolvimento de tecnologia é uma questão em aberto na medida da continuada incorporação de ineditismos. É usual a referência à necessidade, como o propulsor do desenvolvimento tecnológico. Esta situação é conhecida como o paradigma do “problema em busca de uma solução”. Menos referenciado, nas mídias, é a situação oposta, a da “ideia em busca de um problema” real. No processo de desenvolvimento de tecnologias complexas estes conceitos encontram-se misturados.

Para lidar com este tipo de situação, um critério de avaliação da maturidade de uma tecnologia foi desenvolvido pela NASA e está sendo adotado pela Petrobras. Conforme Mankins (1995), o nível de prontidão tecnológica (*The Technology Readiness Levels - TRL*) constitui uma métrica para a avaliação da maturidade de uma determinada tecnologia, permitindo, de forma consistente, a comparação de níveis de TRL entre diferentes tipos de tecnologias. Para o caso de uma tecnologia complexa em desenvolvimento, esta maturidade é determinada pela sua parte mais imatura. Um detalhe de baixo nível de TRL pode retardar um projeto por anos, e uma ideia, às vezes trazida de outra área do conhecimento, pode permitir um inesperado salto de qualidade. O desenvolvimento de uma unidade protótipo, que teria TRL= 5, pode ter TRL inferior, em função da existência de fenômenos não completamente compreendidos.

O estudo dos dados coletados nas unidades protótipo levantam dúvidas quanto à existência fenômenos não considerados no início do projeto das unidades. Este fato, se confirmado, situa a maturidade tecnológica entre os níveis de TRL 3 (Comprovação do Conceito) e TRL 4 (Demonstração da Tecnologia em Escala de Bancada), quando o esperado era já ter alcançado o estágio 5.

1.3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo a avaliação da exequibilidade de uma unidade de destilação tubular em filme descendente intensificada por um termossifão. Como objetivo complementar avaliar questões fenomenológicas relacionadas ao funcionamento da unidade.

Esta unidade apresenta as seguintes características:

- Canal de destilação aninhado no condensador de um termossifão (que opera com e sem gases não condensáveis),
- Sem refluxo externo,
- Sem refeedor,
- Operando de forma diabática e contínua,
- Operando na pressão atmosférica.

O primeiro desafio consiste em construir uma unidade em vidro e outra em aço que operem de forma contínua, controlada e repetitiva. Dada a dificuldade de acrescentar sistemas de medição dentro do canal de destilação, várias informações de interesse tiveram que ser obtidas da literatura e de experimentos realizados em paralelo.

1.3.1 Objetivos Específicos

- 1- Construção de uma unidade em vidro para levantamento de dados construtivos e primeira validação da proposta;
- 2- Construção de uma unidade em aço para a validação da proposta em condições mais severas e coleta de dados;
- 3- Interpretação dos resultados comparativamente com outra unidade convencional;
- 4- Construção de uma bancada para avaliar a ebulição em filme descendente;
- 5- Avaliação dos fenômenos passíveis de ocorrência na unidade;

Para facilidade de compreensão, o presente documento é dividido em capítulos. No Capítulo 2, é feita uma revisão da literatura com foco em aspectos históricos dos conceitos e das tecnologias e sua relação com este trabalho. No Capítulo 3 Material e Métodos são descritos os detalhes construtivos das duas unidades. Os resultados alcançados são apresentados no Capítulo 4, juntamente com a avaliação da fenomenologia. O Capítulo 5 corresponde às conclusões e propostas para a continuidade do trabalho. Finalmente no Capítulo 6 são apresentadas as referências bibliográficas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma revisão do estado da arte em relação aos processos não convencionais de destilação pode ser encontrada em trabalhos anteriores como: Teleken (2013) e Parisotto (2013).

Neste trabalho a revisão bibliográfica faz um recorte da literatura no que se refere aos fenômenos identificados em relação ao comportamento da unidade protótipo e seus resultados: os conceitos de evaporação, de ebulição e os equipamentos evaporadores; os fenômenos que ocorrem na interface entre a parede sólida aquecida e o filme líquido; a destilação diabática e os termosifões.

O termo destilação (item 2.3) é empregado neste texto como um processo de separação de componentes de uma mistura homogênea, mesmo que ocorram outras transformações físico-químicas com a mistura, devido à mudança de concentração da fase líquida, como ocorre na destilação de alguns petróleos.

Existem processos em filme que podem ser classificados como evaporativos, tais como certos processos de concentração, pois operam abaixo da temperatura de ebulição da fase líquida. A destilação em filme, por seu turno, é um processo baseado na ebulição da fase líquida e na condensação da fase vapor. Deste modo, o fenômeno da formação de bolhas é de fundamental importância para a destilação.

A revisão bibliográfica está organizada em itens, onde em cada item é também comentada a sua relação com a unidade proposta.

No item 2.1 os conceitos de evaporação e de ebulição são revistos, de forma a aplainar o seu entendimento nesta monografia.

No item 2.2 a história da tecnologia dos evaporadores é revisitada, buscando estabelecer o entendimento de quais tipos de equipamentos são referidos como evaporadores nesta monografia e construir a diferença entre destiladores em filme descendente e evaporadores em filme descendente.

No item 2.3 é elaborado um resumo da história da destilação, uma vez que toda história é escolha, toda História tem história. Revisitar a história da rota desta tecnologia pode inspirar e permitir um novo olhar sobre conceitos relativos ao fenômeno em si, e entender outros que, mesmo arraigados, decorrem apenas das escolhas do passado, num

presente de intensas transformações desta tecnologia. No item 2.3.1 questões anteriores à fluidodinâmica computacional são comentadas, de forma a questionar certos paradigmas.

O item 2.4 resume a operação diabática de uma coluna, questão fundamental no conceito da destilação inserida em um termossifão.

No item 2.5 alguns artigos fundamentais sobre a dinâmica da formação da bolha em uma superfície horizontal são comentados, de modo a subsidiar a possibilidade da ebulição na parede do tubo de destilação.

No item 2.6 são trazidos para reflexão alguns efeitos que são mais bem observados na ebulição em condição de microgravidade, e que acabam sendo não considerados em gravidade normal, e que podem ter influência na destilação em fluido descendente.

O item 2.7 resume de forma didática um termossifão, item fundamental para o projeto da unidade de destilação em filme descendente, diabática, com aquecimento distribuído dentro do condensador de um termossifão.

O item 2.8 comenta o pedido de patente feito a partir do conceito da unidade de destilação intensificada por termossifão.

O item 2.9 introduz o número de Kapitza.

2.1 A EVAPORAÇÃO E A EBULIÇÃO

Existem diferenças nos significados de termos técnicos entre áreas de conhecimento e no emprego de termos tão antigos como evaporação e ebulição, sendo algumas vezes fonte de ambiguidades. Essa discussão se faz necessária para precisar o significado destes termos como empregados no corpo desta tese.

Se a tecnologia tem história, a sua terminologia também. Tanto o termo evaporação como o termo ebulição têm significados anteriores à ciência moderna e, de forma vulgar, são estabelecidos desde a infância, muitas vezes da observação do preparo de alimentos.

O conhecimento sobre evaporação, condensação e sublimação se perde na origem da história das civilizações, na fronteira entre a pré-história e os primeiros registros escritos, sendo tanto os registros arqueológicos como os primeiros registros escritos inconclusivos. A evaporação sempre intrigou e fascinou ao longo da história da humanidade. A observação humana a respeito dos fenômenos da natureza desperta sua atenção para o fato da água armazenada em um pote desaparecer espontaneamente. Comunidades com tradições pré-históricas e diversas outras comunidades, ainda atribuem este desaparecimento a entidades

sobrenaturais (inclusive em alguns grupos na sociedade moderna). Fenômeno tão simples, mas que envolve uma substância pura como a água, que ainda hoje é tema de pesquisas, dado todos os comportamentos ditos anômalos que apresenta (CHAPLIN, 1999). Em uma listagem feita por Chaplin (2017) relaciona 74 destas propriedades ditas anômalas.

A questão da suposição da pré-existência de um entendimento sobre evaporação e ebulição leva alguns livros textos, como os comentados em sequência, a adotarem uma abordagem intuitiva, no estilo: “existe evaporação e ebulição, logo, prossigamos”.

Um bom exemplo desta abordagem é o livro Transferência de Calor – Básico e Prático (BÖCKH; WETZEL, 2012), que não conceitua evaporação nem ebulição, indo direto para a prática, e explica que a evaporação ocorre quando um líquido é aquecido até a temperatura de saturação e a transferência de calor é continuada. Quando uma pequena taxa de calor é transferida para um líquido estático saturado, o vapor é liberado de sua superfície, sua taxa de fluxo de massa é determinada pela taxa de calor. O autor descreve, então, o fenômeno da ebulição pelo paradigma da ebulição em panela (*pool boiling*). Deste modo, durante o processo de transferência de calor para um líquido estático em um vaso com uma superfície sólida aquecida ocorre a formação de bolhas de vapor nos chamados sítios de nucleação. O momento do aparecimento das primeiras bolhas de vapor é referido em inglês como *Onset of Nucleate Boiling* (ONB). O número de locais de nucleação aumenta com o aumento da taxa de calor. As bolhas crescem de poços microscópicos na superfície aquecida, tecnicamente rugosa. O calor é primeiro transferido para a camada limite do líquido e daí para a bolha. A pressão no interior da bolha é maior que a do líquido, devido à tensão superficial.

Tratando da transferência de calor entre um filme líquido subresfriado escoando por sobre uma placa plana aquecida, Böckh e Wetzel (2012), comenta que no fluido subresfriado podem ser geradas bolhas de vapor junto à parede e que estas são condensadas no líquido. No entanto, as bolhas de vapor influenciam os coeficientes de transferência de calor do líquido subresfriado. Com o aumento da temperatura do líquido, a ebulição nucleada tem início e, dependendo das velocidades, um fluxo em duas fases se desenvolve dentro do escoamento, ou seja, um processo de transferência de calor por convecção.

Outra definição de evaporação e de ebulição pode ser encontrada no dicionário Oxford de Engenharia Química (SCHASCHKE, 2014), de onde se depreende que a evaporação é um fenômeno de superfície e a ebulição é um fenômeno volumétrico, ou seja, que ocorre em todo o corpo do líquido:

- a) Evaporação é a mudança de estado de um líquido para o estado de vapor a uma temperatura abaixo do ponto de ebulição do líquido (remetendo a outro verbete, o de ponto de ebulição). Ocorre na superfície do líquido em função da distribuição da energia cinética das moléculas, quando esta é suficiente para permitir ultrapassar a superfície como vapor. Por consequência a energia cinética média das moléculas no líquido é reduzida o que acarreta uma redução na temperatura, resultando em resfriamento evaporativo.
- b) Ebulição: é o processo volumétrico que ocorre na massa líquida quando a pressão de vapor desse líquido é igual à pressão acima dele. Existem vários tipos de ebulição, incluindo a convecção natural a partir de uma superfície de aquecimento, a ebulição nucleada, a ebulição parcial em película e a ebulição em película.

Baehr e Stephan (2011), tratando da aplicação da teoria da camada limite introduzem a evaporação usando o exemplo do resfriamento evaporativo de uma parede adiabática umedecida por um filme de água em contato com o ar não saturado. A evaporação é deste modo apresentada como um fenômeno de controle difusivo, dado que o fluxo mássico evaporativo através da interface, do filme de água para o ar, depende da difusão do vapor no ar, decorrente da diferença de concentração de água junto à interface e a concentração de água no ar seco. No equilíbrio, a temperatura do filme d'água é chamada de temperatura de bulbo úmido.

Os mesmos autores (BAEHR; STEPHAN, 2011) tratam de forma mais detalhada a ebulição e destacam que embora a transferência de calor por convecção possa ser descrita por grandezas físicas como viscosidade, densidade, condutividade térmica, coeficientes de expansão térmica e por quantidades geométricas, em processos de ebulição, variáveis adicionalmente importantes são aquelas ligadas à mudança de fase: a entalpia de vaporização, o ponto de ebulição, a densidade do vapor e a tensão interfacial. Além destas, a microestrutura e o material da superfície de aquecimento também desempenham um papel importante. Outra complexidade decorre dos diferentes tipos de transferência de calor envolvidos. Comentam que, devido à multiplicidade de variáveis, é mais difícil encontrar equações para o cálculo dos coeficientes de transferência de calor e que uma teoria explícita ainda está muito distante, dado esta complexidade dos fenômenos físicos e da quantidade insuficiente de pesquisas.

O fenômeno da ebulição é descrito tomando por base o modelo clássico do aquecimento em vaso (*pool boiling*) e o do aquecimento de um fluxo em um duto:

1. Aquecimento em vaso, ebulição em convecção natural:

- 1.1. Ebulição estagnada, que é uma etapa evaporativa convectiva, sendo o líquido subresfriado;
- 1.2. Ebulição nucleada, que é uma etapa com a produção de bolhas de vapor, sendo o líquido superaquecido;
2. Ebulição em escoamento ou convecção forçada em fluxo tubular:
 - 2.1. Escoamento com formação de bolhas (ebulição);
 - 2.2. Escoamento pistonado, quando formam grandes bolhas no centro do tubo;
 - 2.3. Escoamento anular, quando o vapor forma um canal interno ao tubo;
 - 2.4. Escoamento disperso, quando o líquido passa a ser arrastado no formato de gotículas (aerossol);

Tomando por base a ebulição em vaso (BAEHR; STEPHAN, 2011) interpretam o diagrama conhecido como “curva de Nukiyama” (NUKIYAMA, 1934) que representa os diferentes regimes da ebulição em vaso (ou piscina) e apresentam algumas correlações. Comenta um aspecto da passagem da convecção natural para a ebulição nucleada, visto que, na primeira, o líquido encontra-se subresfriado e apenas a camada adjacente à parede de aquecimento está superaquecida. No entanto, para que ocorra a ebulição é necessário que o movimento convectivo eleve a temperatura do líquido. Ocorre que bolhas começam a se formar lentamente caracterizando uma região de ebulição subresfriada. Se algumas dessas bolhas alcançam a superfície, a energia que transportam não aquece o líquido. Quando a temperatura média se aproxima da temperatura de saturação a formação de bolhas é suprimida. Isto é resultado transitório de um aumento na transferência de calor que ocorre quando o calor removido pelo fluxo bifásico (líquido e bolhas) é igual àquele fornecido pela parede. A ebulição saturada começa quando o calor fornecido pela parede é maior que o calor removido pelo fluxo bifásico sem formação adicional de bolhas, que redundam no aquecimento do corpo líquido.

No livro Transferência de Calor, uma abordagem prática, (CENGEL, 2002) emprega o termo evaporação como se referindo a um fenômeno universalmente aceito, citando na redação de exemplos e de problemas propostos. Aborda a ebulição conforme a termodinâmica, quando a temperatura de um líquido em uma determinada pressão é elevada à temperatura de saturação nessa mesma pressão, ocorre a ebulição. Esta é considerada uma forma de transferência de calor por convecção, pois envolve movimento. A ebulição difere de outras formas de convecção na medida em que depende do calor latente de ebulição do fluido e da tensão superficial na interface líquido/vapor, além das propriedades do fluido em cada fase.

Cengel emprega uma frase que confunde, ao expressar que: “*Boiling is a liquid-to-vapor phase change process just like evaporation, but there are significant differences between the two*”. Segue o autor explicando que evaporação ocorre na interface entre o líquido e o vapor quando a pressão de vapor é menor que a pressão de saturação do líquido a uma determinada temperatura. A ebulição, por outro lado, ocorre na interface entre o sólido e o líquido quando um líquido é colocado em contato com uma superfície mantida a uma temperatura suficientemente acima da temperatura de saturação do líquido (superaquecida).

Prossegue Cengel, referindo-se à bolha nos processos de ebulição que, na prática, não ocorrem em condições de equilíbrio. Normalmente, as bolhas não estão em equilíbrio termodinâmico com o líquido circundante, ou seja, a temperatura e a pressão do vapor em uma bolha são geralmente diferentes das do líquido. A diferença de pressão entre o líquido e o vapor é equilibrada pela tensão superficial na interface. Quando o líquido está a uma temperatura mais baixa do que a bolha, o calor será transferido da bolha para o líquido, fazendo com que parte do vapor dentro da bolha se condense e a bolha colapse eventualmente. Quando o líquido está a uma temperatura mais alta do que a bolha, o calor será transferido do líquido para a bolha, fazendo com que a bolha cresça e suba até o topo sob a influência da flutuabilidade (*buoyancy*).

Este autor prossegue descrevendo a ebulição em vaso e interpretando a curva de ebulição de Nukiyama.

O mesmo autor trata dos regimes de ebulição em fluxo, comentando que quanto maior a velocidade, maior o fluxo de calor em regime de ebulição nucleada e o fluxo de calor crítico. Compara o autor que em experimentos com água, em ebulição em piscina, são obtidos valores críticos de fluxo de calor da ordem de $1,3 \text{ MW/m}^2$ a 1 atm de pressão, enquanto em experimentos de ebulição em escoamento externo, quando, aumentando a velocidade do fluido, podem ser obtidos valores de fluxo de calor da ordem de até 35 MW/m^2 .

O livro Fundamentos de Transferência de Calor e Massa (BERGMAN et al., 2011) também trata o fenômeno da evaporação como algo sabido, ou um tema particular que não precisa ser caracterizado. A ebulição também é abordada a partir do modelo em vaso e da curva de Nukiyama. Seguem alguns destaques.

O modo de transferência de calor por convecção é composto por dois mecanismos:

1. Um transporte de energia carregada pelo movimento do volume do fluido, movimento macroscópico, também chamado de advectivo, quando em qualquer

instante, um grande número de moléculas se move coletivamente ou como agregados.

2. Um transporte de energia carregada pelo movimento molecular aleatório ou difusão. Este movimento ocorre também dentro dos agregados moleculares, no movimento do volume do fluido.

A contribuição devido ao movimento molecular aleatório (difusão) domina perto da superfície sólida onde a velocidade do fluido é baixa.

Considerando a formação de camada limite na transferência de calor com escoamento (convecção forçada), Bergman et al. (2011) conceituam:

1. Camada limite de velocidade (tensão de cisalhamento - fricção de superfície);
2. Camada limite térmica (transferência de calor da convecção);
3. Camada limite de concentração (transferência de massa). A diferença de concentração na camada cria uma velocidade (fluxo de massa) perpendicular à superfície;

O escoamento turbulento induz, como sabido, grandes gradientes de velocidade na camada limite. A mistura turbulenta promove grandes gradientes de temperatura e concentração de espécies adjacentes à superfície sólida, assim como um aumento correspondente nos coeficientes de transferência de calor e massa através da região de transição da camada limite para o escoamento pleno. Como a turbulência induz a mistura, o que, por sua vez, reduz a importância da condução e da difusão na determinação das espessuras das camadas térmicas e de espécies, as diferenças nas espessuras das camadas de velocidade, térmicas e de espécies tendem a ser muito menores no fluxo turbulento.

Como em diversos livros Bergman et al. (2011) dedica um capítulo a ebulição e a condensação, criando a falsa percepção de que são fenômenos inversos, como:

Neste capítulo, nos concentramos nos processos de convecção associados à mudança na fase de um fluido. Em particular, consideramos processos que podem ocorrer em uma interface entre o sólido e o líquido ou entre o sólido e o vapor, ou seja, ebulição e condensação. Para estes casos, os efeitos do calor latente associados à mudança de fase são significativos. A mudança do líquido para o estado de vapor devido à ebulição é sustentada pela transferência de calor da superfície sólida; inversamente, a condensação de um vapor no estado líquido resulta na transferência de calor para a superfície sólida.

Os mesmos autores, ao referir-se aos modos de ebulição (referenciados acima), situam que, “quando a evaporação ocorre na interface sólido/líquido é chamada de ebulição”. Seria melhor empregar no lugar de evaporação o termo vaporização (que engloba os dois tipos de mudança de fase: evaporação e ebulição).

Em condições de CNTP, a Vaporização é definida classicamente como: Evaporação, Ebulição e Calefação:

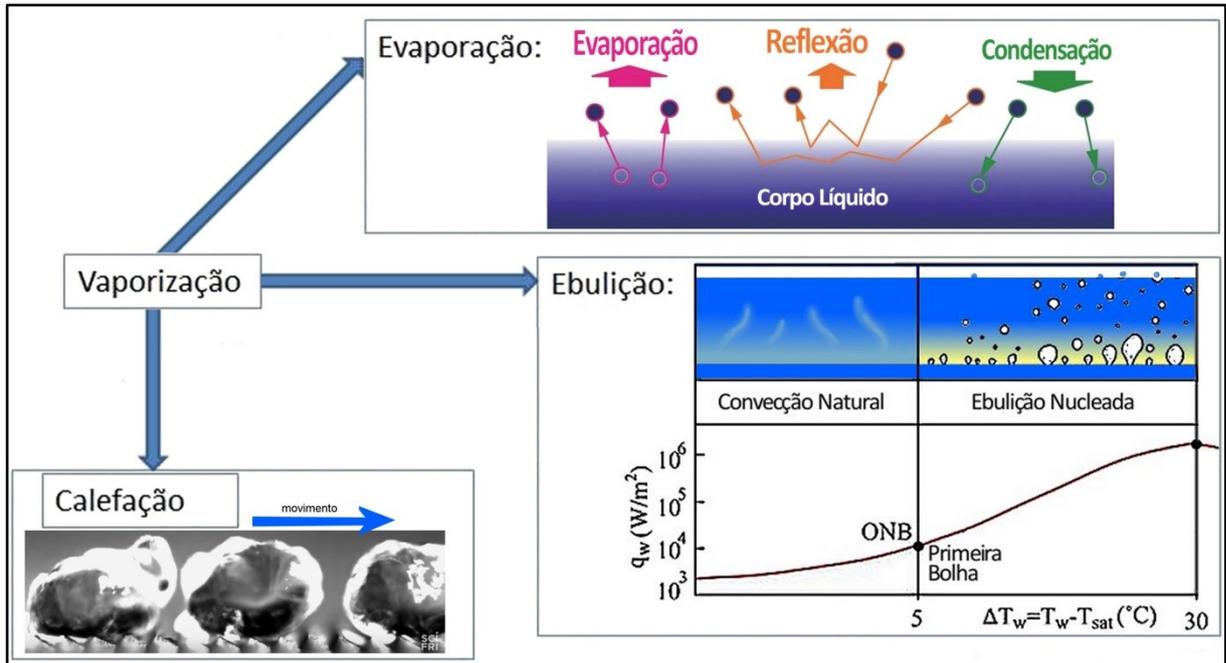
Evaporação: ocorre na interface entre um líquido e a fase gás. O quadro da Figura 2 representa algumas das trajetórias das moléculas. Fenômeno predominantemente de cinética molecular de transferência de espécies químicas da fase líquida para a fase gás, pela ruptura das forças intermoleculares na interface, limitado pela concentração máxima destas espécies na fase gás (pressão parcial de vapor).

Ebulição: ocorre na interface entre uma parede sólida aquecida acima da temperatura de ebulição e o líquido circundante, conforme representado no quadro da Figura 2. Inicia com a formação de bolhas junto à parede sólida pela quebra das forças intermoleculares. Com o aquecimento as bolhas podem ocorrer no volume líquido. Fenômeno convectivo com a migração das bolhas até a interface líquido/vapor. A figura mostra a passagem da convecção para a ebulição até o ponto crítico.

Calefação: nome popular para o Efeito de Leidenfrost corresponde a vaporização que ocorre quando um líquido entra em contato com uma superfície que se encontra a uma temperatura muito maior que a temperatura de ebulição do líquido. O detalhe na Figura 2 representa bolhas caminhando por sobre seu vapor em uma superfície ranhurada e aquecida na temperatura de calefação.

Os termos Vaporização, Evaporação e Ebulição serão empregados ao longo do texto com esses significados.

Figura 2: Conceito de Vaporização, Evaporação e Ebulição



Fonte: Esboço Desenvolvido pelo Autor.

2.2 EVAPORADORES

A unidade de destilação protótipo descrita nesta tese guarda semelhança com evaporadores, e efetivamente pode operar como um. Deste modo é importante considerar as características dos evaporadores e como surgiram, pois muitos equipamentos modernos, baseados no conceito de intensificação de processos, tornam difícil identificar essas características.

Evaporadores são equipamentos cujo principal objetivo é a vaporização de parte de um líquido, mesmo que este esteja presente em uma mistura, como por exemplo, como um solvente de uma solução de soluto não volátil.

Tecnologia tem história, e os principais marcos da evolução temporal da tecnologia dos evaporadores foi compilada segundo diversas fontes, tais como: Chen (1992), Addison (1981), Solberg (2004), Evans (2011), bem como de outros artigos de *internet* (VILAR, 2013).

O mais simples evaporador era e ainda é uma panela comum, sem tampa, chamada no Brasil de tacho, e aquecida com fogo direto, água quente ou vapor. Provavelmente o primeiro uso em escala industrial (na época), foi na produção de açúcar. No século XVII, os engenhos possuíam de 4 a 6 tachos grandes, e de 3 a 4 tachos menores. O caldo era fervido em grandes

tachos, e deixado para esfriar nos tachos menores antes de prosseguir para a próxima etapa. Tais tachos eram importados, vinham da Metrópole portuguesa, pois não existiam forjas capazes de produzir tais equipamentos na colônia. Nas colônias inglesas esse arranjo de tachos era conhecido com "*jamaica train*". O custo em vidas de escravos para a produção de tonelada de açúcar era muito elevado.

Em 1813, E. C. Howard inventou uma panela a vácuo que permitia o ajuste da temperatura e por meio de uma bomba a vácuo a operação a pressão reduzida, evitando a caramelização e a queima do açúcar. Howard (1813) explica a relação entre pressão e ponto de ebulição na patente que lhe foi concedida. Este processo de evaporação aprimorou a qualidade dos produtos e foi rapidamente adotada nas colônias inglesas e na Europa. Foi um importante aprimoramento no caminho da industrialização de produtos concentrados e em seguida de laticínios duráveis.

In 1843, N. Rillieux inventou um sistema de evaporação em múltiplo efeito (múltiplos estágios), quando estudava na École Centrale in Paris. "Lembrando a miséria do refino de açúcar de panela aberta na plantação de seu pai, ele queria aplicar seus conhecimentos de termodinâmica ao refinamento de açúcar". Em New Orleans construiu e patenteou um evaporador de triplo efeito (RILLIEUX, 1843), estimulado pelo trabalho anterior de Howard. O primeiro estágio emprega vapor de uma fonte externa, para evaporar o caldo. O aparelho usa o calor de vaporização do vapor gerado no primeiro estágio, para aquecer a solução de açúcar mais concentrada no segundo evaporador. O segundo evaporador opera a pressão reduzida e, portanto, o ponto de ebulição da solução de açúcar é menor, e assim por diante. Todos os efeitos de Rillieux tinham apenas calandras horizontais.

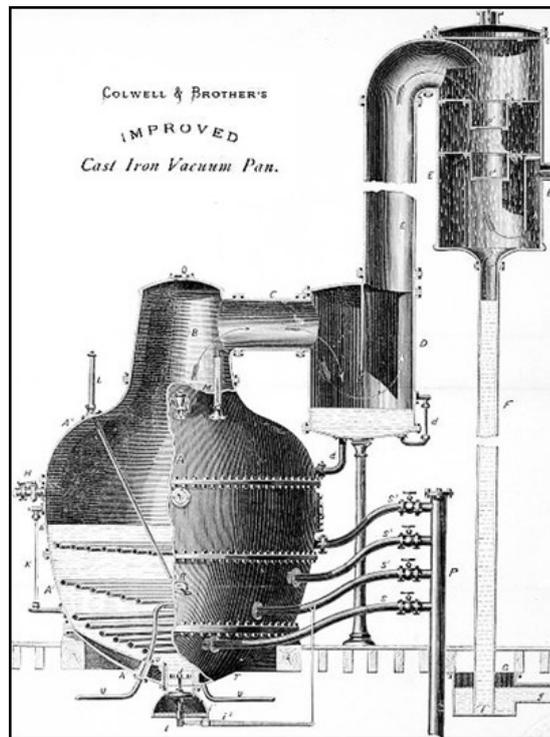
Neste período ocorreram diversos pequenos aperfeiçoamentos na França. Em 1850, o francês Jean Francois Cail, foi a primeira pessoa a patentear um evaporador com tubos verticais (patente francesa de número 5563, não acessada).

Em 1852, Jules Robert, um francês que era diretor da fábrica de açúcar Seelowitz, na Áustria, construiu um aparelho de acordo com o sistema de Rillieux. No entanto modificou o projeto com a relocação dos tubos da posição horizontal para vertical. Esta contribuição foi significativa para o que hoje é conhecido como "Evaporador Robert" de tubos curtos, que possui um conjunto de tubos verticais arranjados dentro de um largo tubo central de circulação.

Em 1854, Gail Borden (New York) foi a primeira pessoa a vender leite condensado em lata e em escala industrial. Ele usou uma panela a vácuo dotada de uma serpentina de aquecimento para ampliar a superfície de troca térmica. Em 1856 foi-lhe concedida patente. Mais tarde acrescentou leite evaporado a sua linha de produtos.

Em 1860 a Empresa Colwell & Brothers fabricava nos Estados Unidos uma panela a vácuo em ferro fundido, (Figura 3) para a evaporação de leite.

Figura 3: Panela a Vácuo em 1860



Fonte: Ted (2016).

A produção de leite condensado e evaporado na Europa teve origem na transferência de tecnologia de Borden, segundo a história da Nestlé, em 1865.

Em 1890 John Baptist Meyenberg, um imigrante suíço nos Estados Unidos, deu início também a produção de leite evaporado.

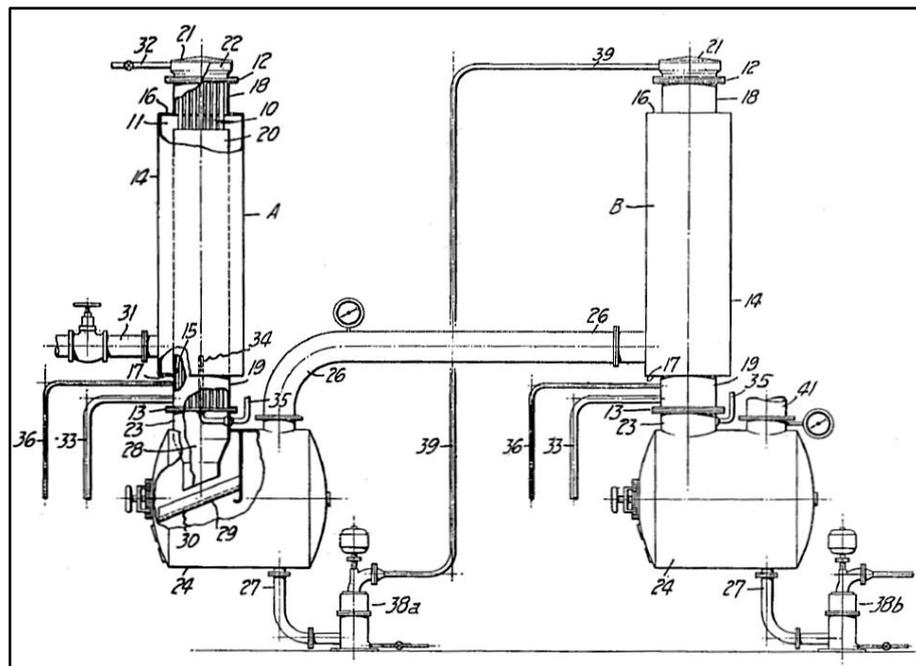
Em 1901, J. F. Kestner inventa o que passou a ser chamado de "evaporador de filme ascendente" (*climbing film evaporator*), que foi equipado com tubo de aquecimento mais longo (cerca de 7 metros de altura e 50 mm de diâmetro) e com a câmara de separação do líquido do vapor arranjada ao longo da calandra. Esse tipo de evaporador foi desenvolvido a

partir do evaporador de Robert, porém seu coeficiente de transferência de calor era maior e podia ser operado com menos reciclos.

O evaporador por efeitos de filme ascendente apresentava uma elevação do ponto de ebulição devido à pressão hidrostática. O advento do evaporador por efeitos de filme descendente teve uma vantagem significativa, por não apresentar este comportamento, permitindo um maior número de efeitos em um arranjo (trem) ou um aumento da pressão do vapor produzido, para um mesmo número de efeitos.

Em 1935 Peebles e Manning obtiveram a primeira patente de equipamento com o conceito de filme descendente (*falling film*), que superava as limitações do equipamento de filme ascendente (Figura 4).

Figura 4: Primeira patente de filme descendente de Peebles e Manning



Fonte: Peebles e Manning (1935).

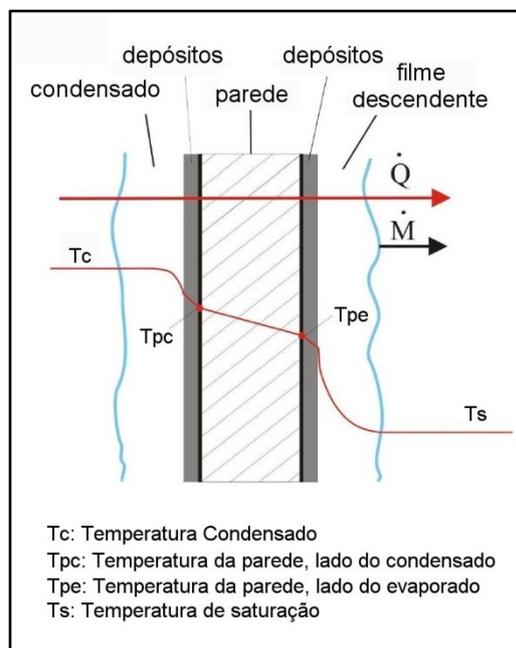
Uma relação dos principais tipos de evaporadores em uso pode ser encontrada em Glover (2004).

A história destes equipamentos mostra que os evaporadores surgiram com o objetivo da maior produção de vapor por fluxo de calor, garantida a qualidade do produto, uma vez que todos esses equipamentos tendem a formar depósitos, em maior ou menor quantidade, quer seja no tacho, quer seja na calandra. Deste modo, ocorra ou não ebulição, a medida de

eficiência está na quantidade de vapor produzido na interface líquido vapor, normalmente num vaso coletor.

Assim, para um tubo de um evaporador de fluxo descendente, o modelo de transferência de calor e de massa para dentro da fase vapor pode ser representado como na Figura 5, adaptada de Aviles (2007). Na modelagem do evaporador de filme descendente importa determinar o coeficiente global de transferência de calor, que incorpora a influência da ebulição, caso esteja presente no regime de operação, apenas como melhoria da transferência de calor.

Figura 5: Modelo evaporador filme descendente, Adaptado de Aviles (2007)



Fonte: Aviles (2007).

Qual a diferença entre uma unidade Evaporadora e uma unidade de Destilação?

Num Evaporador o calor é fornecido na condição operacional que propicie a produção do máximo de evaporado, sendo o limite do aquecimento a “ebulição em filme”. Um Evaporador lida com substâncias de ponto de ebulição muito diferentes ou não voláteis na temperatura de operação.

A Destilação busca separar substâncias com pontos de ebulição próximos, e para tanto exige uma operação de aquecimento mais criteriosa. Sendo mais sensível às condições operacionais.

A modelagem matemática de evaporadores usa um artifício: a ebulição é englobada no cálculo do coeficiente global de transferência térmica (como se fosse uma corrente de convecção).

2.3 HISTÓRIA DA DESTILAÇÃO: O ALAMBIQUE

A unidade protótipo estudada nesta tese pode operar como uma unidade de destilação. No entanto, estruturalmente não se assemelha às unidades tradicionalmente estudadas, e este fato exige certo cuidado com as analogias com as unidades de prato e com a possibilidade da teoria desenvolvida para os equipamentos de destilação contínua a partir do fim do século XIX ser aplicada como um paradigma, um padrão obrigatório.

A história da tecnologia em alguns casos antecede o conhecimento científico. A descrição da evolução dos equipamentos faz referência a tradições antigas, sem preocupação com os usos e as teorias de seus desenvolvedores, conforme tão bem discorre Pérez-Pariente (2007). Estes usos e teorias fazem parte da evolução da cultura, do pensamento mágico para o pensamento científico, da alquimia para a química. Evolução que nem sempre percebemos que ainda está continuando, e ainda nos envolve.

O desenvolvimento de qualquer tecnologia segue caminhos rastreáveis para o passado, permitindo observar e avaliar as escolhas feitas, em função dos recursos, da tecnologia de materiais e das ferramentas disponíveis, além do conhecimento preexistente a ela, das decisões tomadas para superar limitações e das simplificações bem-sucedidas no modelamento matemático.

Registros antigos, como papiros ou textos chineses fazem referência a processos como infusão, extração, evaporação seguida de condensação, em dispositivos primitivos cujos arranjos e processos se assemelham à destilação. Um modo para identificar se o processo descrito corresponde ao da destilação é procurando dentre os produtos mencionados no texto arcaico se algum destes compostos só pode ser obtido modernamente por destilação. Exemplo desta técnica na literatura ocorre sobre a primeira referência à produção de “água da vida” ou álcool, como em Wilson (2006).

Não existem evidências do emprego de destilação nem nos textos que relatam a produção de drogas manipuladas no Egito antigo, nem em registros arqueológicos dos povos da antiga Mesopotâmia: Babilônios, Assírios ou Sumérios. Aristóteles (350 A.C) relata o uso da evaporação e da condensação. O primeiro relato refere-se à obtenção de água potável a

partir da água salobra aquecida, por marinheiros, com o uso de uma esponja, para a “coleta de vapores ou espíritos”; outro refere-se a extração de essência de madeiras.

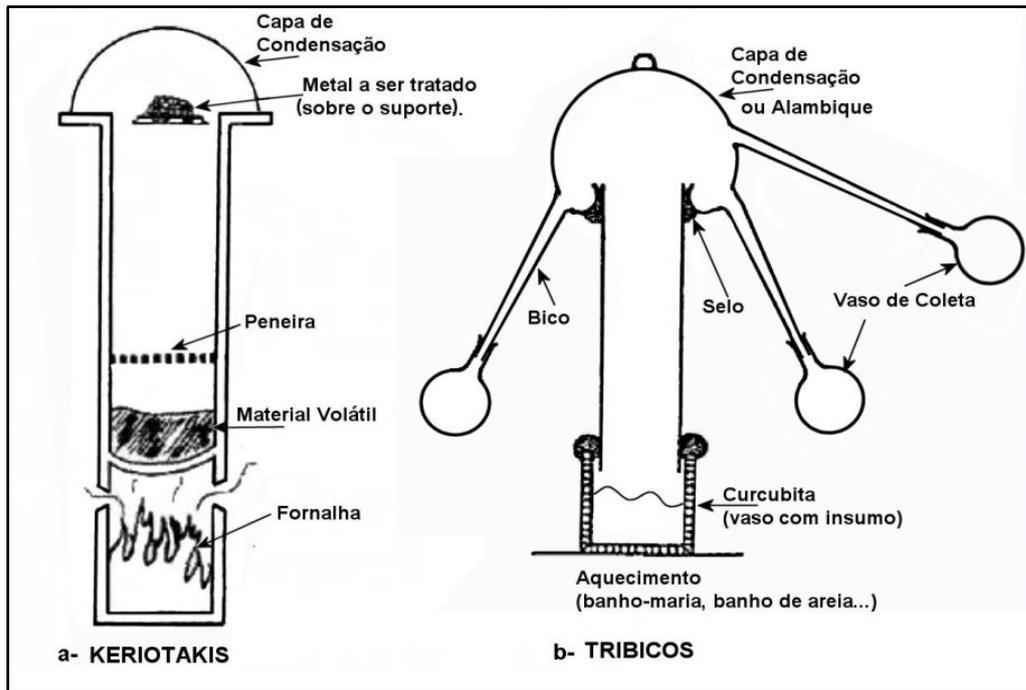
As evidências apontam para a origem da destilação em batelada para algumas práticas muito antigas de purificação de metais, dentre eles o zinco e mercúrio. Milênios mais tarde, ressurge na produção medieval de aromas, essências e bebidas alcoólicas (CRADDOCK, 2009).

No segundo século DC, papiros dos alquimistas registram a descrição de equipamento e operação passíveis de ser assumidos como de um destilador em batelada. A invenção dessa técnica e dos instrumentos envolvidos é atribuída à alquimista Maria Judia, que teria vivido no início da era cristã. No entanto o termo destilação seria empregado só muito tempo depois para identificar exclusivamente esse processo específico. No início da idade moderna, o termo destilar abrangia todos os processos em que se observava gotejamento, incluindo, portanto, infusões e mesmo filtrações. Os aparatos destilatórios atribuídos a Maria Judia (ALIC, 1981) seriam, naquela época, por exemplo, empregados na obtenção de “águas sulfurosas”, as quais eram utilizadas na busca da transformação de metais em ouro (BELTRAN, 1996). Alguns destes dispositivos também devem ser considerados como sistema de destilação em batelada reativo.

Os alquimistas alexandrinos dispunham de diversos equipamentos de laboratório, dentre os quais se destaca uma unidade chamada “Kerotakis” (Figura 6a), que era uma espécie de destilação (evaporação) reativa. O equipamento que mais se assemelha à destilação ficou registrado na literatura citada como “Dibicos” e “Tribicos” (Figura 6b).

Era composto de três partes: um balão ou *cucúrbita* (carregado com o material a ser destilado); uma capa ou ambix, com o formato de um pote invertido, dotado de uma gola interna e um longo tubo descendente ou pescoço, que era posicionado sobre a cucurbita; e um ou mais frascos de coleta do material destilado (bico). A refrigeração era promovida pelo ar ou pelo derrame manual de água. Este conjunto era posicionado em variados arranjos, dentro ou sobre uma fôrnalha, com aquecimento indireto: no vapor da combustão, em areia quente ou em um banho–maria.

Figura 6: Equipamentos Alquimistas Precusores da Destilação



Fonte: (ALIC, 1981), Editado pelo Autor.

O termo “alambique”, derivado do grego *ambix* e do árabe *al-inbīq*, atualmente é empregado para designar o conjunto destilador formado pelo balão, pela capa com pescoço, pelo sistema de refrigeração e o frasco de coleta (Figura 7). Quando o balão e o alambique estão integrados em uma única peça esta é chamada de retorta.

Figura 7: Curcubita, Alambique, Pescoço e Condensador



Fonte: Foto do Autor.

A destilação em batelada típica caracteriza-se pelo fato de toda a carga a ser destilada estar contida dentro do balão ou panela do refeedor, no início da operação de destilação, encerrando-se quando parcela de interesse da carga tiver sido removida (segundo critérios que dependem da operação e produtos) (MUJTABA, 2004).

A passagem do alambique para destilação contínua é a história recente da destilação de bebidas que iniciou no século XIX. Motivado pelas guerras napoleônicas, em 1813, Jean-Baptiste Cellier-Blumenthal patenteou na França a primeira coluna de destilação contínua (KOCKMANN, 2014), sendo esta referência para o começo de uma era de desenvolvimento de equipamentos de processamento por destilação contínua.

Uma simplificação necessária para a solução das equações na modelagem da coluna de destilação em pratos, a saber, a suposição do equilíbrio líquido/vapor na interface entre o líquido e o vapor em cada prato, assumiu características de paradigma¹, dado os bons resultados numéricos que propicia. Este modelo evoluiu para o conceito de prato teórico e, a partir daí, todo processo dito de destilação é analisado considerando o referido paradigma.

Novamente o conceito de destilação apresenta variações conforme o autor, onde a concisão leva a eliminação de conceitos supostamente sabidos. Seguem alguns exemplos das mais comuns definições:

- A destilação como o método de separação baseado no equilíbrio líquido-vapor, conforme Stichlmair (2010) tem por princípio básico promover um contato íntimo entre um líquido com um vapor, de modo que ocorra a transferência de massa entre as duas fases coexistentes. A força motriz para a transferência de massa interfacial é a atividade de cada sistema para atingir um estado de equilíbrio. Portanto, um bom conhecimento do equilíbrio líquido-vapor é de importância essencial para o projeto do processo de destilação.
- Diferença De Ponto De Ebulição, como por exemplo, em “a destilação é um processo físico de separação, baseado na diferença de pontos de ebulições entre os compostos numa mistura líquida” (ROPELATO, 2008);
- Volatilidade relativa: a destilação separa dois ou mais componentes líquidos em uma mistura usando o princípio de volatilidade relativa ou pontos de ebulição. Quanto maior a diferença na volatilidade relativa, maior a não linearidade e mais fácil separar a mistura usando a destilação. O processo envolve a produção de

¹ Paradigma é um conjunto de princípios cognitivos inconscientes e de pressupostos que definem o tipo de dados que somos capazes de perceber em primeiro lugar (WILBER, 1989).

vapor por fervura da mistura líquida em um alambique e a remoção do vapor do destilador por condensação. Devido às diferenças na volatilidade relativa ou dos pontos de ebulição, o vapor é rico em componentes leves e o líquido é rico em componentes pesados (MUJTABA, 2004).

Várias definições decorrem da descrição do equipamento ou do processo. Poucas fazem referência ao fato da destilação ser também um processo de transporte de energia, como em: “A destilação é uma separação restrita pelo equilíbrio, que utiliza energia calorífica como agente de separação. É aplicado quando dois ou mais líquidos relativamente voláteis, que vaporizam a diferentes temperaturas, precisam ser separados ou fracionados em correntes de produtos quase puras.” (NOBLE; TERRY, 2004).

Mesmo presente nos modelos que descrevem a destilação, a gravidade é raramente citada nas definições de destilação, a despeito de seu papel fundamental na separação das fases, como na definição de Seader et al. (2013) segundo a qual o processo de separação requer três condições:

1. A formação de uma segunda fase, para que tanto a fase líquida quanto a fase vapor estejam presentes e possam entrar em contato uma com a outra, enquanto fluem em contracorrente, dentro da coluna de separação (pratos ou empacotada).
2. Os componentes apresentem volatilidades diferentes de forma que eles particionem entre as duas fases em diferente proporção.
3. As duas fases possam ser separadas por gravidade ou outros meios mecânicos. A destilação difere da absorção e da extração na medida em que a segunda fase é criada por meios térmicos.

Uma proposta de definição de destilação que reunisse todas essas propriedades, seria: a destilação é um processo de separação por diferença de volatilidade, provocado pelo transporte de energia dentro de um campo de aceleração, por um fluxo de massa bifásico, em contracorrente, cuja pureza final é determinada pela configuração do equipamento utilizado.

2.3.1 Tempo de Contato e Interface

Equipamentos de separação em estágios são concebidos, intencionalmente ou não, de modo a organizar os fenômenos que ocorrem na separação, conseguindo assim o melhor desempenho. Assim, uma unidade de destilação contínua separa o refeedor da coluna, e a sequência de pratos compõe uma região propícia ao equilíbrio de fases. Mesmo assim, nem sempre o projeto consegue atingir as condições teóricas.

Henley e Seader (1981) listam em uma tabela um conjunto de equipamentos que realizam separação em condição de não equilíbrio e explicam que o grau máximo de separação, nestes casos, não pode ser predito pelas propriedades termodinâmicas das espécies. Em outra tabela listam outra série de equipamentos em que o contato entre as fases é implementado em estágios. Continuam os autores: “se um tempo suficiente de contato entre as fases é permitido às espécies químicas, elas se distribuem entre as fases segundo as considerações do equilíbrio termodinâmico”.

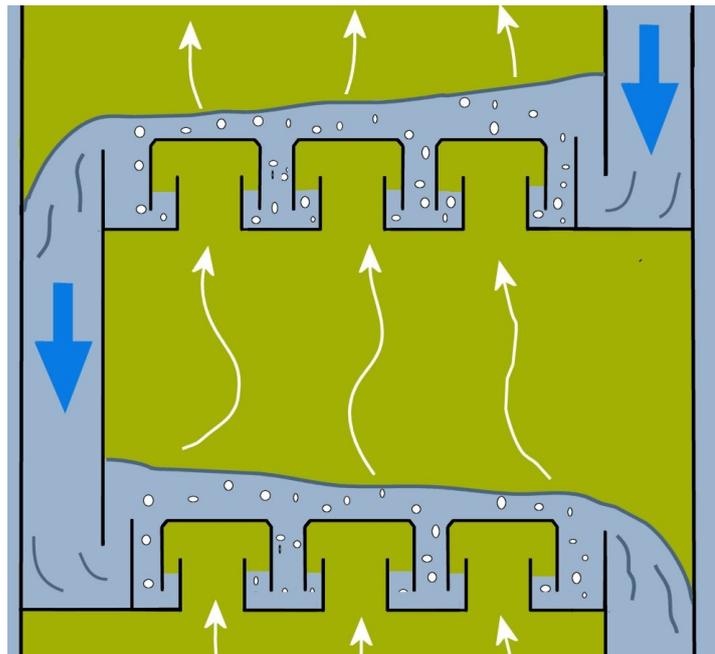
Cooke e Rue (1928) comentam que na destilação em batelada as condições variam continuamente e, deste modo, o equilíbrio é raramente alcançado, se alguma vez mantido, mesmo quando a taxa de destilação é extremamente baixa. De outra forma, na destilação continua as condições tendem a ser uniformes e o equilíbrio pode facilmente ser estabelecido e mantido. Como o equilíbrio é o resultado da movimentação de partículas do líquido e do vapor, sua existência depende das condições na interface entre o líquido e o vapor.

Esses autores comentam em seguida as interfaces numa coluna de destilação. Se o vapor está inteiramente sobre o líquido, como o vapor sobre a água em um refulvedor, a superfície da água é chamada de interface. No entanto se o vapor está borbulhando através de uma camada de líquido como nos pratos de uma coluna contínua, o equilíbrio pode existir apenas na superfície das bolhas, chamadas nesta situação de interface entre o líquido e o vapor. Comentam também que a identificação e importância das interfaces e das superfícies são muitas vezes esquecidas no projeto e operação de equipamentos de refinaria.

Na Figura 8 o intervalo entre dois pratos de uma coluna convencional é esboçado. O vapor que ascende do prato inferior está em equilíbrio com o líquido deste prato e, portanto não está em equilíbrio com líquido do prato superior. O vapor alcança o prato superior e borbulha no líquido desse prato. As bolhas inicialmente estão nas condições termodinâmicas do vapor que ascende e, portanto, não estão em equilíbrio com o líquido do prato superior. Enquanto a bolha transita na direção da interface atravessando o líquido do prato superior ela vai estabelecendo um equilíbrio líquido/vapor com as condições termodinâmicas desse prato. Quando ultrapassa a interface adentrando a fase de vapor superior está em equilíbrio com esse vapor. Esse é o fenômeno que ocorre nos pratos perfurados, com campânulas ou valvulados. No entanto, os métodos computacionais disponíveis ainda possuem limitações para calcular as bolhas de forma adequada. Por esse motivo adota-se um artifício: admite-se que a bolha se dissolva no líquido do prato, passando para este sua carga térmica e concentrações. Com esse

artifício transfere-se o cálculo da vaporização na condição de equilíbrio da bolha para a interface líquido/vapor do prato. Como o líquido nesta condição está saturado, a entalpia empregada é a de ebulição. Essa aproximação introduz desvios em relação às condições reais, introduzindo a necessidade de ajustes, como o fator empírico de Murphree, que relaciona a concentração do produto que passa pelo prato com a concentração em condição de equilíbrio.

Figura 8: Intervalo entre dois pratos e o borbulhamento



Fonte: Esboço do Autor.

As informações sobre a interface líquido/vapor são sumarizadas:

- Nos pratos d'uma coluna de destilação, o vapor atravessa o líquido como bolhas (e espuma na superfície);
- Conforme Cooke e Rue (1928), o equilíbrio líquido vapor ocorre nas bolhas que atravessam o prato;
- E em Henley e Seader (1981) o equilíbrio é alcançado pelo tempo de residência das bolhas dentro do prato;
- Os pratos definem sessões bem comportadas e para facilitar os cálculos adotou-se o artifício da dissolução das bolhas no volume do prato e, deste modo, transfere-se o cálculo do equilíbrio do entorno da bolha para a interface líquido/vapor.

2.4 COLUNA DIABÁTICA

A coluna de destilação é operada de forma diabática quando existe fornecimento/remoção de energia em pontos ao longo da coluna. Em colunas convencionais este fluxo de calor pode ser implementado para otimizar a operação da coluna e, por razões de controle. Este modo de operação diminui o consumo de energia global.

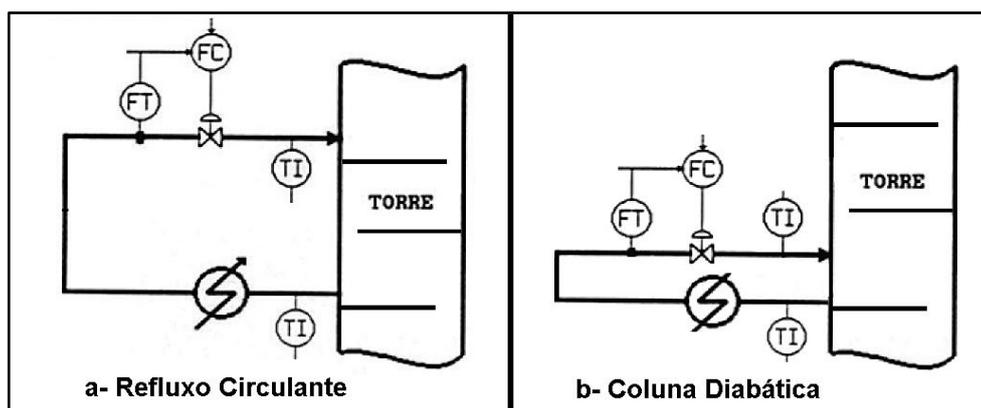
Conforme Marangoni (2005) duas propostas utilizam a ação distribuída ao longo da coluna: refluxos circulantes (*strippers*) e colunas de destilação diabáticas. Ambas utilizam o calor (cedido ou retirado) nos pratos, porém para fins diferentes. Baseando-se neste fato estudou a utilização de pontos intermediários para controle do processo de destilação.

Refluxos Circulantes (Figura 9 a) têm emprego muito difundido em refinarias, com a inserção de trocadores de calor para melhorar a eficiência da troca térmica entre as fases vapor e líquida, em correntes de reciclo, em pontos específicos da coluna.

Colunas Diabáticas (Figura 9 b) utilizam pontos de troca de calor em cada prato da coluna, ao invés de uma única fonte de calor (refervedor) e uma única retirada (condensador). Estes pontos adicionais permitem uma estratégia de controle que mantenha um perfil particular de temperatura ao longo da coluna.

A coluna totalmente diabática não possui refervedor nem condensador externo, sendo a energia fornecida e removida diretamente ao longo do interior da coluna.

Figura 9: Representação dos fluxos térmicos em relação aos pratos



Fonte: Marangoni (2005) e Esboço do Autor.

A coluna de destilação proposta ao operar dentro do condensador de um termosifão, recebe energia ao longo de todo o tubo de destilação, operando em condição diabática.

2.5 HISTÓRIA DE UMA BOLHA

As unidades de destilação convencionais possuem um refulvedor, onde a carga é colocada em condição de ebulição, de modo a produzir um vapor que contenha a energia necessária para a realização do processo. A unidade protótipo proposta não possui um refulvedor, sendo a energia necessária para o processo fornecida ao longo do tubo de destilação. Dada à natureza inovadora do processo é importante conhecer os fenômenos da ebulição e os envolvidos na formação de uma bolha, detalhe importante do processo.

A história de uma bolha em um vaso ainda está por ser contada a despeito de toda a literatura publicada. Além disto, cabe questionar se a grande diversidade de sistemas experimentais descritos nessa literatura refere-se ao mesmo fenômeno. Isto porque existem diferenças sutis nessa fenomenologia que só agora, com as novas possibilidades instrumentais, começam a ser percebidas. Destacam-se fenômenos em nano escala e fenômenos em alta velocidade.

A formação de bolhas, inicialmente servia apenas como indicador do regime de aquecimento, sendo: um regime sem formação de bolhas; um regime de ebulição, com formação de bolhas que não chegam à superfície; e um regime de ebulição com formação de bolhas que chegam à superfície. Na medida em que foi sendo reconhecida a contribuição da formação de bolhas para a convecção, o volume da bolha e a sua frequência de partida ganharam importância e foram estudados (BAEHR, 2011).

Com a evolução dos dispositivos de medida, como a incorporação de subsistemas de medida empregando técnicas de microeletrônica; de câmeras fotográficas de alta velocidade; de técnicas de interferometria laser; dentre outros, a quantidade de informação e o número de detalhes descritivos aumentaram, mas ainda permanecem comportamentos inexplicados (mistérios).

O conceito de microcamada² surge com Cooper e Loyd (1969). A partir de então os mecanismos do crescimento da bolha na ebulição em vaso passaram a ser descritos pelo modelo fenomenológico que congrega dois efeitos:

1. a bolha cresce pela evaporação do líquido superaquecido que a envolve;
2. a bolha cresce pela evaporação da micro/nanocamada que se estabelece por baixo da bolha.

² A bolha nasce dentro da camada limite térmica, enquanto a micro camada situa-se por debaixo da bolha.

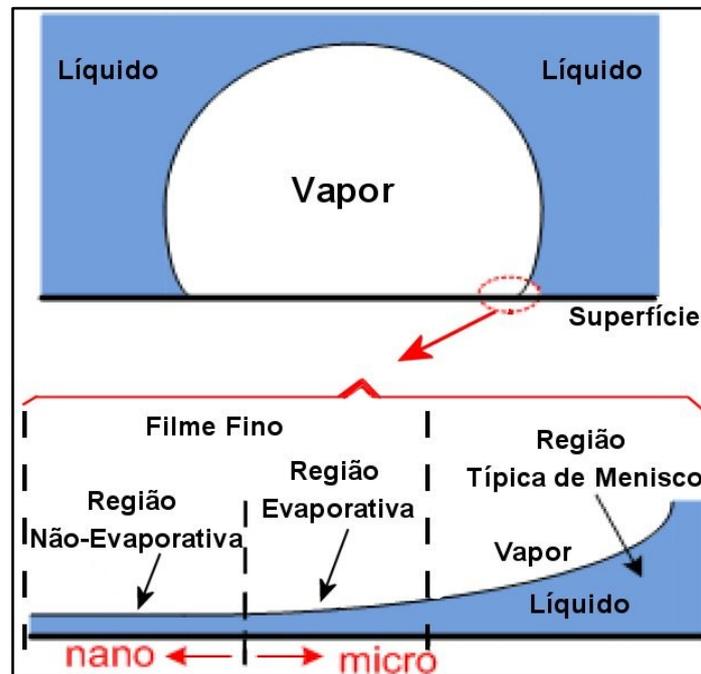
Citando Chung et al. (2011): “Por uma questão de controvérsias de fatos sobre os mecanismos de transporte básicos de coalescência da bolha e seus efeitos sobre os papéis aceitos: da microcamada e macrocamada; do reabastecimento de líquido e das propriedades da superfície aquecida, continuam a confundir a comunidade de pesquisa. A ebulição é também um processo extremamente complexo e capaz de confundir e levar a erros. Embora um grande número de pesquisadores tenha trabalhado em transferência de calor por ebulição durante o último meio século, infelizmente, por uma variedade de razões, muito menos esforços têm-se centrado sobre os fundamentos físicos do processo de ebulição”.

Em situações de equilíbrio entre evaporação e condensação na bolha, em líquido subresfriado, a bolha pode permanecer estacionária. Fora desta situação, o fenômeno de produção da bolha é transitório (da ordem de milissegundos) e as regiões propostas modificam rapidamente com a variação do formato da bolha até seu desprendimento. De forma resumida, o processo de crescimento da bolha é considerado como um fenômeno “multiescala”, onde a linha de contato entre as três fases pode ser dividida em regiões nas escalas: nano, micro e macro, como ilustrado na Figura 10, no detalhe, a saber:

- a) Região de filme fino não evaporativo (nanocamada), à esquerda da Figura 10, o líquido é adsorvido na superfície de aquecimento e forma uma camada não-evaporativa com as forças moleculares tendo influência predominante. No entanto, diversos outros autores definem essa região como uma região seca;
- b) Região de filme fino evaporativo (microcamada): nesta região ocorre a máxima evaporação e transferência de calor, sendo o líquido alimentado a partir do corpo líquido envolvente através da região de predomínio do menisco;
- c) Região típica de menisco³ (microcamada), à direita da Figura 10, a mecânica dos fluidos nesta região é governada pela equação da capilaridade;

³ Menisco: Superfície curva que se forma na extremidade superior de uma coluna de líquido contida em um tubo.

Figura 10: Crescimento da bolha, no detalhe regiões macro, micro e nano



Fonte: Representação segundo Chung et al. (2011)

Existem dois tipos de superfície de contato entre a fase líquida e a fase sólida: superfícies lisas, como vidro ou cerâmica esmaltada e superfícies rugosas como as superfícies metálicas ou as superfícies modificadas. Uma parte considerável dos experimentos para medição da microcamada, por razões experimentais, é realizada em superfícies lisas. Os resultados destes experimentos confirmam a fenomenologia descrita, mas não são transponíveis para superfícies rugosas.

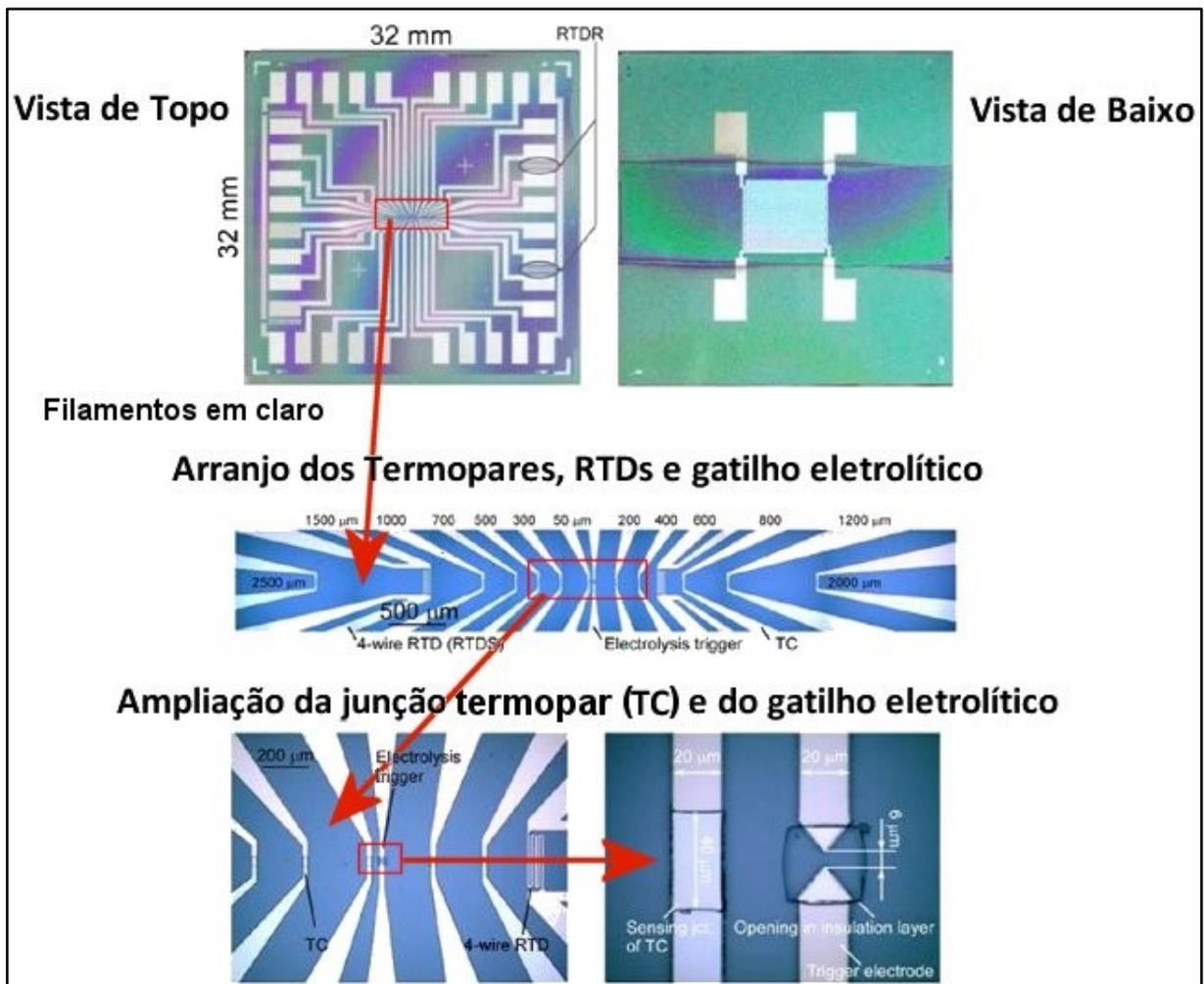
Numa superfície lisa a bolha nasce dentro da camada limite térmica, enquanto que em uma superfície rugosa a bolha nasce dentro de um poro da superfície sólida. Em alguns experimentos é realizado um ataque à superfície lisa, no local onde o nascimento da bolha será observado (UTACA; CHEN, 2017), de forma a emular um poro, no entanto outros artificios são empregados, como um gatilho eletrolítico conforme descrito em Yabuki e Nakabeppu (2017) empregando água destilada.

No artigo, Yabuki e Nakabeppu (2017) confirmam os fenômenos descritos e avaliam outro também pouco considerado: a variação de temperatura dentro da placa de aquecimento. Usualmente adota-se que a distribuição de calor na placa de aquecimento é isotérmica. No entanto, o fenômeno da formação da bolha é tão rápido (da ordem de milissegundos) e tão

demandante de energia que provoca um gradiente de temperatura dentro da placa, que provoca um fluxo de energia convergente para o ponto de formação da bolha.

O experimento foi realizado numa placa de silício com termopares depositados, de forma a permitir uma medição de temperatura entre $50\ \mu\text{m}$ e $2500\ \mu\text{m}$ a partir do centro da bolha conforme Figura 11.

Figura 11: Microeletrônica depositada para mensurar crescimento da bolha



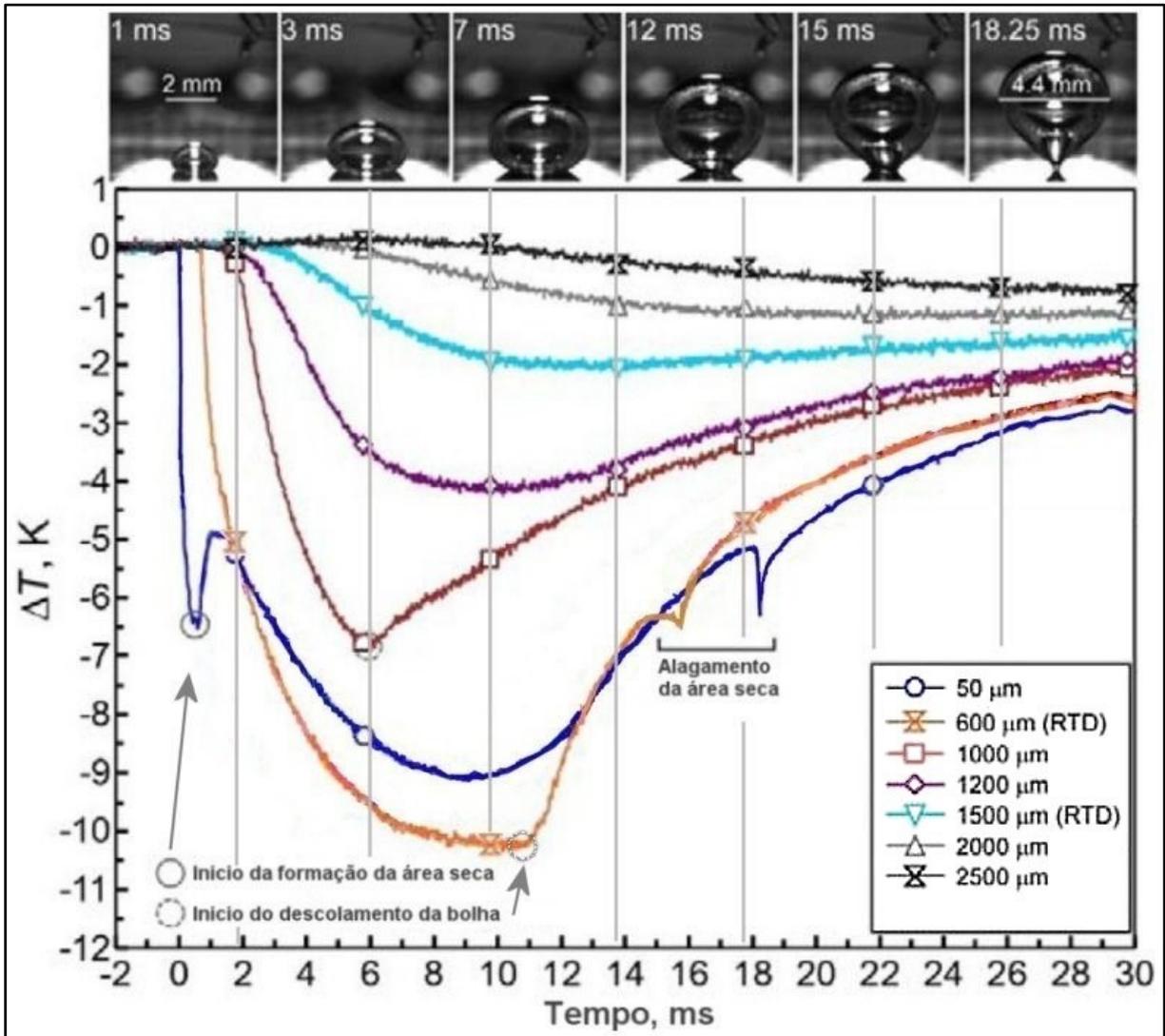
Fonte: Yabuki e Nakabeppu (2017)

Na Figura 12 as curvas obtidas pelo dispositivo ilustrado na Figura 11 representam medidas de temperatura contra o tempo dos termopares depositados na interface da base e o líquido da placa ($180\ \mu\text{m}$ de espessura e condutividade térmica de $116\ \text{W/m}^2\text{K}$ at $100\ ^\circ\text{C}$) sendo o aquecimento feito pela face oposta. Na mesma figura uma sequência de fotogramas do crescimento da bolha, capturadas para $\Delta T_{\text{sat}} = 10,8\ \text{K}$, com resolução dos termopares de

0,05 K. O diâmetro máximo da bolha D_{\max} foi de 4,4 mm. A evaporação, o ressecamento da microcamada e a inundação da área seca podem ser observados na temperatura medida, e os tempos desses fenômenos de transferência de calor são indicados na figura. Acompanhando a linha azul (50 μm) observa-se que após a nucleação da bolha, a temperatura perto do centro cai repentinamente e depois aumenta, originando um pico negativo. A queda repentina da temperatura corresponde à formação da microcamada e sua vigorosa evaporação, com um coeficiente de transferência de calor muito alto. O ponto mínimo na mesma curva mostra o início do ressecamento com um coeficiente de transferência de calor quase nulo. A área seca cresce por cerca de 7 ms, momento assinalado sobre a linha laranja (600 μm). Esta variação de temperatura prossegue do centro para o exterior (representado pelas outras curvas), o que indica o espalhamento na direção radial, a partir do centro, da microcamada e da área seca (nanocamada). O esperado seria que com a formação da área seca e a diminuição da condutividade térmica, a temperatura se elevasse, como no pico negativo assinalado como “início da formação da área seca”. Observa-se, no entanto, que a temperatura volta a diminuir dentro na região seca. Isto é devido à transferência de energia transitória, por condução de calor dentro da placa, da região interna da área seca para a área de evaporação externa da microcamada. Após o ponto de mínimo assinalado por um círculo tracejado na curva laranja, a bolha entra no processo de desprendimento. Aqui, a área de contato encolhe na medida em que a bolha se estende longitudinalmente e a área seca é inundada pelo líquido que flui do entorno para o pé de bolha. Pequenos picos negativos que viajam de fora para dentro, no processo de recuperação de temperatura, mostram uma recuperação momentânea da transferência de calor pela inundação. A 1000 μm (curva marrom), onde a microcamada foi formada e permaneceu molhada, a temperatura começa a aumentar após a passagem da linha de contato trifásico que recua para o centro, no processo de partida da bolha. Após a partida da bolha, a temperatura da placa recupera lentamente o nível anterior à nucleação, em cerca de 1 s. A convecção causada pela bolha ascendente não parece ter um efeito significativo na transferência de calor da parede.

O experimento não capta a influência da camada térmica limite sobre a dinâmica descrita, deixando transparecer que todo fenômeno é determinado pela transferência de energia entre a placa e a bolha. Isso só é possível de ser avaliado por interferometria laser.

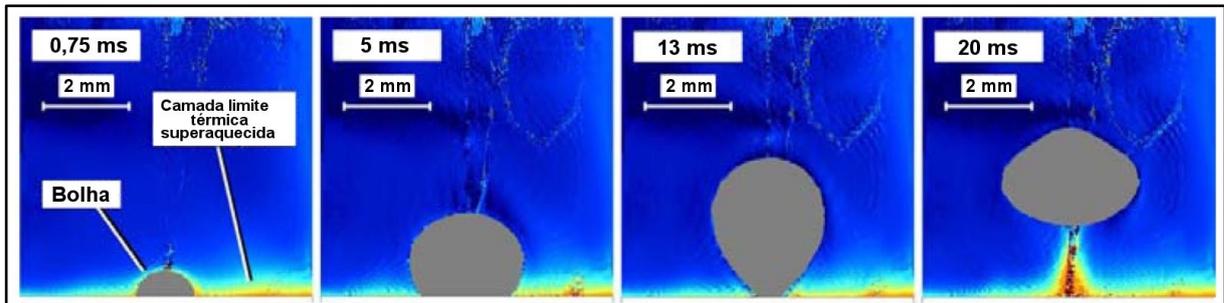
Figura 12: Comportamento de uma bolha isolada e temperatura da parede



Fonte: Adaptado de Yabuki e Nakabeppu (2017). $\Delta T_{\text{sat}} = 10,8\text{K}$ $D_{\text{max}} = 4,4\text{mm}$

A Figura 13 reproduz o campo de temperatura na fase líquida em torno de uma bolha isolada, medida por interferometria laser. Nota-se a convecção provocada pela ascensão da bolha. No entanto, a ocorrência de várias nucleações, modifica o cenário. Se uma segunda bolha é formada no mesmo local, o intervalo entre a partida da bolha e a formação da outra influencia o processo. Para bolhas formadas imediatamente e sequencialmente, o diâmetro máximo da bolha e o superaquecimento da parede diminuem com as gerações de bolhas, isto porque a entalpia na parede e a camada líquida superaquecida foram consumidas pela bolha anterior que partiu. Isso mostra a grande influência da dinâmica sobre o processo. O estudo não avalia a perturbação provocada pela nucleação de bolhas ao redor, nem a ocorrência de coalescência.

Figura 13: Campo de temperatura da fase líquida em torno de uma bolha



Fonte: Adaptado de Yabuki e Nakabeppu (2017).

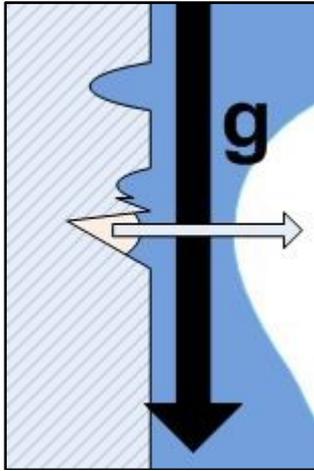
Duas conclusões finais dos autores merecem destaque:

1. O fluxo de calor local evaporativo da microcamada é superior a $1 \text{ MW} / \text{m}^2$, o que é comparável com o CHF de ebulição do corpo de água na temperatura de saturação;
2. A bolha isolada cresce pela evaporação da microcamada e da camada líquida superaquecida em torno dela, nos estágios iniciais aos intermediários do processo de crescimento da bolha. A contribuição da evaporação da microcamada para o crescimento da bolha é, em média, de cerca de 50%, e essa porcentagem não varia muito em relação ao superaquecimento da parede. O calor restante pode ser fornecido a partir da camada líquida superaquecida.

A associação dos dois experimentos (das medições da microeletrônica e da interferometria laser) mostra que a bolha drena energia tanto da placa de aquecimento quanto da camada limite térmica, originando um forte gradiente térmico ao seu redor.

2.6 A GRAVIDADE E A EBULIÇÃO

No caso das colunas de destilação das unidades estudadas neste trabalho, a ebulição ocorre nas rugosidades da parede do canal de destilação, que neste caso é uma parede vertical, ou seja, paralela do campo gravitacional, criando uma situação que se assemelha à redução da gravidade em experimentos de microgravidade. Nesta situação inexistente pressão hidrostática lateral ou força de empuxo. A Figura 14 esboça a perpendicularidade entre o campo gravitacional e a trajetória definida pelo crescimento da bolha.

Figura 14: Perpendicularidade

Fonte: O Autor

Efeitos da redução da ação da aceleração da gravidade entre corpos em queda livre passaram a ter mais atenção a partir da conquista do espaço. Experimentos passaram a ser realizados em torres construídas para esta finalidade, durante a trajetória de queda quase livre de voos suborbitais, em satélites e na Estação Internacional – ISS. Esses experimentos são chamados de experimentos em queda livre, em gravidade reduzida ou em microgravidade. O termo microgravidade foi cunhado pela NASA, onde a partícula micro não

significa necessariamente uma potência dimensional.

Mesmo sendo o campo gravitacional considerado nos modelos matemáticos e na fluidodinâmica computacional, a influência deste e de outros efeitos nos processos de ebulição só se tornaram passíveis de observação a partir dos experimentos em queda livre e mais recentemente em experimentos realizados pela NASA na ISS (WARRIER et al., 2015). Tais experimentos explicitam que, em ambiente de gravidade reduzida, não ocorrem os efeitos de convecção ou de empuxo: o fluido aquecido não sobe, ou o resfriado não desce. A bolha formada assenta ao lado da superfície aquecida e continua a absorver calor. Sem o empuxo, o vapor produzido pela fervura simplesmente flutua como uma bolha dentro do líquido após a interrupção do aquecimento. Efeitos de tensão superficial provocam a coalescência das pequenas bolhas produzidas em uma grande esfera de vapor, Figura 15.

A necessidade de empregar o calor latente de evaporação nos processos de resfriamento em dispositivos em plataformas espaciais tem levado ao estudo comparativo da ebulição em gravidade na superfície da Terra, em micro gravidade em voos suborbitais e na estação orbital ISS. Konishi e Mudawar (2015) condensam trabalhos referentes a estas pesquisas, tanto em ebulição em vaso, como em ebulição de filme escoando sobre uma placa aquecida e posicionada em diferentes inclinações, em relação ao horizonte, variando de zero grau a 270 graus.

Figura 15: Ebulição na superfície da terra e em microgravidade

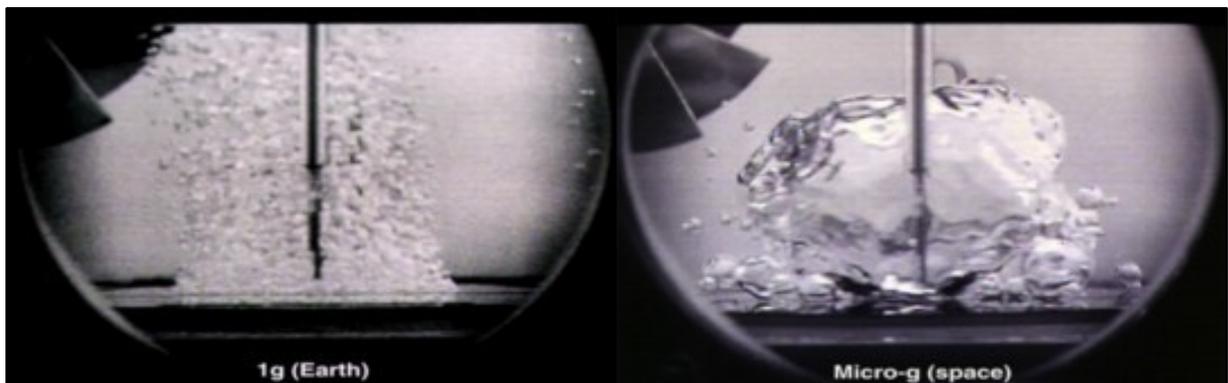


Imagem Obtida em: http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2001/ast07sep_2/

Diferentes artifícios podem ser empregados para amplificar a segregação dos componentes no fluxo de massa. Usualmente o campo de aceleração é o gravitacional, havendo métodos que empregam/consorciaram campos centrífugos, como na destilação molecular. O desafio da refrigeração de equipamentos no espaço sem o auxílio de métodos mecânicos, leva ao estudo de outras particularidades do fenômeno de ebulição.

2.6.1 O Efeito Marangoni e a Ebulição

A variação da tensão superficial induz um deslocamento do líquido circundante. Um gradiente de temperatura ao longo de uma interface líquido/vapor acarreta num gradiente de tensão superficial, e o movimento do líquido resultante é conhecido como efeito Marangoni. Esse efeito, em diversas situações representa um rápido transiente, com o fluxo de massa recuperando a situação de equilíbrio. Quando provocado por um gradiente de temperatura o efeito Marangoni é conhecido também como termocapilaridade.

Na ebulição dentro do campo gravitacional da Terra o efeito Marangoni é desprezado ante a força de empuxo e não é considerado na modelagem da ebulição.

A tensão superficial também varia com a concentração das espécies de uma mistura, sendo esta outra condição para ocorrência do efeito Marangoni.

Buscando meios de intensificar a transferência térmica por ebulição em microgravidade, Abe et al. (1994) adotam o emprego de uma mistura binária e focam a atenção sobre o efeito de Marangoni, com o intuito de promover o desprendimento da bolha.

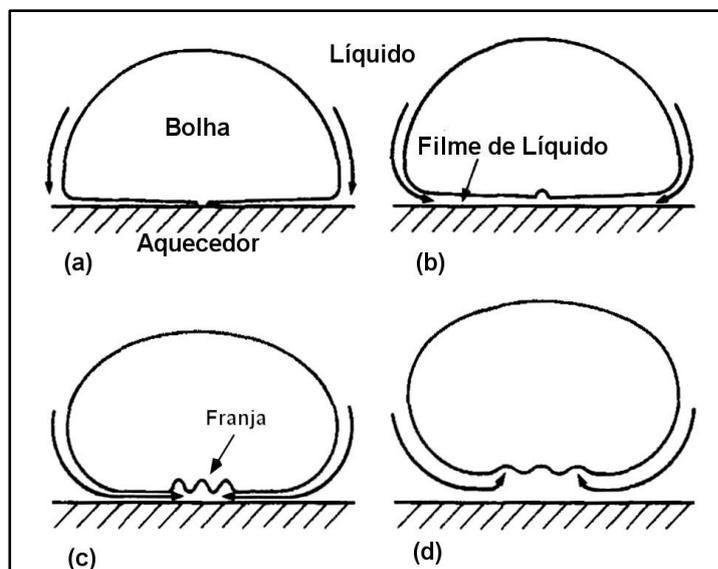
A mistura binária empregada é formada pela combinação de um componente mais volátil, com uma tensão superficial inferior, e um componente menos volátil, com uma tensão

superficial mais elevada, como por exemplo, misturas de um pouco de álcool de cadeia curta ou amônia, com água. A evaporação preferencial do componente mais volátil da mistura na microcamada, durante a formação da bolha, origina um gradiente de concentração ao redor da interface, e por consequência, provoca um gradiente de tensão superficial. O efeito Marangoni, ou seja, o fluxo do componente mais volátil é induzido pelo gradiente de concentração formado ao longo da superfície da bolha. Com a evaporação do material mais volátil na microcamada a tensão superficial cresce nessa região.

O aparecimento de uma força derivada do efeito Marangoni, orientada da parte superior para a parte inferior de cada bolha, contribui para aumentar a transferência de calor, mesmo em condições de microgravidade. Seus experimentos são realizados empregando interferometria ótica, tanto na bancada no solo quanto em queda livre.

A imagem (Figura 16) é um esboço da circulação de líquido provocada pelo efeito Marangoni, penetrando sob a bolha. Esse fluxo provoca a oscilação da interface e uma antecipação do desprendimento, erguendo a bolha.

Figura 16: Mecanismo de destaque da bolha



Fonte: Esboço Editado de Abe (1994)

Acrescenta o autor que também em condições terrestres a franja escura (do interferômetro) era côncava. Esta franja pôde ser visualizada no centro da área de contato da bolha com o aquecedor e no fundo de cada bolha que se destacava. Esta observação sugere que, na ebulição das misturas de água e etanol, o mecanismo de desprendimento de bolhas,

auxiliado pela força do efeito Marangoni, desempenha algum papel, independentemente do nível de gravidade, embora este papel, quando dentro do campo gravitacional terrestre, seja mascarado pela força de empuxo e pelo movimento do líquido induzido pelas bolhas ascendentes.

No fenômeno da ebulição de uma mistura, conforme a Figura 14 as bolhas são produzidas nas rugosidades do tubo em aço vertical, como numa condição equivalente a da quase ausência de gravidade, ou seja, não possuem um peso de coluna d'água para vencer, não dependem do empuxo, e o reabastecimento das rugosidades é influenciado pelo efeito Marangoni, como descrito.

2.7 TERMOSSIFÃO

Para a comunidade de tubos de calor os termossifões bifásicos em circuito fechado são um tipo especial de tudo de calor. No entanto, voltando ao passado, os dispositivos hoje conhecidos com sifões começaram a ser usados como mecanismo de transferência de água no Egito antigo há mais de 1500 anos.

Conforme Boatwright (2015) o deslocamento do líquido no sifão tem sido explicado como decorrente da ação combinada da gravidade e da pressão atmosférica. No entanto, o autor citado demonstra que um sifão opera em função da combinação da gravidade com coesão molecular do líquido (tensão superficial). Desta forma a diferença de peso entre as colunas de líquido nos dois ramos do sifão movimenta o líquido no sentido do ramo de maior peso da coluna de líquido.

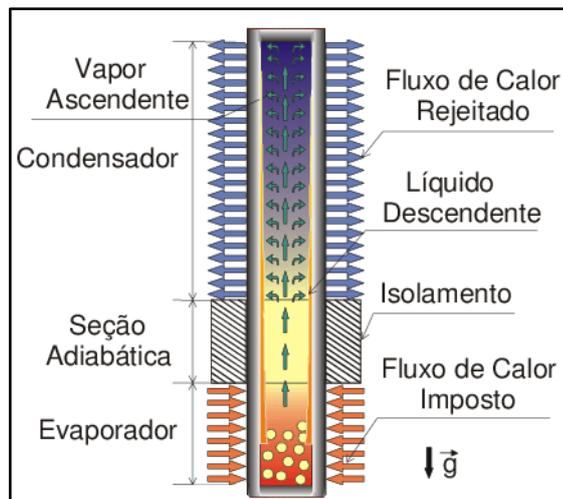
Essa diferença de peso pode ser obtida por outros métodos, como pela variação da densidade em um dos ramos. Uma forma de variar a densidade é por aquecimento, dando origem a um termossifão monofásico aberto, como aplicado em alguns tipos de aquecedores solares domésticos, que transfere calor e massa na forma de água quente consumida pela residência.

Num sistema fechado a comunicação entre o recipiente frio e o recipiente quente retorna o líquido, fazendo-o circular. Neste caso ocorre apenas transferência de energia entre o recipiente quente e o recipiente frio, sem perda de massa.

Termossifão fechado ou em circuito nomeia um conjunto de tecnologias empregadas na transferência de energia térmica de uma região aquecida para uma região fria e vice-versa, com o emprego de um fluido de trabalho e de forma passiva.

Quando ocorrem evaporação e condensação dentro do termossifão ele é chamado de bifásico, podendo ser classificado em termossifões de fases segregadas, que também são chamados simplesmente de termossifões bifásicos (Figura 17), quando ambas as fases circulam dentro de um mesmo duto lacrado nas pontas; de termossifões bifásico em circuito (Figura 18), quando cada fase circula por um duto separado, conforme Mantelli e Milanez (2006).

Figura 17: Esquema de funcionamento de um termossifão bifásico



Fonte: Mantelli e Milanez (2006)

Figura 18: Esquema de funcionamento de um termossifão em circuito



Fonte: Mantelli e Milanez (2006)

Os termossifões bifásicos são caracterizados pela circulação natural do líquido de trabalho devido à diferença de densidade entre a fase quente e a fase fria. Isto requer que a

operação ocorra dentro do campo gravitacional ou na presença de outro campo de força (força de corpo⁴).

Os termosifões binários são chamados de “tubos de calor”, quando ambas as fases circulam dentro de um mesmo duto lacrado contendo uma estrutura capilar junto à parede interna por onde retorna a fase líquida. Isto permite que operem em microgravidade dado o emprego de meios porosos ou outros artificios, generalizando o conceito da circulação passiva.

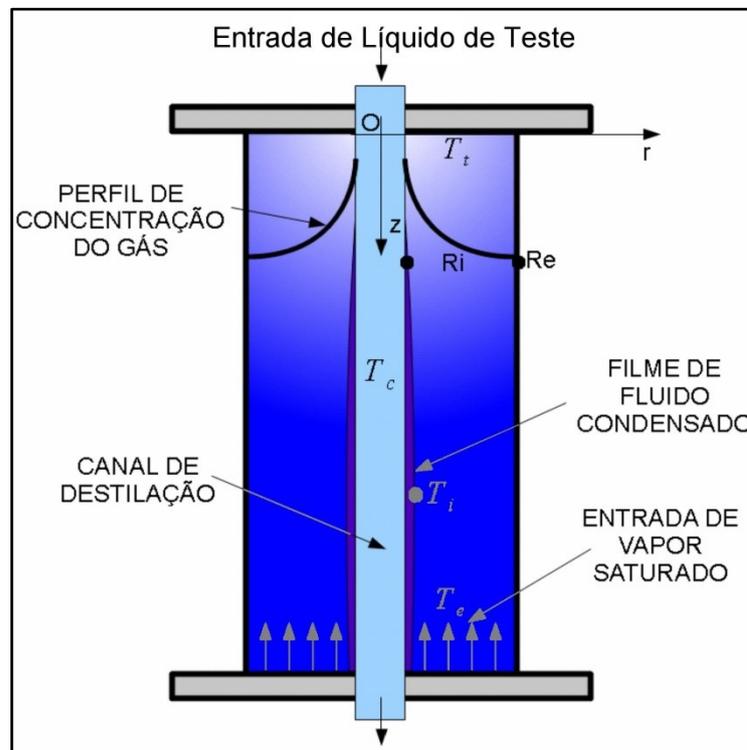
Comparado com outros sistemas de transferência de calor, os termosifões de duas fases, por operarem com as entalpias de ebulição e de condensação, exibem elevada eficiência e capacidade de transporte de altas taxas de energia por distâncias consideráveis, sem a necessidade de sistema de bombeio externo, apresentando baixo custo operacional e grande durabilidade.

Dentro de um termosifão podem existir, por defeito ou por projeto, gases não condensáveis. No caso do termosifão da unidade de destilação foram ensaiadas duas condições operacionais, ou seja, uma sem gases não condensáveis e outra com gases não condensáveis.

Tavares (2010) realizou um estudo para a determinação da fração molar de gás não condensável, assim como da temperatura do fluido condensado na parede da câmara de energia (condensador do termosifão) da unidade de destilação. A câmara de energia tem o formato cilíndrico vertical, estando instalado no seu centro um duto de destilação. Como pode ser visto na Figura 19 o vapor de água puro e saturado entra igualmente distribuído na base inferior da câmara a uma temperatura T_e . A concentração de gás não condensável na base da câmara é considerada nula. O vapor ascende e entra em contato com as duas paredes cilíndricas verticais concêntricas internas da câmara. A parede central faz limite com o canal de destilação, de forma que o calor transportado pelo vapor saturado entra em contato com a superfície do canal de destilação e o vapor se condensa.

⁴ Força de corpo (ou também chamada força de volume) atua através de todo o corpo no volume de controle, como gravidade, magnetismo, força inercial, etc. Força de superfície (ou também chamadas de força de contato) atua somente sobre a área superficial de um corpo, como pressão, atrito, etc.

Figura 19: Modelo da câmara de Energia



Fonte: Esboço Editado de Tavares (2010)

Admite-se não haver condensação de vapor na parede externa por ser isolada termicamente do ambiente. A parte superior da câmara de vapor é hermeticamente fechada. Durante o funcionamento do aparato, o gás não condensável é permanentemente arrastado para cima, com tendência a se acumular na parede onde ocorre a condensação e permanece estagnado nesta situação no topo da câmara (Figura 19). A temperatura da região superior é conhecida e denotada T_t . O fluido do canal de destilação esco a uma temperatura média, denotada T_c .

A diferença do fornecimento de energia por termossifão para um sistema de fornecimento de energia por uma camisa de vapor, como nos evaporadores, reside na capacidade do termossifão fornecer energia proporcionalmente à demanda, enquanto em uma camisa o excesso constante de energia impõe um regime mais drástico de operação.

2.8 A PATENTE

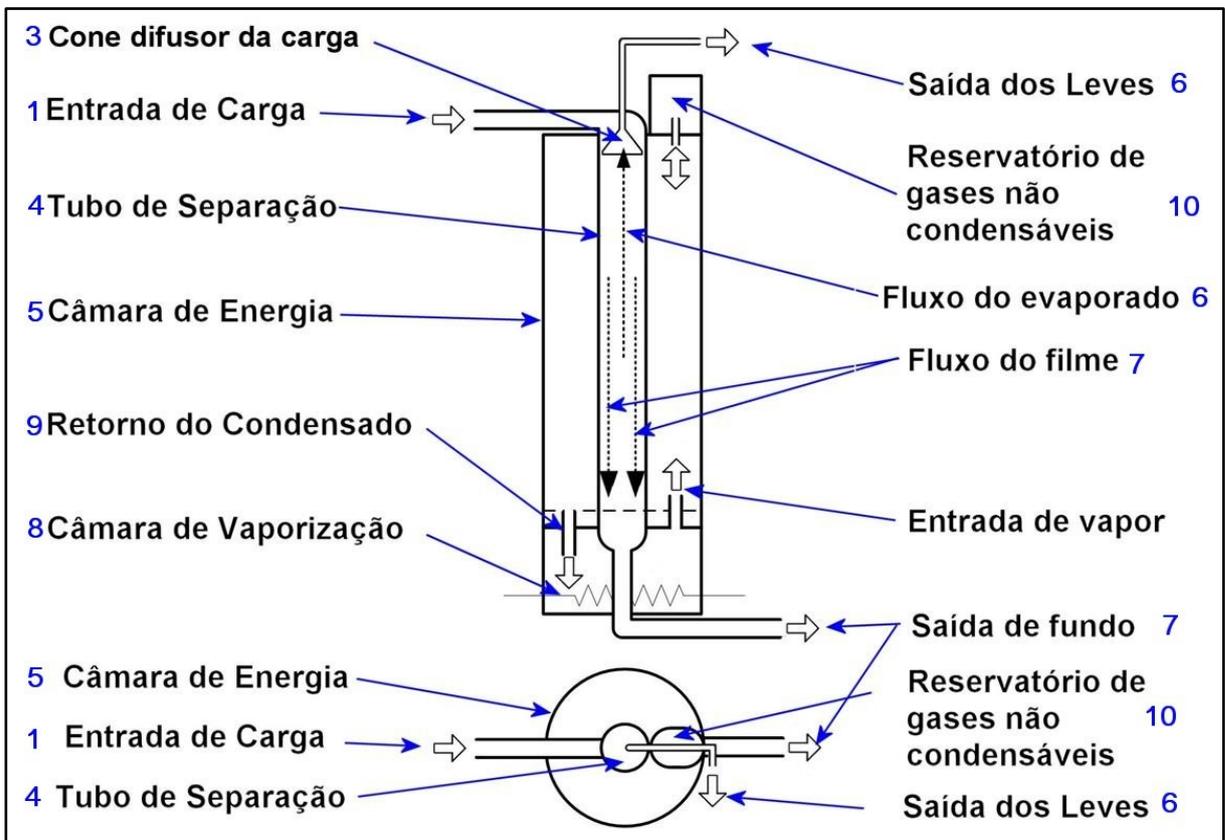
Em 2014 foi depositado pedido de patente para a descrição de variações de equipamento cobrindo todas as possibilidades de realização da unidade de destilação por filme descendente conforme os conceitos elaborados até aquele momento (DE OLIVEIRA, et al., 2014).

Na Figura 20 é descrito um módulo da unidade de destilação conforme o pedido de patente:

1. O bocal de alimentação está localizado no topo do módulo;
2. Alimentação da mistura ocorre no estado líquido, próximo do ponto de ebulição da mistura;
3. Um cone de distribuição, localizado no topo do tubo de separação, origina o filme fino que escoar pela parede interna do tubo de separação;
4. O fluido é distribuído igualmente pelas paredes do tubo de separação, onde ocorre a troca térmica;
5. Uma câmara de energia envolve os tubos de separação e é a fonte do calor para o processo de separação;
6. A fase vapor flui pela parte central do tubo de separação, sendo exaurida pelo topo;
7. O produto não destilado escoar pela parede e sai através da base do tubo de destilação, sendo removido por meio da tubulação da saída de fundo;
8. A câmara de energia, como condensador do termostato, é alimentada com vapor de água, podendo conter um volume controlado de gás não condensável, conforme o modo de operação;
9. O vapor de água condensado é novamente vaporizado na câmara de vaporização.
10. Um reservatório de gases não condensáveis permite a regular um gradiente de temperatura dentro da câmara de energia.

Inicialmente a patente conceitua o que foi chamado de “câmara de energia”, que corresponde a um dispositivo de “fornecimento de energia variável com a demanda energética”, demanda esta decorrente da operação de destilação. A energia fornecida pela câmara atravessa a parede sólida no sentido do tubo de separação, onde ocorre a destilação.

Figura 20: Vista em corte e superior da unidade de destilação com termossifão



Fonte: Pedido de patente BR 10 2014 029768-5. Petrobras-UFSC

Na patente são apresentadas algumas possibilidades diferentes de concretização da “câmara de energia” pelo fornecimento de energia: térmica, eletromagnética (infravermelha, micro-ondas) ou por termoelectricidade. Apresenta também uma concretização da câmara de energia como sendo um condensador de um termossifão, que é o caso das unidades de destilação em tela.

O tubo de destilação, ou tubos, no caso de uma unidade multitubular, está situado dentro da câmara de energia e a atravessa verticalmente. Neste caso, a câmara de energia realiza duas funções: a de fornecimento de energia para o processo de separação e a de isolamento térmico. O tubo de separação, deste modo, opera de forma diabática, recebendo energia ao longo do seu comprimento. Como isolamento a câmara de energia garante que todo fluxo térmico é de fora para dentro do tubo de separação. Este isolamento térmico não é sujeito a desgastes, intemperismos ou envelhecimento, que ocorrem nos isolamentos convencionais, como com lã de rocha, o que confere maior estabilidade operacional ao tubo de separação ao longo do tempo das campanhas.

O processo de separação/destilação em filme ocorre dentro dos tubos de separação. A energia fornecida pela câmara através da parede acarreta dentro do tubo de separação a ebulição de componentes do filme líquido, promovendo a transferência de massa e de calor da fase líquida (filme) para a fase vapor. Esta última se estabelece como fluxo ascendente no interior do tubo de separação.

No documento da patente também é conceituado que o fluxo de energia que atravessa a parede que separa a câmara de energia do tubo de separação pode ser tratado como se fossem dois fluxos, sendo um entálpico e outro sensível.

A propriedade importante da câmara de energia decorre do fato da energia cedida ser exatamente a demandada pelo processo de separação, de tal forma que não ocorrem pontos quentes na superfície interna dos elementos tubulares, exceto se ocorrer degradação da superfície. Deste modo não existe um fornecimento de energia excessivo que influencie ou modifique o equilíbrio que se estabelece entre a parede sólida e o líquido em destilação no tubo de separação.

A transferência de energia controlada pela demanda é favorecida pela operação em filme, uma vez que a massa de líquido a ser aquecida é pequena, favorecendo a resposta térmica.

O entendimento usual é de que a distribuição de temperatura imposta na parede externa do tubo de separação se replica do lado interno, sendo a diferença devida a resistência térmica da parede. No entanto, como apresentado no item 2.4, a ebulição demanda, de forma intensa, energia da parede, impondo um novo perfil térmico que se reflete no lado externo, intensificando o fornecimento de energia. Este controle pela demanda só é possível se o ponto de operação for bem determinado.

2.9 O ESCOAMENTO VERTICAL

No escoamento de filmes líquidos por paredes verticais ocorre a formação de ondulações, conhecidas como instabilidade de Kapitza. Essas ondulações correspondem a ondas capilares que se deslocam pela superfície livre do filme, ondas de rolagem.

O número Kapitza (Ka) é um número adimensional nomeado após o proeminente físico russo Pyotr Kapitza ter estudado essa fenomenologia. Expressa a razão entre a tensão superficial e as forças de inércia. O número Kapitza é um indicador da hidrodinâmica do

regime de ondas em filmes líquidos em queda livre, subconjunto da classe mais geral de problemas de fronteira livre.

O número de Kapitza expressa a possibilidade da ocorrência de ondulação, para um mesmo líquido e escoamento vertical é uma relação entre a tensão superficial e a viscosidade cinemática:

$$Ka = (\sigma) / [\rho \cdot (g \cdot \sin(\beta))^{1/3} \cdot \nu^{4/3}]$$

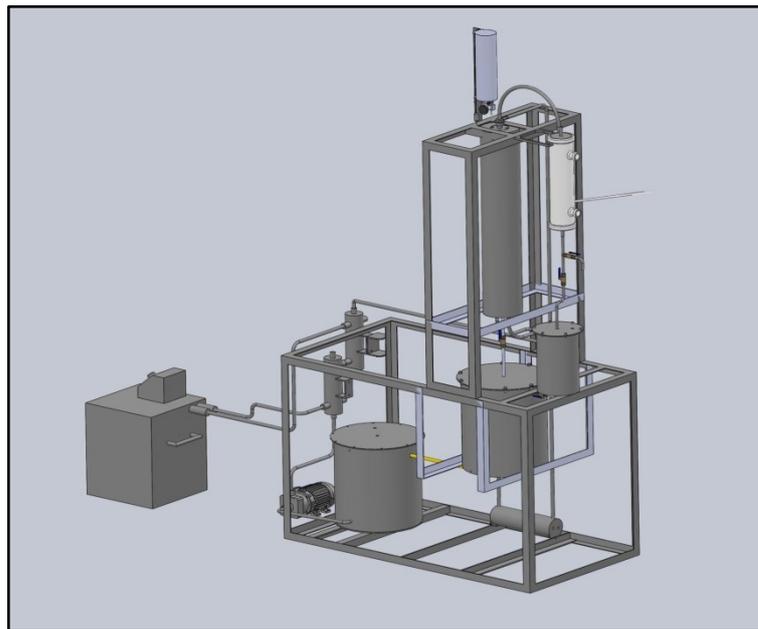
σ : Tensão Superficial	(N/m)
g : Aceleração da Gravidade	(m/s ²)
β : Angulo de Inclinação do Escoamento	
ρ : Densidade	(kg/m ³)
ν : Viscosidade Cinemática	(m ² /s)

O número Kapitza compara o comprimento capilar, que é o comprimento abaixo do qual a tensão superficial é efetiva no fluxo acionado pela gravidade, e o comprimento viscoso da gravidade, abaixo do qual a viscosidade também se torna efetiva. Como consequência, em grandes números de Kapitza, ondas curtas são eficientemente amortecidas pela tensão superficial antes que a viscosidade alongada ou a corrente possa atuar. Na prática, fluidos comuns, como água ou álcool, correspondem a altos números de Kapitza (RUYER-QUIL et al., 2014).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos o desenvolvimento e construção de dois aparatos experimentais sendo um em vidro e outro em aço, para destilação em filme descendente e assistido por um termossifão. Dito de outra forma, o duto da evaporação em filme descendente está situado dentro da câmara do condensador de um termossifão. A Figura 21 reproduz vista de esquemático 3D em SOLIDWORKS da unidade em aço, cujo projeto e detalhes construtivos são descritos neste capítulo. Como a tecnologia é inovadora, o ponto de partida dos estudos está centrado na avaliação da eficiência da separação de uma mistura binária de etanol/água.

Figura 21: Projeto em SOLIDWORKS da unidade em aço



Fonte: Recorte do Autor

O capítulo tem a seguinte organização:

- Item 1: introduz de forma resumida a integração do termossifão com a destilação;
- Item 2: descreve a torre de destilação, as escolhas, o dimensionamento e sua construção;
- Item 3: descreve o projeto do termossifão em circuito;
- Item 4: resume o projeto do cone alimentador;

- Item 5: apresenta o experimento realizado para determinar a faixa de operação do termossifão;
- Item 6: descreve a montagem para a determinação do perfil de temperatura na câmara de energia e no canal de destilação;
- Item 7: descreve experimentos do acoplamento da câmara de energia com o canal de destilação e analisa termicamente o termossifão em circuito;
- Item 8: descreve o protótipo de destilação em filme descendente;
- Item 9: descreve a parte mais relevante da instrumentação;
- Item 10: descreve a bancada para estudo da vaporização em filme descendente;

3.1 INTRODUÇÃO: PROTÓTIPOS EM VIDRO E EM AÇO

Tanto na unidade construída em vidro como na unidade construída em aço, o processo de destilação ocorre por meio de um filme líquido descendente que flui sobre a superfície interna de um tubo vertical aninhado em um termossifão (Figura 22). A película de líquido destilante escoar em contracorrente com o vapor gerado a pressão e temperatura que se estabelece, enquanto é mantido um fluxo de calor através da parede do tubo de destilação, proveniente da câmara de energia (termossifão). Conforme as condições da operação da destilação o fluxo de calor radial varia ao longo do comprimento do tubo.

A unidade de aço é uma réplica da unidade em vidro e este fato permite que seja feita uma única descrição do dimensionamento das duas unidades, destacando onde residem as diferenças, quando for o caso.

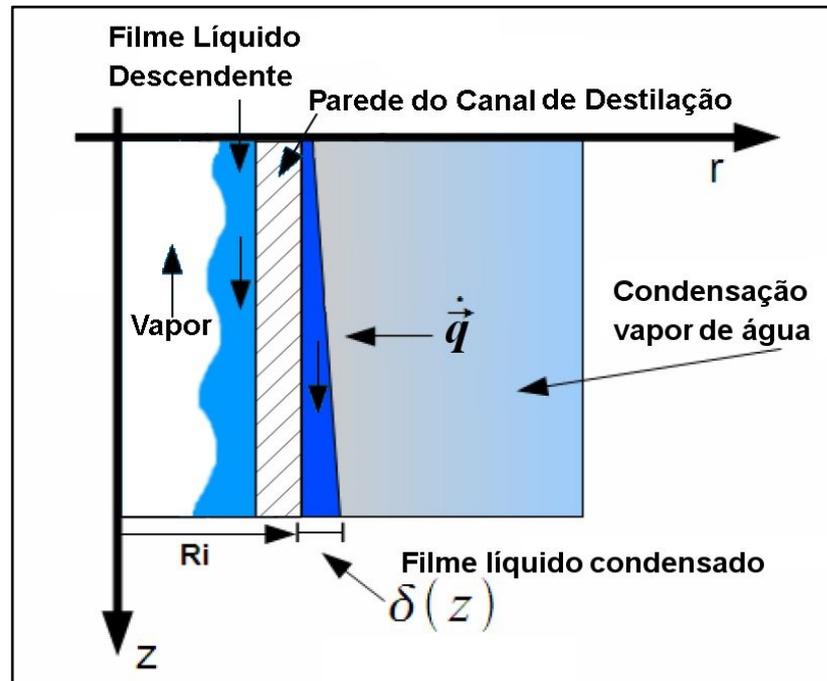
O tubo de destilação é submetido a dois processos distintos, acoplados, a saber:

- De um lado da parede ocorre um processo de condensação de vapor de um único componente (água pura) na presença ou não de gases não condensáveis;
- Do outro lado da parede ocorre um processo de vaporização de uma mistura (sendo: evaporação ao nível da superfície do filme líquido ou ebulição na interface sólido/líquido).

A condensação do vapor de água na câmara de energia forma um filme líquido descendente de condensado que se espessa conforme escoar, alcançando a espessura máxima próxima de 3 mm (lado direito da Figura 22). A parede do tubo através da qual ocorre a transferência de calor tem 3 mm de espessura, tanto de vidro na unidade em vidro quanto em aço na unidade em aço. A vaporização da mistura que escoar em filme descendente inicia com uma espessura de cerca de 3 mm, perdendo massa conforme escoar (representado no lado esquerdo da Figura 22), porém expandindo com a formação das bolhas e variação da

temperatura. Portanto, os dois filmes e a parede que os separam têm valores de espessura radiais próximos entre si.

Figura 22: Representação da Integração dos Fenômenos



Fonte: Esboço Editado de Tavares (2010)

Dada a ocorrência da ebulição, e considerando a revisão bibliográfica, principalmente Yabuki e Nakabeppu (2017), ocorrem transientes de temperatura dentro da parede sólida, e considerando a proporcionalidade das dimensões entre os filmes e a espessura da parede, a suposição da condição isotérmica na parede pode não ser aplicável na região da ebulição.

Na superfície da parede, o fenômeno da ebulição ocorre quando a temperatura da interface sólido/líquido alcança condição de superaquecimento. Nesta condição ocorre a formação de pequenas bolhas de vapor dentro da rugosidade do aço ou bolhas menores na superfície do vidro, conforme o caso. Nas condições do escoamento, essas bolhas são difíceis de serem visualizadas a olho nu, necessitando-se de câmeras de alta velocidade em bancadas acessórias apropriadas.

Cada processo é estudado em experimentos individuais e, desta forma, a região de destilação foi dimensionada considerando apenas o escoamento de um filme de água pura à temperatura ambiente (item 3.5). Por seu turno a condensação na câmara de energia é

estudada com um escoamento de água pura aquecida na região que corresponde a de destilação (conforme descrito no item 3.6).

O acoplamento dos dois processos ocorre durante os experimentos de vaporização, e só nesta condição é possível avaliar o acoplamento. No entanto, dado a complexidade da instrumentação que seria necessária, este acoplamento é apenas inferido, até o presente momento (Capítulo 5).

Parte das informações referentes ao dimensionamento das duas unidades foi extraída do relatório final da primeira fase do projeto Destubcal (MACHADO; MANTELLI, 2012) e de notas pessoais.

As características funcionais de ambas as unidades (em vidro e em aço) são:

- 1) A alimentação é realizada na parte superior do tubo de destilação, por meio de um prato distribuidor, ou bocal;
- 2) O fluido é distribuído igualmente pelas paredes do tubo de destilação onde ocorre a troca térmica;
- 3) A transferência de calor ocorre do condensador do termossifão (câmara de energia) que envolve o tubo de destilação, para dentro deste;
- 4) A fase vapor da mistura flui pela parte central do tubo de destilação, sendo condensada exteriormente e armazenada em um tanque de condensado;
- 5) O produto de fundo é coletado em um recipiente adequado.
- 6) O circuito de teste opera de forma contínua por meio de um conjunto de equipamentos que promovem o reciclo e a mistura entre produto de topo e de fundo, garantindo a estabilidade e eliminando perturbações de composição da alimentação reconstituída;
- 7) Um aparato no fundo do tubo de destilação garante o acúmulo de líquido na base do tubo, impedindo a passagem de vapor pela tubulação de produto de base.

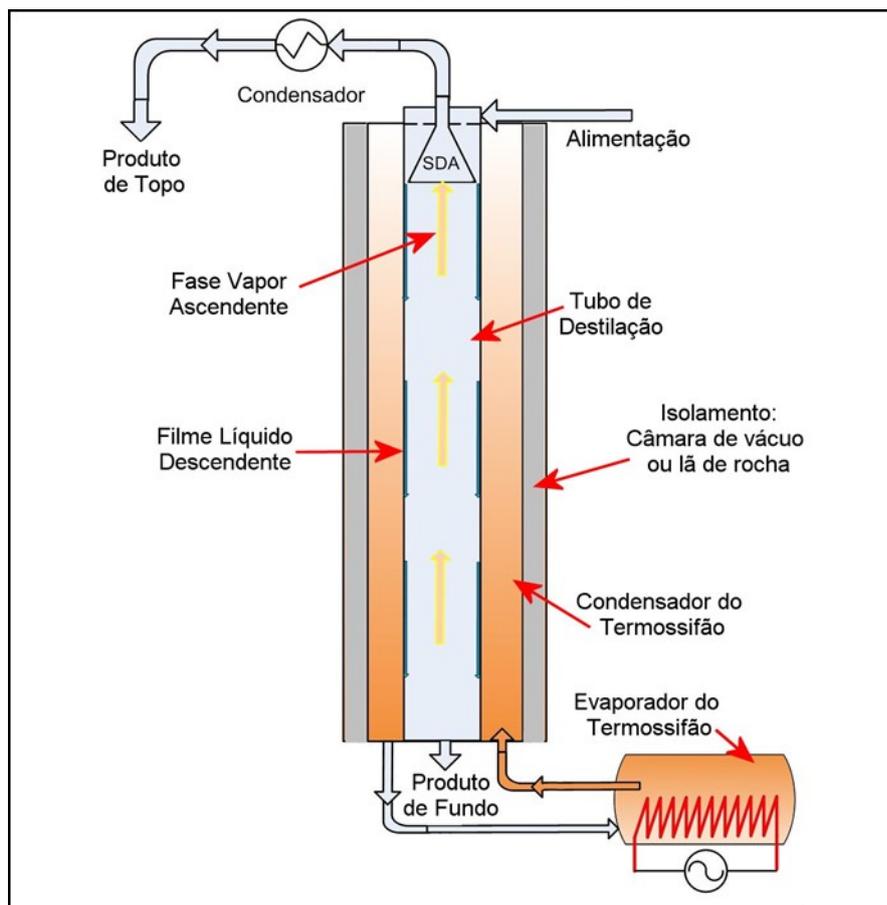
A construção de uma unidade de aço decorreu da necessidade do aumento do fornecimento de calor para o sistema, demanda esta que exigiu o projeto de um termossifão de maior potência.

3.2 DEFINIÇÕES INICIAIS DO PROTÓTIPO

No início do projeto algumas variáveis foram definidas baseando-se nas informações obtidas da tecnologia Linas e de trabalhos sobre destilação molecular, citados no capítulo 1. Com o avanço dos trabalhos com a unidade de vidro, os dados de projeto passaram a ter origem nos resultados experimentais e nas modelagens realizadas. Outras informações foram obtidas a partir dos experimentos de destilação de uma mistura de álcool e água em coluna convencional e em modelagem com Hysys. A unidade em aço foi toda dimensionada a partir dos experimentos realizados com a coluna em vidro.

A Figura 23 esquematiza o protótipo de testes. Conforme já citado, o protótipo é formado de um tubo cilíndrico onde internamente ocorre o processo de destilação em filme descendente (setas azuis junto à parede), localizado dentro da câmara do evaporador de um termossifão. A câmara de energia é responsável pelo fornecimento de energia para o processo.

Figura 23: Esquemático do protótipo para destilação em filme descendente



Fonte: Esboço do Autor

O condensador externo resfria o vapor da corrente de saída do destilador para uso posterior. Os valores iniciais para o dimensionamento da unidade de vidro foram obtidos do seguinte modo:

- Altura e o Diâmetro interno do tubo de destilação foram estimados a partir de uma coluna de destilação real e de informações obtidas da tecnologia Linas;
- A vazão foi determinada em função da estabilidade do filme;
- A potência do condensador do termossifão foi determinada experimentalmente.

3.2.1 Dimensionamento do protótipo

O Laboratório de Controle de Processos (LCP) da Engenharia Química e de Alimentos possui em suas instalações uma coluna de destilação convencional (de pratos) em escala piloto, totalmente instrumentada e operando com a mistura de etanol/água. Dados oriundos desta coluna convencional foram utilizados no dimensionamento do protótipo. A primeira unidade protótipo foi construída em vidro para facilitar a visualização dos fenômenos envolvidos no processo.

A definição das dimensões do tubo de destilação foi feita com base na área efetiva de troca de calor e massa da coluna piloto existente no laboratório LCP. Na Tabela 1 são apresentados os dados de projeto da coluna de pratos piloto. O cálculo de área de troca foi baseado em equações clássicas encontradas na literatura de destilação (MARANGONI, 2005), e correspondem à área total de borbulhamento da coluna.

Tabela 1: Dados de projeto de coluna de destilação convencional em escala piloto

Dados de Projeto da Coluna Convencional	
Diâmetro da coluna	0,2 m
Espaçamento entre pratos	0,15 m
Tipo de prato	Perfurado Espessura 0,01 m Furos com diâmetro de $3 \cdot 10^{-3} m$
Holdup	1 L
Altura do vertedouro	0,05 m
Área do prato	0,26 m ²
Fração da área do prato para o vertedouro	0,4
Área de troca	0,312 m ²

Fonte: Parisotto (2013)

Baseado nos padrões industriais e de materiais foi escolhido o tubo de 1 m com 26 mm de diâmetro interno para o canal de destilação para a unidade em vidro, como ponto de partida. A Tabela 2 apresenta as dimensões dos tubos de vidro e de aço, conforme empregados. Desta forma o tubo de destilação da unidade protótipo em vidro foi construído com diâmetro interno de 26,4 mm, espessura de 3 mm, e altura de 1 m, sendo respectivamente na primeira unidade em vidro de borossilicato e na segunda em aço inox 304.

Tabela 2: Dados geométricos dos tubos utilizados no aparato

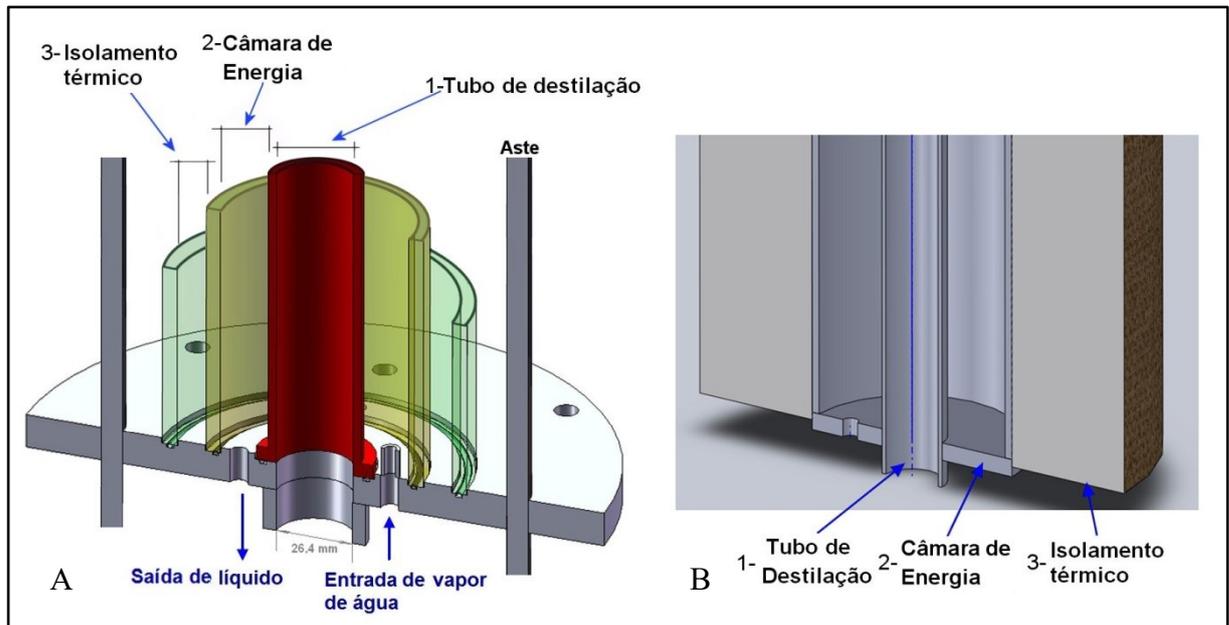
Tubos	Vidro Borossilicato			Aço 304		
	Diâmetro Externo (mm)	Espessura de Parede (mm)	Diâmetro Interno (mm)	Diâmetro Externo (mm)	Espessura de Parede (mm)	Diâmetro Interno (mm)
1- Tubo de Destilação	32,8	3,2	26,4	32,0	3,0	26,0
2- Câmara de Energia	75,0	5,0	65,0	89,5	10,0	79,5
3- Isolamento	105,0	5,0	95,0			0,0

Fonte: Parisotto (2013), LABTUCAL, o Autor

Para formar a torre de destilação os tubos são aninhados de forma concêntrica originando três regiões visíveis na imagem da esquerda na Figura 24:

1. Região de destilação, corresponde ao interior do tubo 1, tubo vermelho;
2. Região da câmara de energia ou condensador do termossifão, corresponde ao espaço anelar entre o tubo 1 e o tubo 2, verde claro;
3. Região de isolamento que na unidade em vidro (Figura 24 A) corresponde ao espaço anelar entre o tubo 2 e o tubo 3, mantido a vácuo; e na unidade de aço (Figura 24B) ao isolamento com lã de rocha.

Figura 24: Vista comparativa das bases das torres de destilação



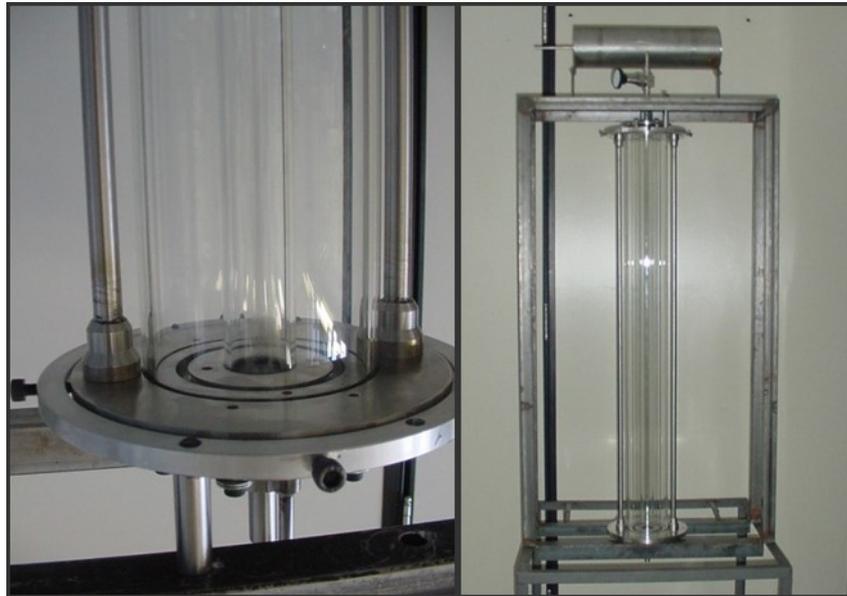
Fonte: Tavares (2013), Mantelli et al (2012), esboço editado pelo Autor

A Figura 25 corresponde à imagem da montagem da torre de destilação em vidro, sendo que as duas extremidades do conjunto de tubos foram seladas cada qual com uma placa de aço inoxidável 304 de 12 mm, devidamente usinadas para proporcionar tal arranjo e a vedação do sistema, conforme pode ser visto em detalhe na imagem à esquerda da figura.

No aparato de vidro foi observado que na região de entrada de vapor da câmara ocorria uma quebra da película de destilação quando o aparato estava operando em baixas vazões, por conta má distribuição de vapor na câmara neste ponto. No aparato de aço foram projetados três pontos de entrada de vapor, tendo uma melhor distribuição deste no início da câmara, conforme pode ser observado na Figura 26.

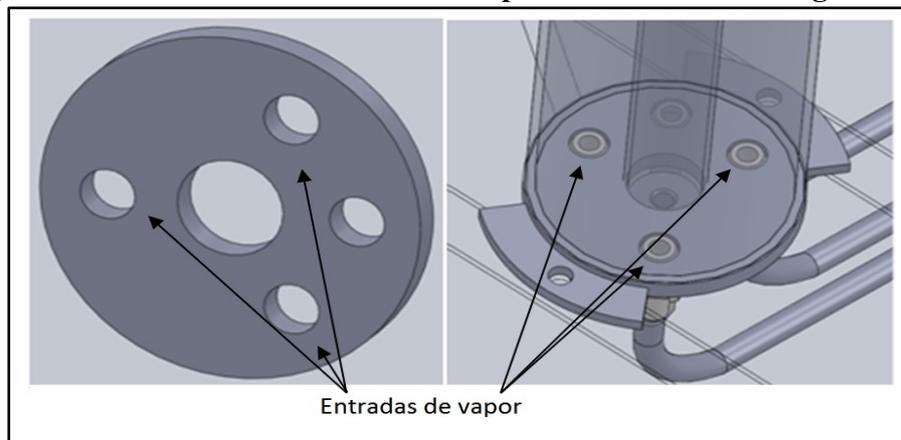
Na base da câmara de energia a entrada do vapor é realizada através de um ponto de distribuição (vidro) ou três pontos de distribuição (aço) e a retirada de fluido condensado por um ponto de esgotamento. Em seu topo é realizado a admissão e o controle dos gases não condensáveis.

Figura 25: Imagem da montagem da torre em vidro



Fonte: Parisotto (2013)

Figura 26: Desenhos das entradas de vapor na câmara de energia em aço

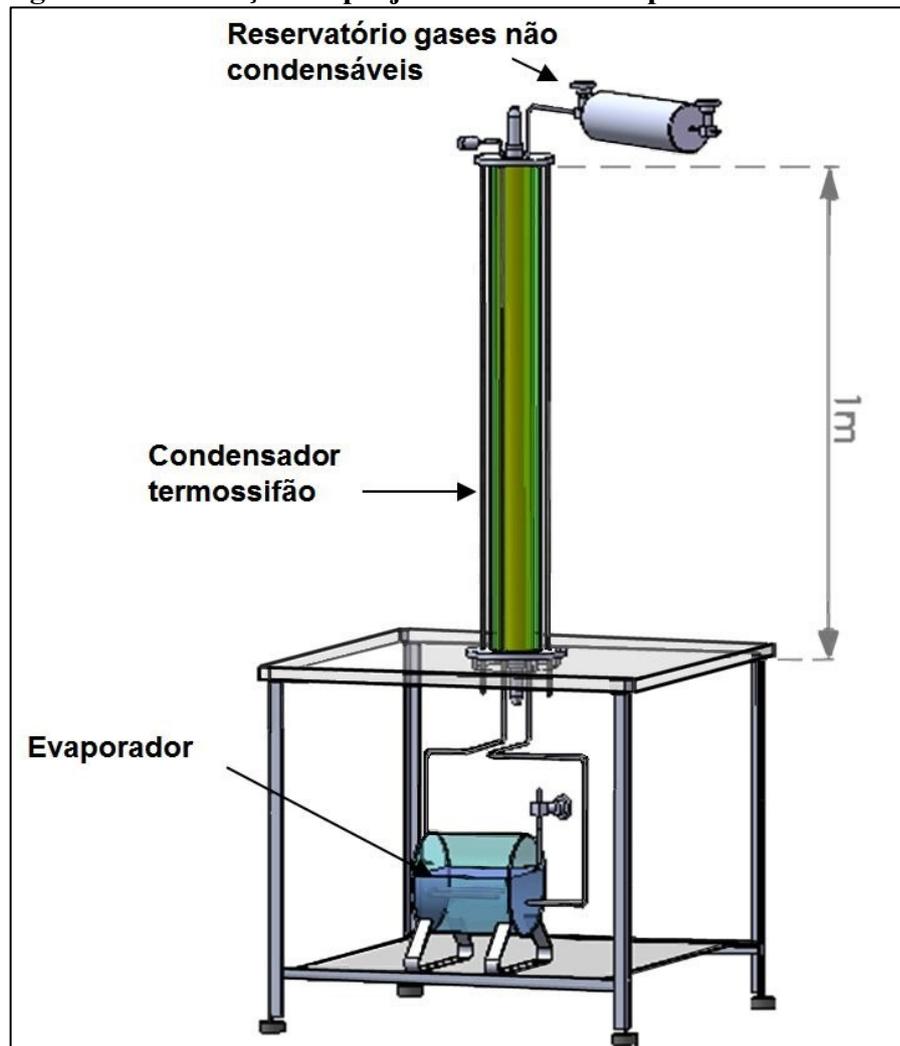


Fonte: Mantelli et al (2012)

3.3 PROJETO DO TERMOSSIFÃO EM CIRCUITO

Como desenhado na Figura 27, o termossifão responsável pelo fornecimento de energia para a vaporização é composto por duas partes principais: o condensador, que no caso corresponde à câmara de energia situada na torre de destilação e ao evaporador, situado sob a base da torre. Uma terceira parte corresponde ao reservatório de gases não condensáveis.

Figura 27: Ilustração do projeto da bancada experimental de vidro

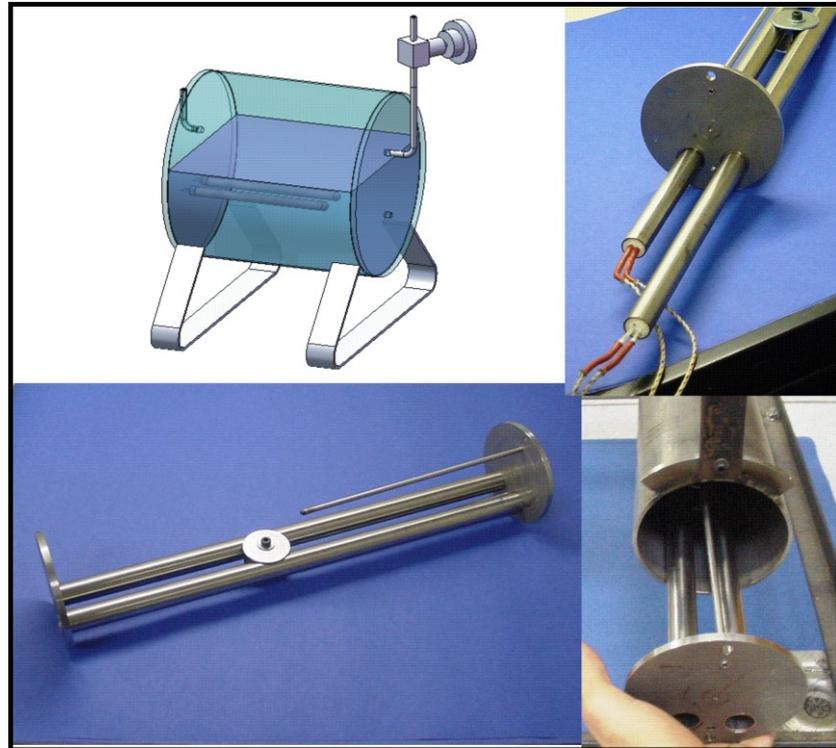


Fonte: adaptado de TAVARES 2010

Conforme a Figura 28, o evaporador empregado na unidade foi construído com um tubo cilíndrico de aço inox 304 de 101,6 mm de diâmetro externo, 3 mm de parede e 400 mm de comprimento. Para o fornecimento de calor no evaporador foram inseridas num poço duas resistências do tipo cartucho com 1.200 Watts cada. Este valor foi obtido a partir do calor necessário para destilar a mistura de etanol/água na proporção de 10%/90% v/v. As tampas laterais possuem três furos com 6,35 milímetros de diâmetro para receber as tubulações do retorno de líquido, do transporte do vapor até ao condensador e do carregamento do fluido de trabalho. Dois sensores de temperatura foram instalados em poços dentro do evaporador em dois pontos diferentes, um na parte inferior, para a medição da temperatura do líquido em ebulição, e outro na parte superior, para a medição da temperatura do vapor recém-formado.

Todos os processos de soldagem para o evaporador foram executados com solda TIG (Tungsten Inert Gas) sem adição de material.

Figura 28: Desenho esquemático do evaporador com imagens da montagem



Fonte: Parisotto (2013)

O reservatório de gases não condensáveis, assim como o evaporador, foi construído com um tubo de aço inox 304 de 10,16 cm de diâmetro externo e 2 mm de parede. Para a instalação do evaporador e do reservatório de gases não condensáveis foram utilizados dutos de conexão em aço inox 316L de 6,35 mm de diâmetro externo e 1,5 mm de espessura de parede. Foram utilizadas conexões de rosca cônica de inox da marca Swagelok® para tubos de ¼ de polegada, as quais são empregadas como emendas entre o tubo que comunica a câmara de energia com o reservatório de gás.

Para averiguar e eliminar possíveis vazamentos, o aparato experimental é submetido a testes com um equipamento especial para detecção de vazamentos em sistemas herméticos (Leak Detector Spectron 5000 da Edwards®).

3.3.1 Termossifão da unidade em aço

Para aumentar a potência transferida pelo termossifão para a câmara de energia a tubulação de saída do evaporador passou a ter 2,54 cm de diâmetro e 90 cm de altura,

diminuindo assim a perda de carga na saída do evaporador. Na Figura 29 é possível observar o sistema projetado para distribuição do vapor na unidade em aço, composto de três tubulações de $\frac{1}{4}$ in, para compor e entrada de vapor da câmara. As dimensões do evaporador permaneceram iguais as do aparato de vidro.

Figura 29: Tubulações de vapor do termossifão da unidade em aço



Fonte: Mantelli et al (2012)

3.4 PROJETO DO CONE ALIMENTADOR

A determinação da faixa de vazões foi realizada pelo dimensionamento do Sistema de Distribuição da Alimentação (SDA), tendo por objetivo a formação de um filme contínuo por sobre a parede interna de todo tubo de destilação.

Foi realizado um levantamento bibliográfico a respeito de sistemas de alimentação de colunas de filme descendente que não trouxeram contribuição para a escolha do sistema. O modelo adotado foi baseado em um cone alimentador, e foram avaliadas por meio de simulação duas alternativas de distribuição da alimentação: um cone estático e um cone dinâmico (rotativo). Estes foram analisados por meio de fluidodinâmica computacional via simulações utilizando o *software* CFX[®]. O objetivo foi analisar a formação do filme observando a ocorrência de pontos secos. Os resultados demonstraram que não houve diferenças entre o sistema estático e dinâmico para a mistura etanol/água.

3.4.1 Dimensionamento do diâmetro do SDA

A foto na Figura 30 corresponde a uma das primeiras versões do SDA, usinada com base nos resultados das simulações. Na superfície deste cone foram fendidos pequenos canais para diminuir a velocidade superficial de escoamento do líquido, homogeneizar sua distribuição sobre a superfície, e também na parede do tubo de destilação, bem como ajustada a distribuição das perfurações no flange de sustentação que também tem papel de anel distribuidor.

Figura 30: Sistema de Distribuição da Alimentação (SDA)



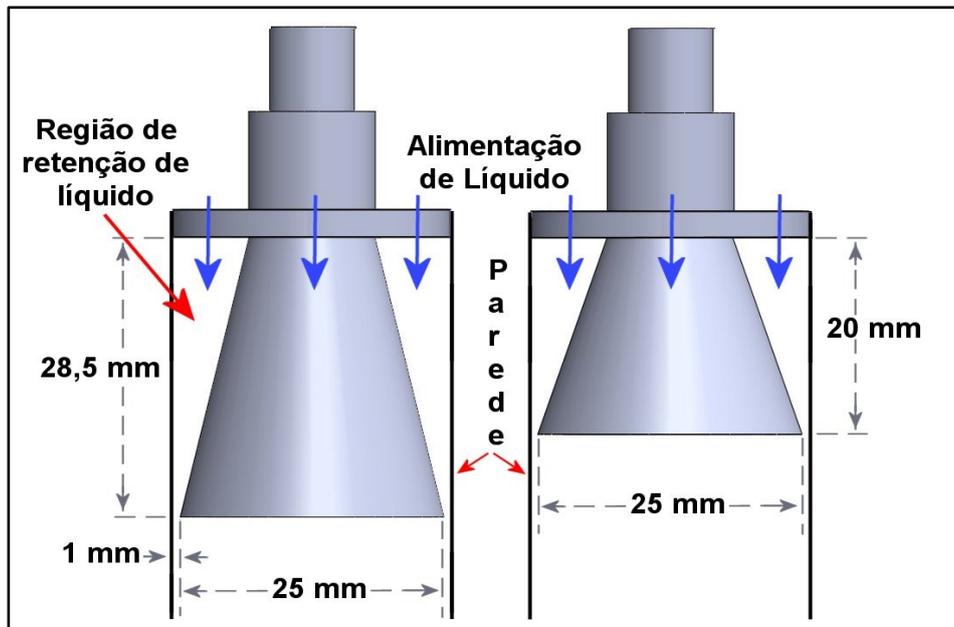
Fonte: Teleken(2013), LABTUCAL, Editado pelo Autor.

Conforme Teleken (2013) a primeira versão do cone tinha um diâmetro na base de 21 mm e a superfície externa lisa com a qual se obteve um escoamento de filme líquido nas paredes do tubo de destilação cobrindo apenas 38% da sua área total para uma vazão de 25 kg.h⁻¹. Medida esta feita com uma régua colada ao longo do tubo de vidro, partindo do ponto de alimentação até a altura em que o filme líquido iniciava o escoamento por um caminho preferencial, deixando de cobrir toda área da parede aquecida. Com esta vazão obteve-se um escoamento de filme líquido descendente molhando 74 % da parede do tubo de destilação. Com este resultado, a próxima variável a ser ajustada foi o diâmetro do SDA.

A causa da distribuição não uniforme do filme líquido na parede interna do tubo de destilação decorreu do fato de que a região entre o cone e a parede interna do tubo de destilação, Figura 31, não retinha líquido, em função da distância radial entre a borda final do SDA e a parede interna do tubo ser de 5 mm. Assim sendo, ajustes do diâmetro de base do SDA foram realizados por tentativa e erro, sendo que com um diâmetro de 25 mm (Figura 31)

foi possível obter o escoamento do filme líquido contínuo com uma espessura máxima de 3 mm, velocidade superficial máxima de 3 m.s^{-1} , para uma vazão de alimentação de 25 kg.h^{-1} de água pura à temperatura ambiente (298 K).

Figura 31: Esquema do SDA mostrando a redução da altura



Fonte: LABTUCAL, Editado pelo Autor.

3.4.2 Dimensionamento da altura do SDA

Conforme Teleken (2013) a cobertura do filme líquido sobre a parede do tubo de destilação para o SDA com diâmetro de 25 mm alcançou 87 % da área e era possível observar que a inundação da região da alimentação no cone ainda não era completa. Assim, novos testes foram realizados fazendo-se variar a altura do cone com o objetivo de:

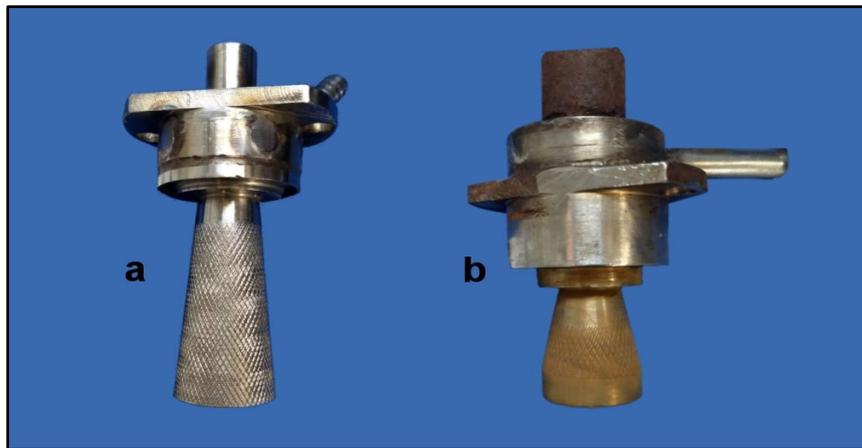
- Garantir a inundação da região entre a parede do tubo de destilação e o cone;
- Reduzir a velocidade superficial do filme líquido descendente;
- Diminuir a quantidade de ar disperso no líquido;
- Manter a espessura do filme líquido próximo a 3 mm.

Estes experimentos tiveram por base os resultados das simulações e algumas informações da literatura (STROEFER et al., 2007) e (SAIFUTDINOV, 2003). A altura do SDA foi então reduzida de 28,5 mm até 20 mm, como observado na Figura 31, que também assinala o espaço que deve reter líquido (parcialmente inundado) entre o cone e a parede do tubo de destilação.

Na Figura 32 é possível comparar dois SDA com cones de 25 mm de diâmetro, sendo o da esquerda um protótipo utilizado nos testes de dimensionamento na unidade de vidro e o da direita o cone usado na unidade em aço. Ambos com a capa da entrada de líquido.

Os experimentos realizados com o SDA de 20 mm de altura, com água a 298 K e vazão de alimentação de 25 kg.h^{-1} confirmaram a cobertura pelo filme líquido descendente de 100 % da parede do tubo de destilação (Figura 33).

Figura 32: Cone Ø 25 mm, usado na unidade em vidro (a), em aço (b)



Fonte: Base de Fotos LABTUCAL

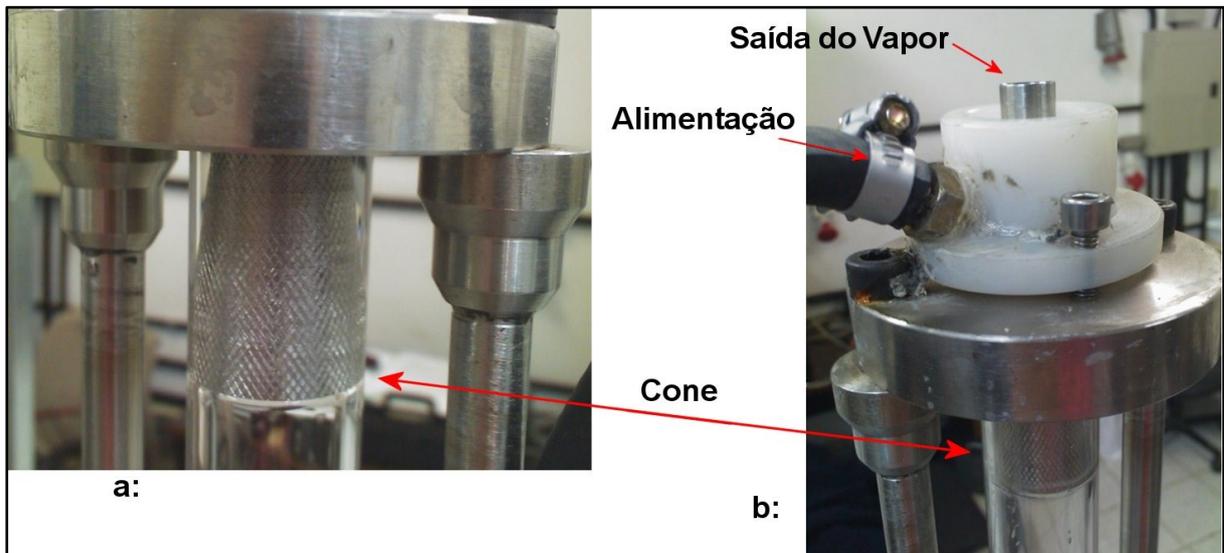
Figura 33: Visualização de 100 % de cobertura, cone altura de 20 mm



Fonte: Teleken (2013)

As fotos na Figura 34 correspondem a instalação do SDA, com a tampa de alimentação usada na fase de testes do dimensionamento do cone. No detalhe em (b) é possível visualizar o filme formado na saída do cone.

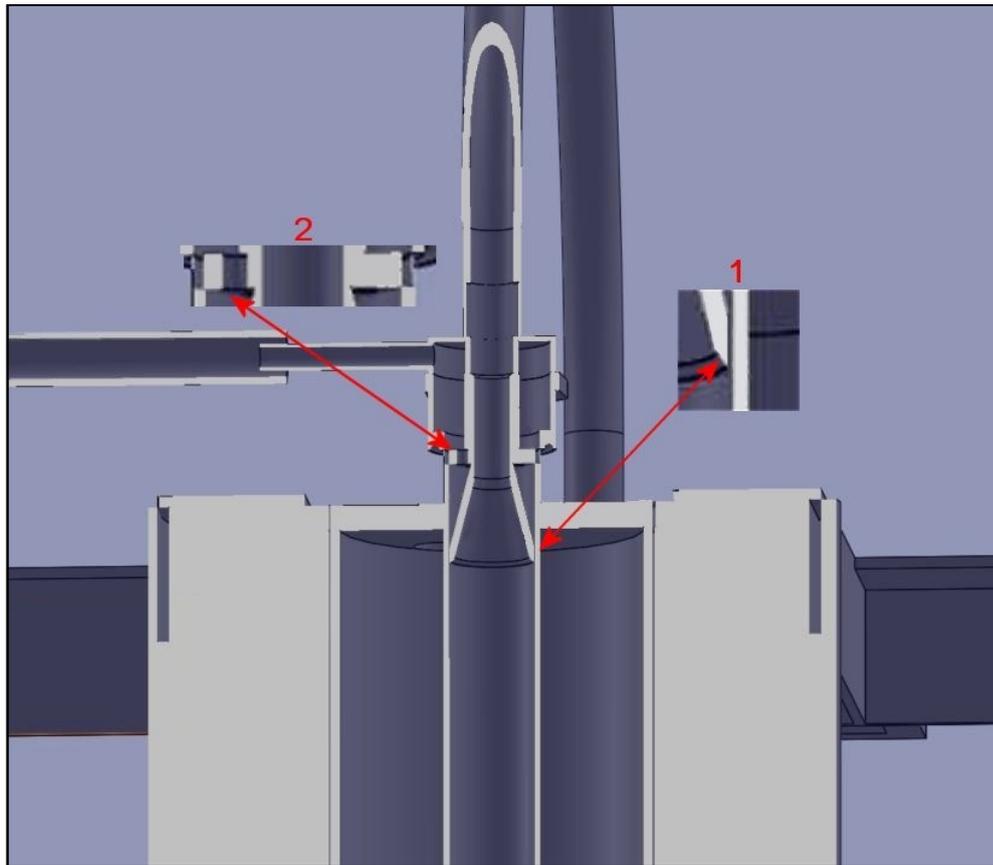
Figura 34: SDA instalado. em (a) detalhe do cone; em (b) vista completa



Fonte: Mantelli et al (2012), Montagem do Autor

A Figura 35 reproduz um corte do projeto em SOLIDWORKS do SDA instalado na unidade em aço. Nela, pode-se observar a região central por onde circula a fase vapor proveniente do tubo de destilação, atravessando a alimentação da mistura a ser destilada. O SDA final contém um chanfro na parte interna do seu maior diâmetro, destaque número 1, feito com o objetivo de diminuir a turbulência dos vapores ascendentes na entrada inferior do cone, ou saída dos vapores do canal de destilação. O anel distribuidor, destaque número 2, separa a câmara de entrada da alimentação dentro e acima do anel e mantém o espaço abaixo, entre o cone e a parede do tubo de destilação inundado. Na parte inferior do SDA o desenho reproduz: ao centro o tubo de destilação; ao seu redor a câmara de energia envolta pelo isolamento (bloco mais claro).

Figura 35: Desenho SOLIDWORKS: SDA instalado na unidade em aço



Fonte: Recorte do Autor

3.5 DETERMINAÇÃO FAIXA OPERACIONAL DE VAZÃO

Para realização dos testes experimentais foram utilizadas vazões de alimentação de 5, 10, 25 e 50 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ e água a temperatura ambiente (298 K) na pressão atmosférica. Conforme Teleken (2013) verificou-se que para a vazão de alimentação de 5 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ocorria a ruptura do filme líquido sobre a parede interna do tubo de destilação e a formação de caminhos preferenciais ao longo do tubo. Esta vazão passou a ser considerada como o limite inferior.

Assim, realizou-se um estudo com o aumento gradativo da vazão de alimentação, avaliando o comportamento do escoamento conforme o número de Reynolds, como pode ser observado na Figura 36 e resumido na Tabela 3. Segundo Ticona (2003), os escoamentos dos filmes podem ser categorizados em três regimes:

- I. fluxo laminar, se $Re_{\delta} \leq 20$;
- II. fluxo com ondas na superfície, de natureza parcialmente laminar e parcialmente turbulenta, $20 \leq Re_{\delta} \leq 4000$; e
- III. fluxo completamente turbulento, se $Re_{\delta} \geq 4000$.

Onde:

$$Re_{\delta} = 2\Gamma/\mu_l$$

Sendo:

- I. Γ : é a vazão mássica por unidade de perímetro do tubo;
- II. μ_l : viscosidade dinâmica do fluido;

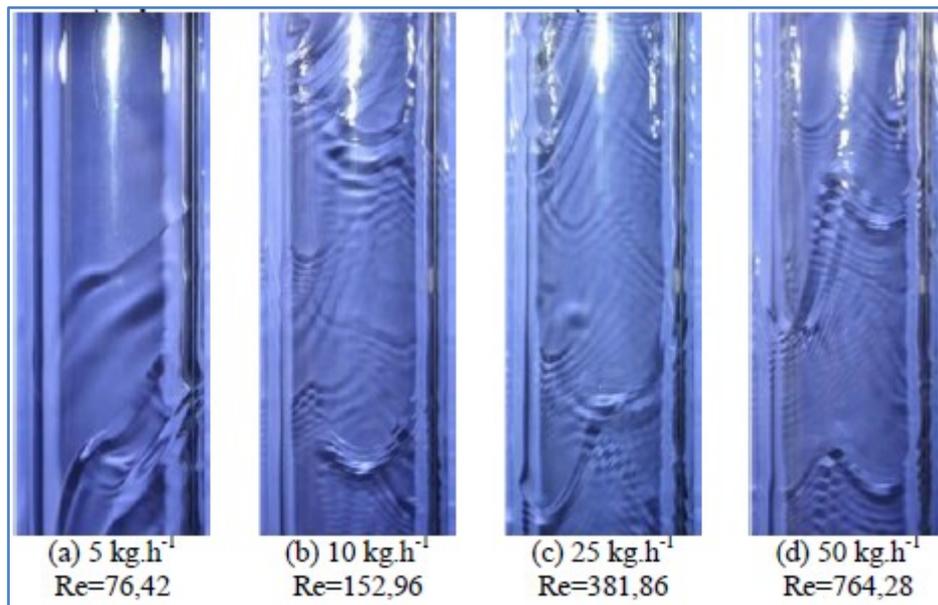
E, sendo:

$$\Gamma = \dot{m}/\pi D$$

Onde:

- I. \dot{m} : é a vazão mássica, kg.h^{-1} ;
- II. D : diâmetro do tubo, m.

Figura 36: Escoamento, diferentes vazões de alimentação, tubo de destilação



Fonte: Teleken (2013)

Nos experimentos com vazões de 10, 25 e 50 kg.h^{-1} obteve-se 100 % de cobertura da parede pelo filme líquido descendente, conforme pode ser visto na Figura 36. Sendo assim a faixa de valores a ser testada posteriormente para avaliação da eficiência do SDA no processo de destilação foi escolhida entre 10 e 25 kg.h^{-1} com ponto central de $17,5 \text{ kg.h}^{-1}$, pois nesta faixa de vazão observou-se a formação e manutenção do filme líquido descendente com valores de velocidade superficial do líquido e espessura do filme desejado.

Tabela 3: Regimes dos escoamentos ensaiados

Vazão (kg.h ⁻¹)	5	10	25	50
Reynolds	76,42	152,96	381,86	764,28
Regime	laminar	transição	transição	turbulento

Fonte: Teleken (2013)

Complementando o SDA, a saída do vapor resultante da vaporização do filme descendente se fez por dentro do sistema de alimentação, mediante a construção de um canal de 12 mm.

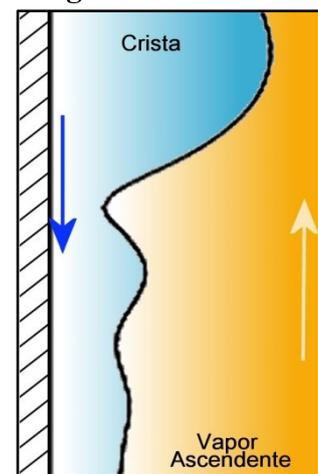
De posse do dimensionamento do SDA (Figura 31), foram feitos estudos para minimizar os efeitos da perda de carga e condensação da fase vapor ao escoar pelo canal interno ao SDA. Como conclusão realizou-se um chanfro de 50°, removendo o ângulo reto da borda interna do canal, de modo que o vapor pudesse escoar com maior facilidade para o topo da unidade. O ângulo do chanfro foi construído pelo corte oblíquo até a metade do cone de 10 mm (Teleken 2013).

3.5.1 Possível Influência do Movimento Ondulatório

As ondas observadas na Figura 36 são influenciadas por diversos fatores. Mesmo que a parte inicial do filme apresente uma superfície não ondulada, o escoamento nesta região transporta informação de perturbações ocorridas no sistema de alimentação. As ondas que se formam apresentam um formato como esboçado na Figura 37 e são descritas na literatura (DIETZE et al., 2014) como contendo duas regiões:

- A crista da onda considerada uma região inercial, que concentra a maior parte do líquido, onde o número de Reynolds é maior que o calculado para o escoamento;
- Uma longa e fina película ondulada que é considerado uma região visco-capilar, onde a capilaridade e/ou as forças viscosas predominam.

A onda que se desloca por sobre o escoamento arrasta em seus vórtices as partículas líquidas, cujo movimento dentro da onda segue o campo da velocidade. Além de garantir a mistura exerce influência sobre a dinâmica das bolhas.

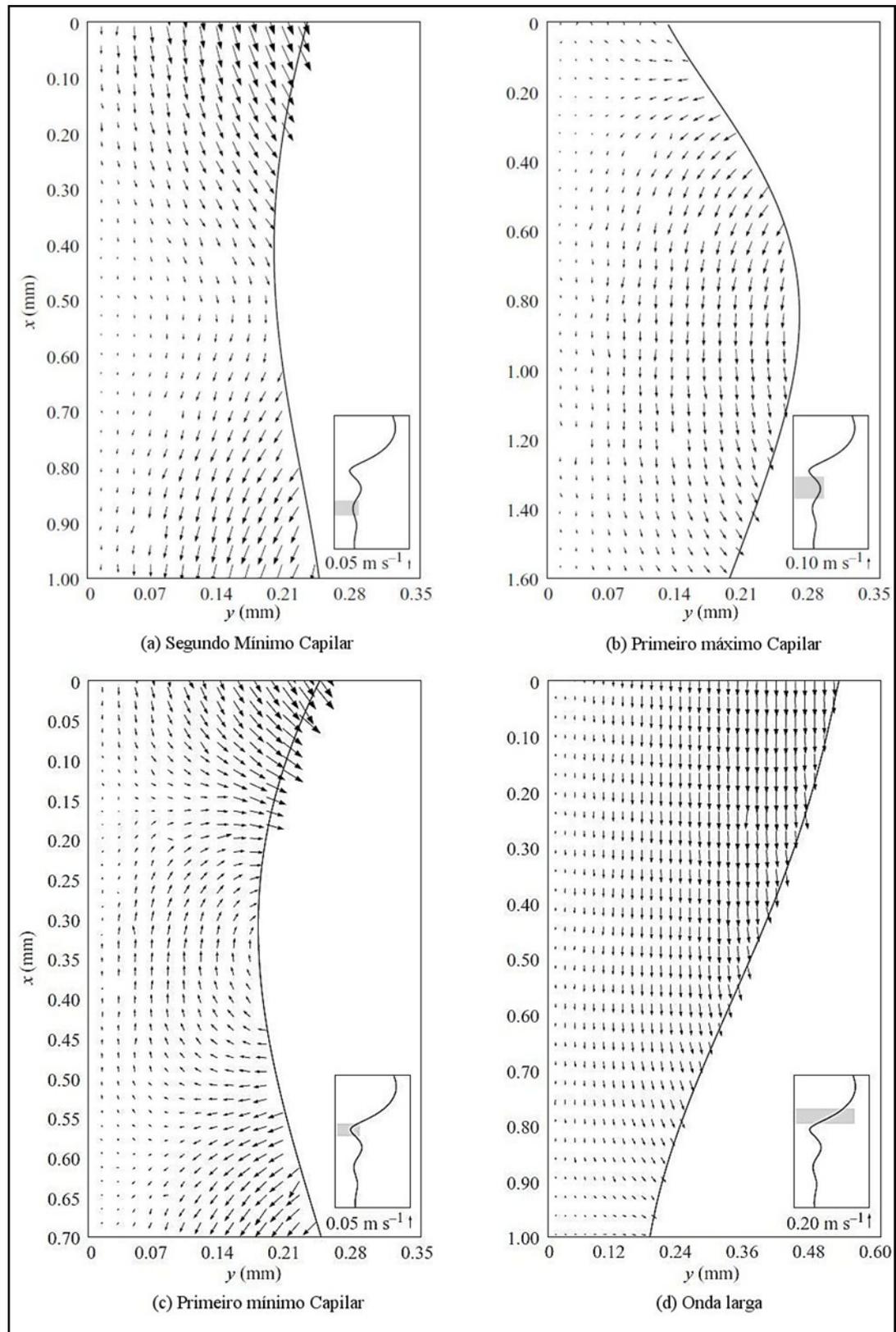
Figura 37: A onda

Fonte: O Autor

Ainda conforme Dietze et al. (2014), na região inercial, surge um complexo conjunto de vórtices em diferentes escalas, que são mais complicados do que as variações de espessura do filme sugere. Por outro lado, o fluxo na região visco-capilar de fluidos de grandes número de Kapitza (Ka), como a mistura de água e álcool empregada na destilação, é totalmente governado pela curvatura local da superfície livre através da ação de forças capilares, que impõem a distribuição de pressão no filme líquido. O escoamento exibe uma região próxima da alimentação de escoamento suave e na medida em que progridem as ondulações vão se desenvolvendo. Se essas ondulações se deslocam suficientemente a jusante, elas se rompem, descontinuando, e viajam como distúrbios tridimensionais isolados, que também podem interagir num cenário mais complexo. No caso da destilação, é necessário considerar também a influência sobre as ondas da variação da densidade e da viscosidade pela variação da concentração e da temperatura ao longo do duto.

Em um experimento cujos resultados podem ser qualitativamente aplicados ao escoamento da Figura 36 Dietze et al. (2009) correlacionaram a velocidade espacial com a dinâmica da onda empregando instrumentação ótica para medição das velocidades: *laser doppler velocimetry* (LDV) e *particle image velocimetry* (PIV); e para medição da espessura do filme a técnica *Confocal Chromatic Imaging* (CCI). Neste experimento a frequência de oscilação é imposta. Realizaram deste modo, variações sistemáticas do número de Reynolds ($Re = 8,6$ até $15,0$) e da frequência de excitação ($f = 16$ até 24 Hz). A Figura 38 representa vetores de velocidade na seção transversal do filme líquido para condições de fluxo ($Re = 15,0$, $f = 16$ Hz). Imagens diferentes capturam o campo de velocidade em momentos diferentes na evolução de uma onda superficial. Assim, os gráficos vetoriais são organizados na ordem em que um observador veria as regiões correspondentes das ondas passarem, começando com o segundo mínimo capilar (Figura 38 (a)) e terminando com a grande onda (Figura 38(d)). Em cada figura, a superfície livre do filme determinada a partir de imagens PIV é exibida em um pictograma, sendo incorporado destaque da região considerada do filme. Além disso, abaixo de cada pictograma, é exibido um vetor de velocidade de referência com o comprimento escolhido adequadamente.

Figura 38: Vetores de velocidade na vessão transversal do filme líquido



Fonte: Dietze et al. (2009)

Na região do primeiro mínimo capilar, representada na Figura 38(c), a mudança na curvatura da superfície livre é tão grande que o gradiente de pressão adversa resultante leva à reversão do fluxo e ao desenvolvimento de um redemoinho. Desse modo, o gráfico vetorial na Figura 38 (c) constitui a primeira evidência experimental clara da existência de separação de fluxo na região de ondas capilares de filmes líquidos em queda. O tamanho do redemoinho é tal que não está totalmente contido no filme líquido, assumindo uma forma aberta com linhas de fluxo terminando na superfície livre.

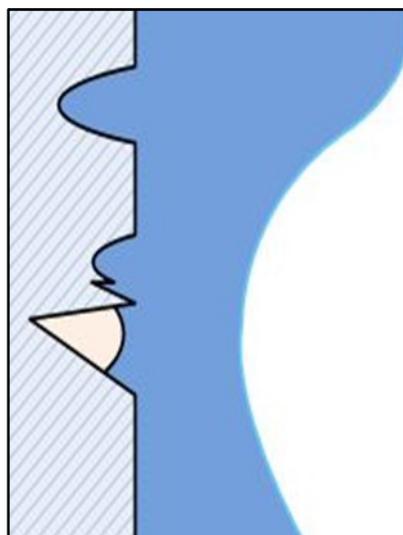
Esses estudos mostram que os campos vetoriais de velocidade nos perfis turbulentos no escoamento na região com ondas não é formado por vetores totalmente paralelos, podendo variar em módulo, direção e sentido.

Por outro lado, uma bolha de vapor dentro de uma cavidade rugosa na parede do duto (Figura 39) é influenciada pelo movimento ondulatório do filme que escoava sobre ela, não apenas pela variação da espessura do filme, mas também pelas variações de velocidade do escoamento e conseqüente variação de pressão.

Numa rugosidade uma bolha nascendo com uma sucessão de ondas inerciais de dimensões variáveis passando sobre si, a uma velocidade de cerca de 3 mm/s, seguidas de ondas visco-capilares de diferentes comprimentos, experimenta instantâneas variações:

- De pressão,
- Do coeficiente de transferência de calor local,
- Do arraste.

Figura 39: Nascendo sob ondas



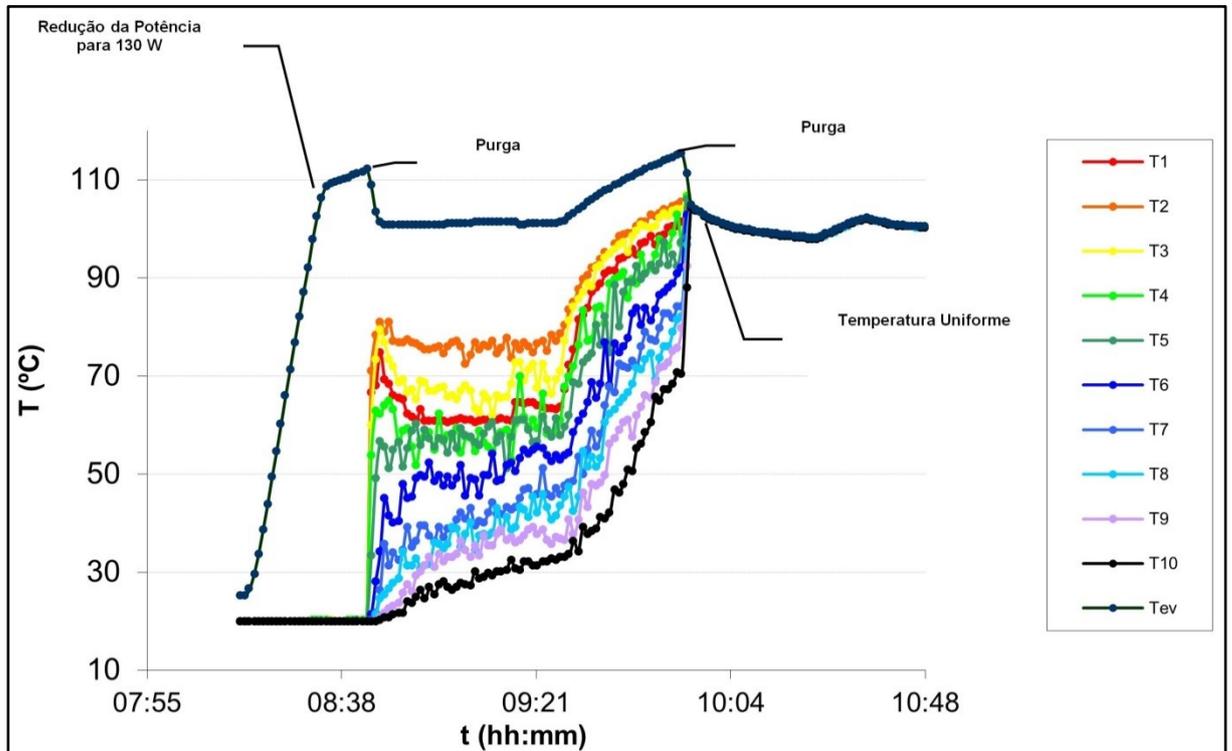
Fonte: O Autor

3.6 EXPERIMENTOS COM O TERMOSSIFÃO EM CIRCUITO

Segundo Tavares (2010), os primeiros ensaios realizados foram para verificar se o circuito do termossifão estava operando de maneira convencional. Isto foi realizado numa operação sem a circulação de água no tubo de destilação, sem vácuo no tubo de isolamento externo, sem gases não condensáveis e em situação de convecção livre. O ar presente na câmara de energia é removido através de consecutivos procedimentos de purga, até que o perfil longitudinal de temperaturas dentro da câmara de energia seja uniforme.

O gráfico da Figura 40 apresenta o histórico de temperatura dos termopares da câmara de energia e do termopar situado no evaporador (Tev.). Neste gráfico é apresentada a leitura dos dez termopares distribuídos uniformemente no interior da câmara. Pode-se observar que inicialmente a câmara de energia estava com a sua temperatura uniforme ao longo do seu comprimento longitudinal, em um valor de aproximadamente 20°C. Assim que a fonte de potência foi ligada a 540 W, a água contida no evaporador começa a aquecer e a elevação da temperatura é lida primeiramente no termopar Tev, permanecendo a temperatura na câmara de energia constante. Quando a temperatura da água no evaporador ultrapassou o valor de 110°C, a potência de aquecimento do evaporador foi reduzida para 130 W, o que pode ser percebido pela redução da inclinação da rampa de aquecimento. Após alguns minutos, um procedimento de purga foi executado e por consequência pode ser visualizada uma súbita queda na temperatura do evaporador, que estabiliza por volta de 100°C. Durante o intervalo de tempo, em que a temperatura do evaporador permaneceu estável, pode-se notar a estratificação da temperatura na câmara de energia, indício de que o vapor atinge esta região, que ainda está em contato com o ar. Após outro intervalo de tempo a potência do evaporador foi aumentada para 350 W e quando a temperatura do evaporador alcança novamente de cerca de 110 °C, uma sequência de procedimentos de purga foi realizada, até que todos os termopares indicassem uma temperatura uniforme na câmara de energia. Após a sequência de procedimentos de purga, a temperatura permaneceu uniforme ao longo de toda a câmara de energia, no mesmo nível da temperatura do evaporador, comportamento típico de um termossifão.

Figura 40: Temperatura da câmara de energia versus tempo: partida e estabilização



Fonte: Tavares (2010)

3.7 ACOPLAMENTO DA CÂMARA DE ENERGIA COM A DESTILAÇÃO

Este item resume um conjunto de experimentos que foram realizados para avaliar o acoplamento térmico entre a câmara de energia e o duto de destilação.

A câmara de energia foi projetada para operar em duas condições:

- Operação Isotérmica, quando a câmara de energia inicia a operação em condição de vácuo, sendo preenchida pelo vapor proveniente do evaporador. Nesta condição, as propriedades dos termossifões garantem que toda a parede de condensação está a temperatura constante.
- Operação em Perfil, quando a câmara opera com um volume conhecido de gás não condensável confinado no seu topo pela circulação do vapor proveniente do evaporador. Nesta condição, as propriedades dos termossifões garantem que na parede de condensação é formado um gradiente de temperatura.

Estas condições teóricas de operação da câmara de energia foram avaliadas experimentalmente de modo a subsidiar a interpretação dos resultados do acoplamento da

câmara de energia com o tubo de destilação. Esses ensaios foram realizados na unidade em vidro, mas os resultados obtidos podem ser estendidos para a unidade em aço.

A câmara de energia é equipada permanentemente com um conjunto de dez termopares axialmente equidistantes, sendo:

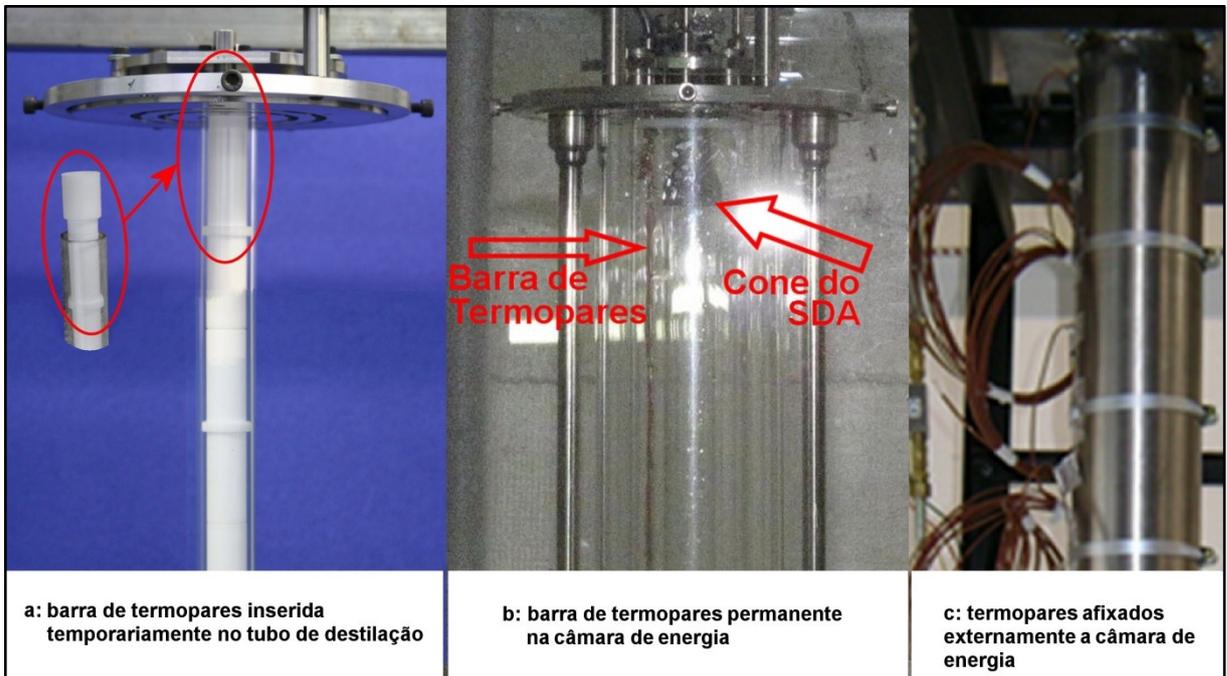
- Na unidade em vidro estes termopares estão afixados numa barra metálica localizada num ponto central na região anelar da câmara de energia, Figura 41 (b), e, através de um passa cabo estanque, o cabeamento alcança os instrumentos de registro;
- Na unidade em aço, estes termopares estão afixados na lateral externa da câmara de energia Figura 41 (c), devido à possibilidade desta operar em pressões mais elevadas do que na unidade em vidro e com conseqüente limitação do passa cabo;

Conforme pode ser visualizado na Figura 41 (a), para o registro do efeito do acoplamento entre a câmara de energia e o filme descendente, foi inserida temporariamente uma barra tubular de PTFE⁵, com diâmetro de 21 mm, no centro do tubo de destilação, contendo axialmente equidistantes 10 termopares. Esta barra ocupa o espaço originalmente destinado ao vapor do destilado, formando um espaço anelar de 2,7 mm. Deste modo foi possível medir o comportamento da câmara de energia quando aquecendo um fluxo anelar descendente de água. Na Figura 41 (b), a imagem ao centro corresponde à unidade em vidro pronta para destilar, sendo assinalada a barra de termopares posicionada no centro do anelar da câmara de energia e que a integra nesta posição de forma permanente. É possível observar, também, o cone do SDA. Complementando, a câmara de energia foi instrumentada com um transdutor de pressão. A Figura 41 (c) ilustra com a posição dos termopares permanentes afixados no lado externo da câmara de energia da unidade em aço.

Neste experimento, a película de destilado é simulada por um escoamento anelar de água, formado ao redor do tudo de teflon dentro do canal de destilação, obtendo-se assim um filme líquido descendente semelhante ao filme da destilação, sendo alimentada com vazão de 21 L/h e temperatura controlada na faixa de 50 °C a 80 °C. A Tabela 4 lista a posição dos vinte termopares tipo K, os quais estão instalados na câmara de energia e no tubo de destilação. Conforme Tavares (2010), a distância medida é com relação à base da câmara de energia. A incerteza de medição da temperatura combinada com o sistema de aquisição de dados mencionado é de 0,8°C, conforme a calibração feita no laboratório.

⁵ PTFE: Politetrafluoretileno, ou Teflon, marca registrada da Dupont®.

Figura 41: Detalhe da instalação dos termopares na unidade em vidro e em aço



Fonte: Edição do Autor, Base de Fotos LCP/EQA e LABTUCAL

Tabela 4: Posição dos termopares instalados para o experimento

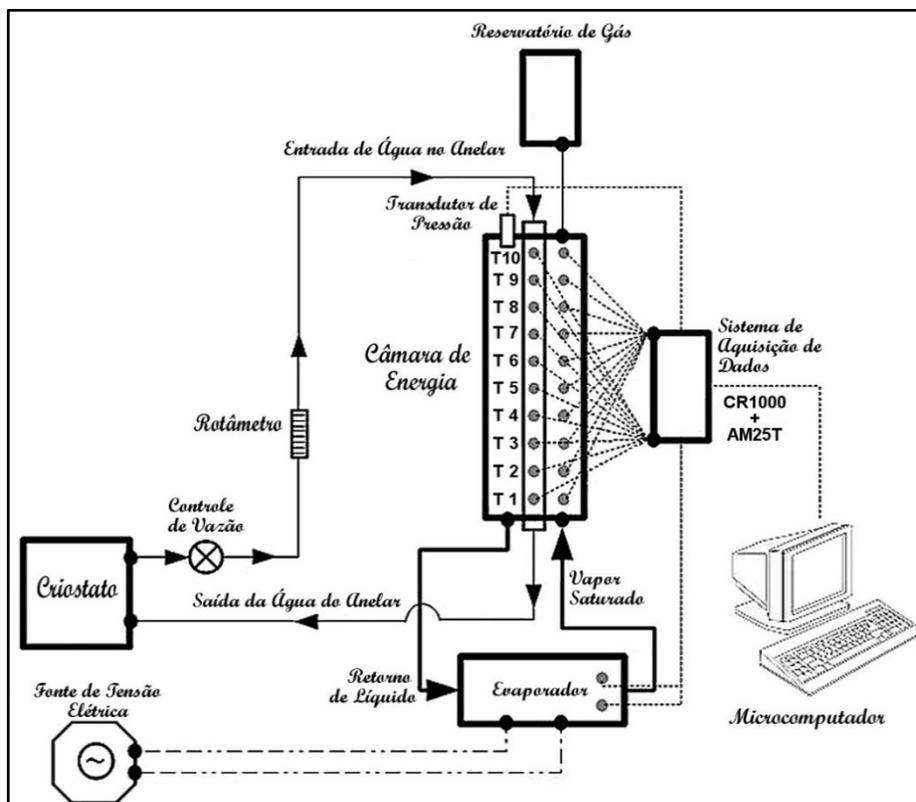
Termopar	Câmara (cm)	Canal (cm)
T1	3	0,5
T2	12,5	11,6
T3	22	23
T4	32	31,8
T5	41	43
T6	50,5	53,5
T7	61,5	64,4
T8	69,5	74,8
T9	79,5	84,7
T10	89,5	96,4

Fonte: Tavares (2010)

A leitura da pressão interna da câmara de energia foi feita com um transdutor de pressão absoluta, faixa de 0 a 1,7 bar, incerteza de 0,25% de fundo de escala e com capacidade de operar nas temperaturas de -40°C a 168°C .

Um diagrama da unidade conforme instrumentada para a realização do experimento está representado na Figura 42 que esboça a distribuição dos termopares ao longo do interior da câmara de energia e do canal de destilação. Conforme Tavares (2010), os sinais são aquisitados por um sistema da Hewlett Packard e exibidos no microcomputador em um programa desenvolvido no software Labview[®]. A água circula pelo anelar no tubo de destilação e retorna aquecida, sendo resfriada à temperatura predeterminada e bombeada através de um banho térmico Lauda[®] que assim mantém a circulação. A medição da vazão é realizada por um rotâmetro da marca Conaut[®]. Tal equipamento foi calibrado para as medições da vazão mássica da água. O fornecimento de energia elétrica para as resistências do evaporador foi utilizado um regulador de tensão do tipo *varivolt*. Para a leitura da potência fornecida pela fonte reguladora de tensão, foi empregado um wattímetro da marca Minipa[®].

Figura 42: Diagrama da instrumentação para o experimento.



Fonte: Adaptado de Tavares (2010)

3.7.1 Análise do Acoplamento Térmico do Termossifão e da Destilação

O acoplamento térmico entre a câmara de energia e o canal de destilação ao longo da parede corresponde à principal transferência de energia entre os dois sistemas. No entanto, as dificuldades experimentais limitaram as informações possíveis de serem obtidas.

Com a presença de gás não condensável foram realizados ensaios térmicos para avaliar a integração da câmara de energia com o canal de destilação. O aparato experimental foi modificado, com a inserção de uma barra de termopares no canal de destilação e o emprego do sistema de circulação de água para a simulação do filme descendente no anelar, mantido o isolamento a vácuo.

Para os testes realizados foram utilizados como parâmetros experimentais a temperatura da água de entrada, a potência fornecida ao evaporador, à quantidade de gases não condensáveis dentro da câmara de energia e a vazão mássica da película descendente no canal de destilação.

A Figura 43 (a) reproduz um gráfico da temperatura em função do tempo para a câmara de energia e em (b) para o canal de destilação. O experimento foi realizado com 1,4 g de ar seco e temperatura de circulação da água de 70 °C, em regime transitório dado as variações de potência. A massa de ar (GNC) foi determinada pela medição da pressão interna na câmara de energia, com a unidade fria, descontada a pressão de vapor da água. Isto equivale a uma pressão inicial de 0,34 bar.

Nesse gráfico é possível observar que à medida que a potência aplicada no evaporador aumenta, os níveis de temperatura dentro da câmara de energia e do canal de destilação também aumentam, apresentando patamares bem definidos para cada faixa de potência aplicada.

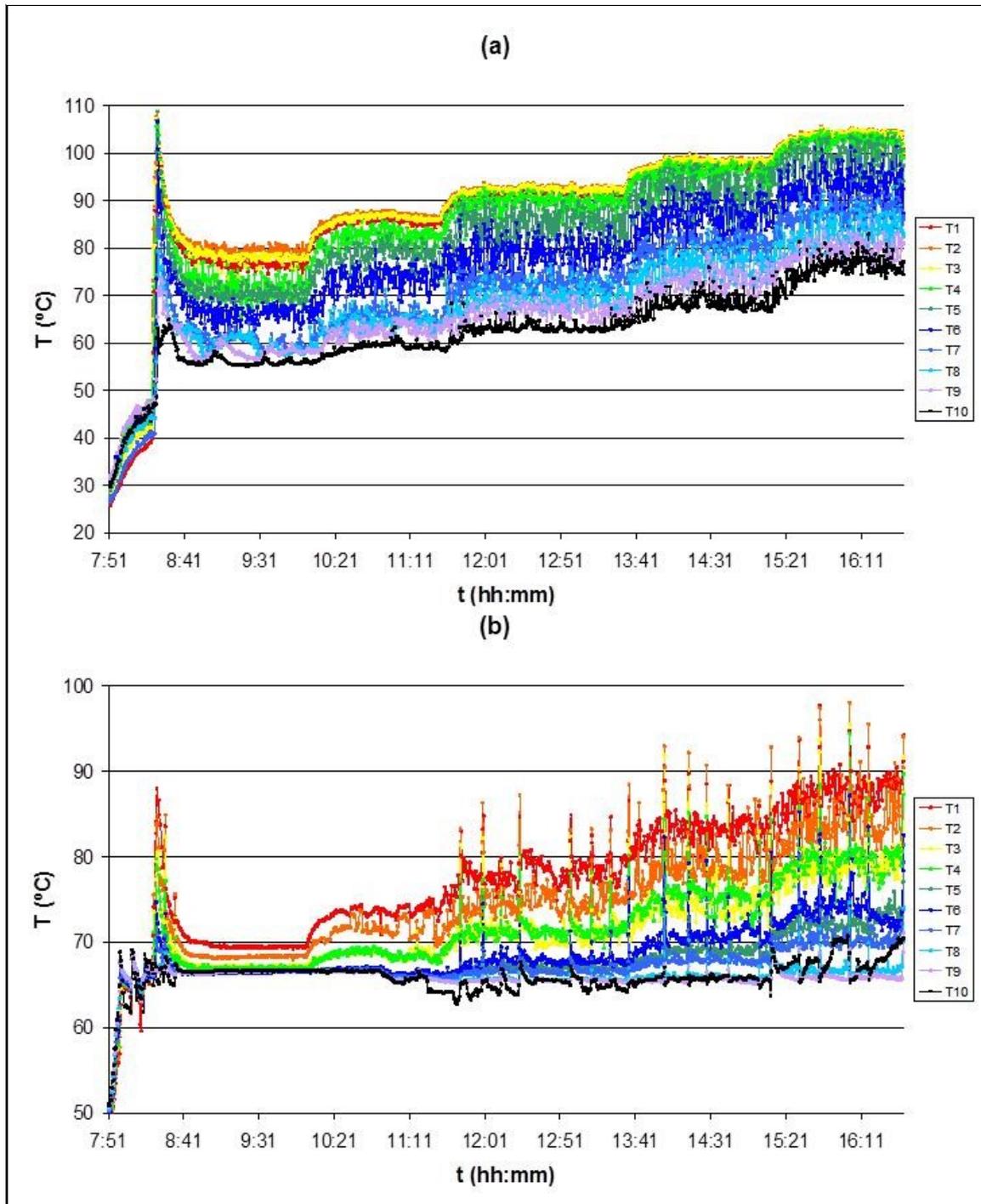
Na Figura 43 (b), referente ao canal de destilação, pode-se observar que à medida que a potência aumenta as diferenças de temperatura entre as extremidades do canal também aumentam em decorrência do calor absorvido pela água no anelar. A taxa de calor absorvido pela água é determinada pelo produto da vazão no anelar pela diferença de temperaturas entre a base e o topo do canal. Por consequência, se a vazão de entrada permanece constante, com o aquecimento, o fluxo de água aumenta.

Por diversas vezes o bombeamento da água circulante no canal de destilação foi

cortado subitamente para evitar o acúmulo de bolhas de ar, que ficavam presas e prejudicavam as leituras de temperatura (desgaseificação). O corte súbito do bombeamento estagna a água dentro do canal de destilação, provocando o desprendimento da grande maioria das bolhas de ar da parede, as quais ascendem para topo do canal, de onde são retiradas. Porém, o processo de corte súbito faz com que a água ainda presente no canal de destilação superaqueça, elevando rapidamente a sua temperatura, provocando os picos de temperatura observados no gráfico da Figura 43 (b). Cada pico de temperatura representa um processo de corte súbito do bombeamento de água no canal de destilação. Pode-se observar também que toda a operação foi realizada em condição de aquecimento, sem que a temperatura no anelar do canal de destilação alcançasse o ponto de ebulição.

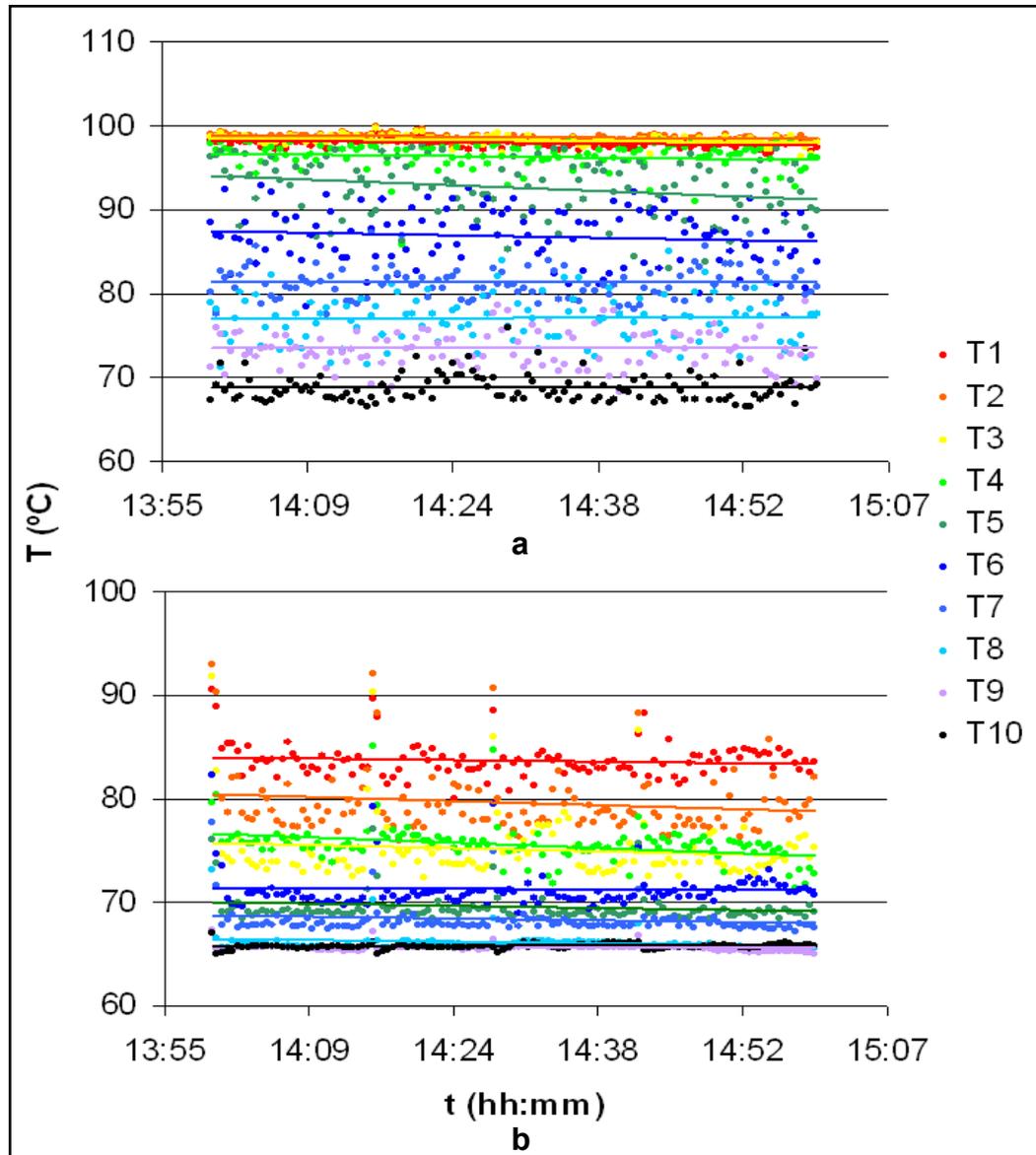
A Figura 44 reproduz os gráficos da temperatura em função do tempo, após o regime permanente ter sido atingido. Cada dado de temperatura é calculado pela média aritmética dos valores adquiridos depois de ter sido alcançado o regime permanente, para uma potência de 450 W. Para a constatação da condição de regime permanente os coeficientes angulares da regressão linear feita com os dados obtidos para cada termopar é avaliada. Para os dados da Figura 44 os valores calculados para o coeficiente angular são da ordem de grandeza de 10^{-3} °C/h, um valor aceitável como próximo de zero, considerando o sistema de medida.

Figura 43: Histórico de temperatura para a câmara de energia (a) e para o canal de destilação (b) dos experimentos com 1,4 g de ar seco e a temperatura de circulação da água é de 70 °C, para quatro níveis de potência.



Fonte: Tavares (2010)

Figura 44: Histórico de temperatura da câmara de energia (a), e do canal destilação (b) para uma situação considerada de regime permanente, com potência de 450 W.



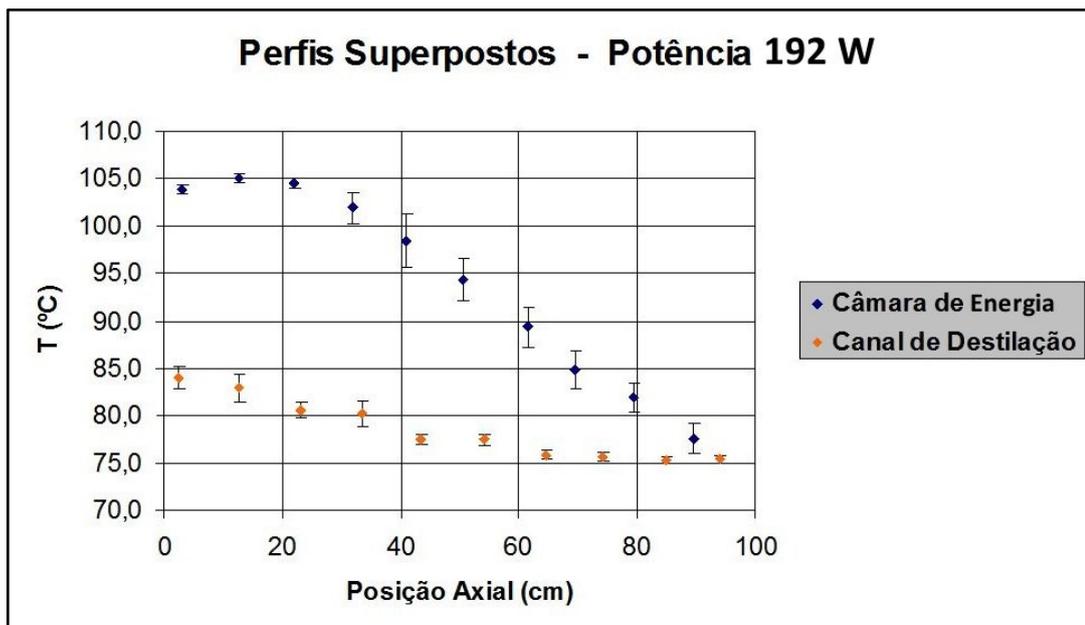
Fonte: Tavares (2010)

3.7.2 Análise Térmica do Termossifão

Para este fim, foram realizados ensaios com cargas térmica de 7 W, 73 W, 131 W e 192 W. A temperatura de entrada da água foi de 70 $^{\circ}\text{C}$, vazão 21 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ e 1,5 g de massa de ar seco (gás não condensável).

Considerando a carga térmica de 192 W, a Figura 45 permite analisar o acoplamento do perfil de temperatura da câmara de energia e o perfil dentro do canal de destilação. Observa-se que as regiões onde se espera a maior taxa de transferência de calor estão localizadas na base do tubo de destilação. A marca de zero centímetro corresponde à base do canal e 100 centímetros ao topo. Pode-se verificar que a câmara de energia transfere uma quantia maior de calor na região inferior e menor na região superior da coluna. Mesmo assim, a elevação de temperatura entre a alimentação e a base é de aproximadamente 15 °C, sendo o comportamento o de aquecimento sem ebulição. No entanto essa faixa de potência é adequada para a destilação da mistura alcoólica a ser alimentada.

Figura 45: Perfil de temperatura na câmara de energia e no canal de destilação para potência de 192 W



Fonte: Mantelli et al (2012)

Pode-se observar que com o aumento da potência do dispositivo ocorre o aumento da amplitude de temperatura na câmara de energia e no canal de destilação. A massa de ar seco, que atua como gás não condensável, influencia sensivelmente o perfil de temperatura da câmara de energia, que por sua vez influencia o perfil de temperatura do canal de destilação. Com isto, a variação de temperatura entre o topo e a base da coluna pode aumentar, caso isto seja desejado.

3.8 PROJETO DO PROTÓTIPO DE DESTILAÇÃO EM FILME DESCENDENTE

Tanto a unidade em vidro como a unidade em aço tem o mesmo fluxograma, sendo construída de forma recirculante, operando em modo contínuo, ou seja, os produtos da destilação são novamente misturados, estabilizados à temperatura de entrada e novamente alimentados no SDA.

Para o dimensionamento dos vasos e tubulações, além dos dados da operação dos ensaios de acoplamento descritos anteriormente, foi empregado o simulador Aspen Plus que, mesmo não possuindo um modelo para o destilador tipo *falling film*, possui um modelo para o evaporador *falling film*, no pacote *Aspen Shell & Tube Exchanger* apenas para cálculo da temperatura de saída. Sabendo-se que a energia gasta por um evaporador pode ser aproximada pela soma das parcelas de energia gasta por uma série de expansões súbitas isoentálpicas (*flash*), um artifício utilizado é simular um evaporador como sendo uma sequência de vasos de expansão (*flash*).

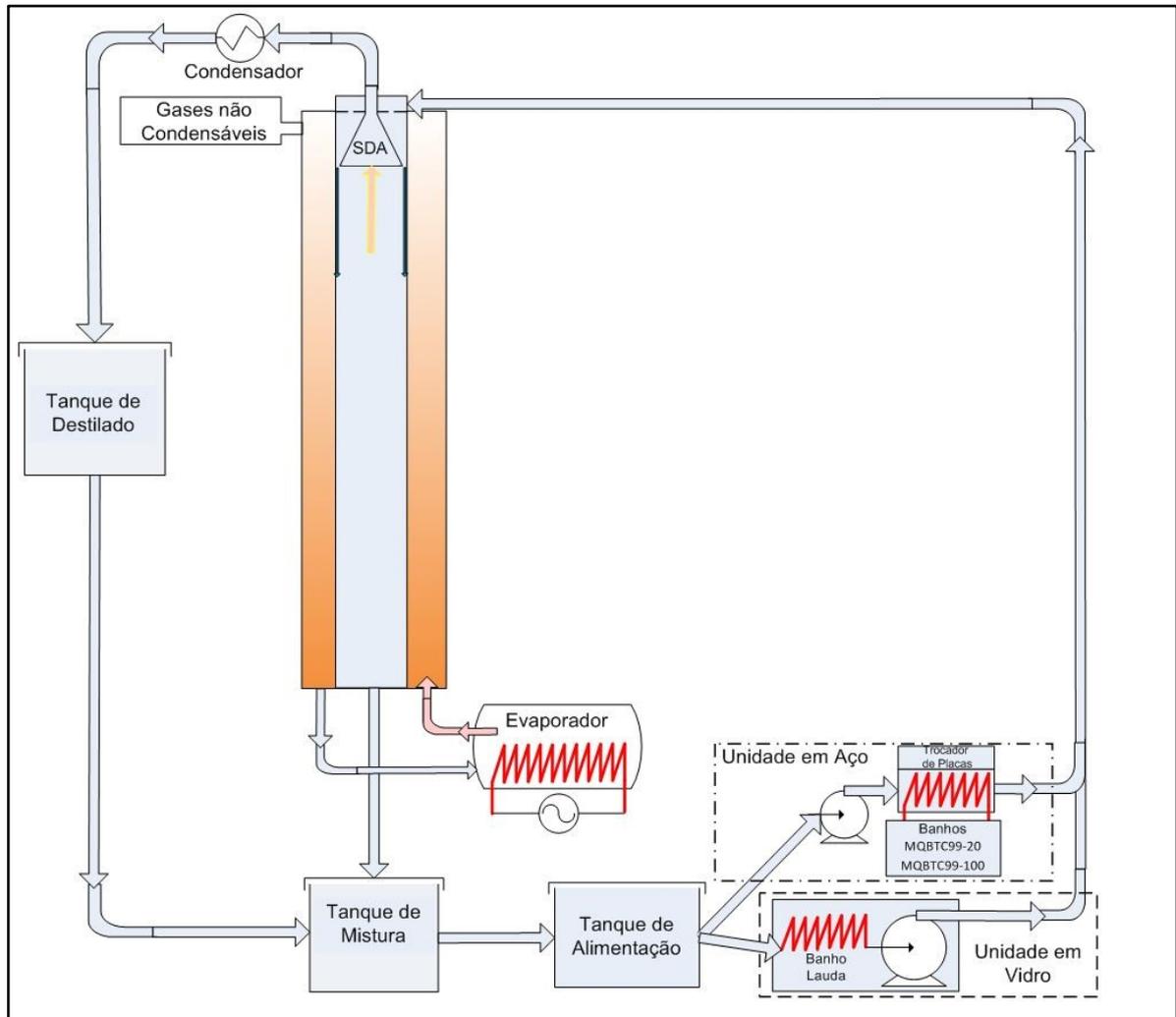
Conforme representado na Figura 46 os tanques de acúmulo foram dimensionados para 2 horas de operação. O tanque de destilado é responsável pelo acúmulo da mistura que poderia ser reinjetada, na forma de reciclo, no tubo de destilação (opção não implementada). O tanque misturador, que recebe tanto a corrente de destilado como de resíduo, é importante na medida em que sua inclusão minimiza perturbações no tanque de alimentação. O projeto definiu esses tanques também com o objetivo de amostragem para análise de composição de todas as correntes. Esses pontos de amostragem foram instalados por meio de válvulas. A dimensão dos tanques pode ser vista na Tabela 5.

Tabela 5: Volume dos Tanques

Tanque	Unidade em Vidro	Unidade em Aço
	Volume (L)	Volume (L)
Mistura	27	60
Alimentação	13	60
Acumulador	6	10

Fonte: Parisotto (2013), Mantelli et al (2012), o Autor

Figura 46: Esquema dos fluxos na unidade da destilação



Fonte: Esboço do Autor

A câmara de energia foi então projetada para manter um perfil de temperatura suave ao longo do tubo de destilação variando de 75 °C no topo do tubo (região da alimentação) e 95 °C na base do tubo, conforme os resultados obtidos experimentalmente e por meio das simulações anteriormente apresentadas.

3.9 INSTRUMENTAÇÃO

A unidade em vidro e a unidade em aço foram instrumentadas com sensores de temperatura, de pressão e de vazão, conforme a Tabela 6. A localização dos instrumentos da coluna de destilação está diagramada na Figura 47.

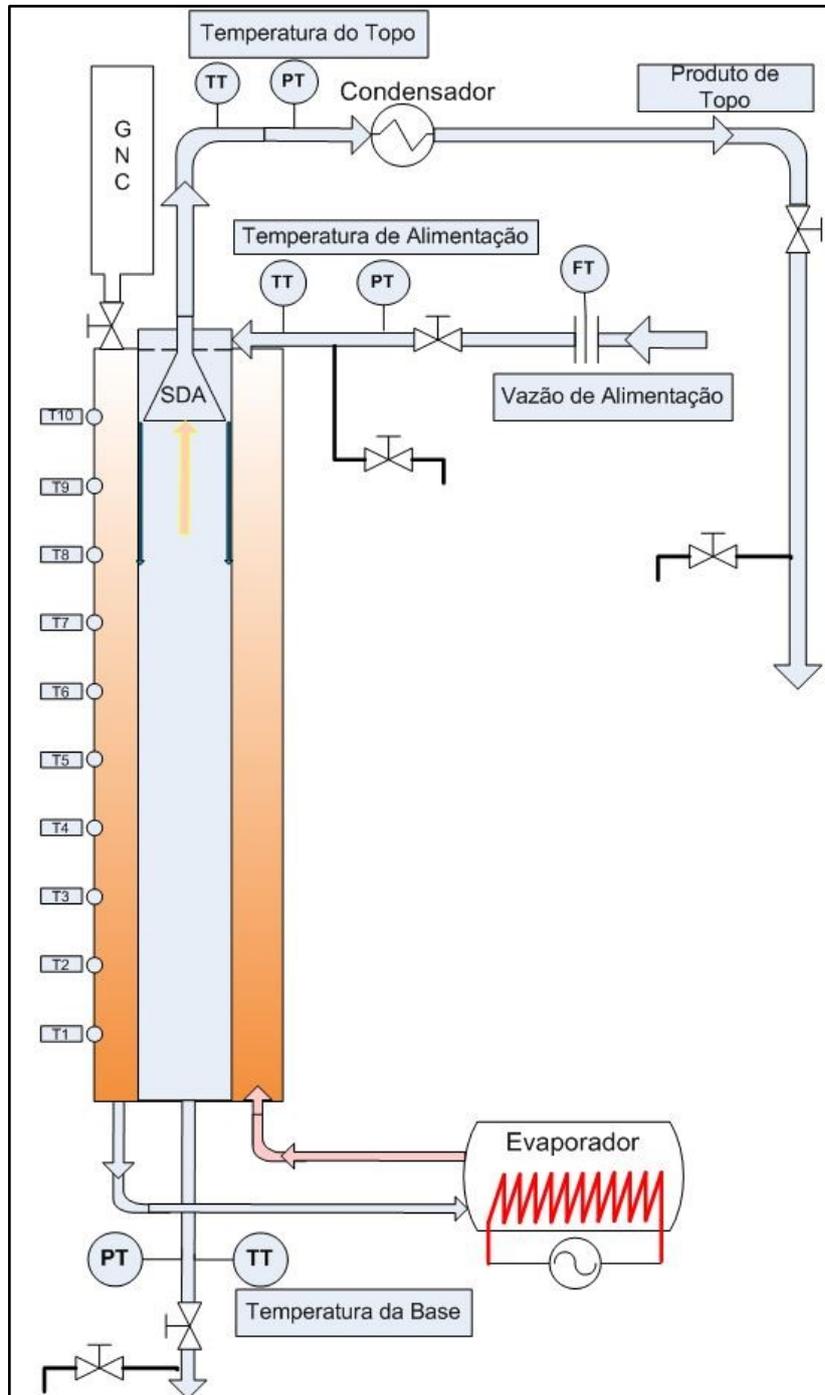
Tabela 6: Instrumentação das unidades em vidro e em aço

Equipamento	Instrumento	Unidade	Qt.	Observação
Câmara de Energia	Termopares K	vidro	10	em uma barra no centro da câmara de energia
		aço	10	situados na face externa da câmara de energia
	Pressão	vidro e aço	1	transdutor pressão Omega®, modelo PX32B1-025
Tubo de Destilação	Termopares K	vidro e aço	2	situados no topo, na tubulação de alimentação
	Termopares K	vidro e aço	2	situados na base, na tubulação de saída
	Vazão	vidro e aço	1	transmissor situado na alimentação
	Pressão	vidro e aço	1	sensor piezoresistivo, topo canal de destilação
	Pressão	vidro e aço	1	sensor piezoresistivo, base canal de destilação
	Aquecimento	vidro	1	banho termostático alimentação
	Aquecimento	aço	1	trocador de calor alimentação
Evaporador	Termopares K	vidro e aço	2	situados no evaporador
	Termopares K	vidro e aço	3	1 termopar p/ cada corrente de entrada e saída
	Aquecimento	vidro		resistência
		aço	2	resistências de 1200W
			1	relé estado sólido e controlador dedicado
Tanque de Destilado	Termopares K	vidro e aço	2	
	Nível	vidro e aço	1	
Tanque de Mistura	Termopares K	vidro e aço	2	
	Nível	aço	1	sensor capacitivo (WSC404), haste 450 mm
Tanque Alimentação	Termopares K	vidro e aço	2	
	Nível	vidro e aço	1	
Condensador	Termopares K	vidro e aço	2	Vidro: banho termostático; Aço: água ambiente.
Reservatório de GNC	pressão	vidro e aço	1	
Bomba Alimentação	vazão	vidro	1	bomba do banho termostático
Trocador de Calor	vazão	vidro	1	cuba do banho termostático
Bomba Alimentação	vazão	aço	1	bomba externa com placa inversora
Trocador de Calor	vazão	aço	1	trocador a placas, fluido térmico x alimentação

Fonte: LABTUCAL, o Autor

Os termopares, sempre duplicados, foram dispostos 2 em cada tanque, 2 na saída do condensador, 2 na corrente de alimentação, 2 na corrente de fundo da película e 1 no criostato.

Figura 47: Instrumentação da Torre de Destilação



Fonte: Esboço do Autor

O objetivo desta duplicação foi, dentre outros, evitar a paralisação da unidade devido a um problema em um dos sensores. Desta forma, para o sistema operando regularmente é realizada média das temperaturas em cada localização do sensor. Os sensores de pressão foram instalados um em cada corrente, de alimentação, de fundo e de destilado.

A Figura 48 reproduz duas fotos lado a lado das unidades de modo a permitir uma comparação da evolução entre a unidade construída em vidro (esquerda) e a unidade construída em aço (direita).

Figura 48: Comparativo de unidade em vidro e unidade em aço



Fonte: Base de Fotos LCP/EQA e LABTUCAL

3.10 A BANCADA PARA ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PAREDE NA EBULIÇÃO

Com o objetivo de avaliar a influência da interface sólida sobre a ebulição numa situação controlada, foi construída uma bancada experimental, cujos resultados foram registrados num relatório interno do projeto (PASSOS, et al., 2018).

A bancada foi construída com o propósito de avaliar a influência da superfície sólida sobre a ebulição. Inicialmente o objetivo era estudar a superfície interna dos tubos de separação, por meio de uma amostra do mesmo aço. Em seguida seria feito um planejamento experimental para algumas formas selecionadas da literatura.

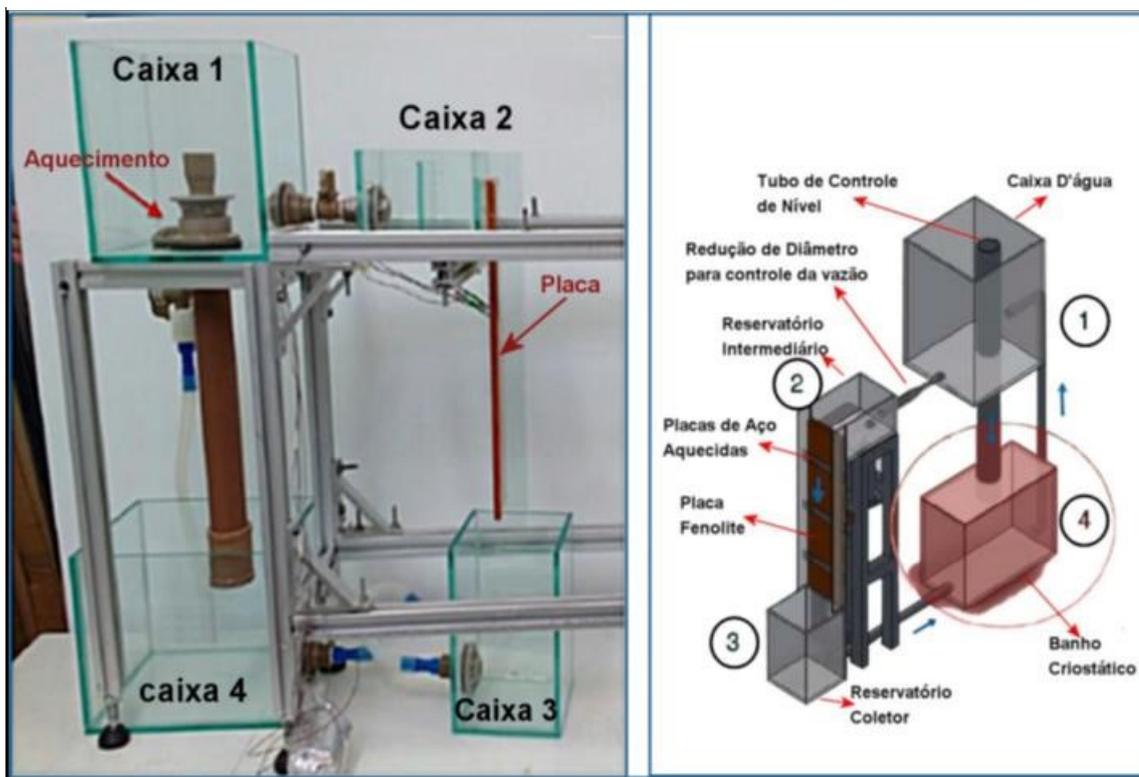
Por concepção, a bancada foi constituída das seguintes partes: um sistema de fornecimento de líquido aquecido, com controle da vazão, que transborda para uma placa vertical, formando o filme fino descendente; uma placa isolante com três seções de aquecimento (superfícies em estudo), que forneceriam a diferença de energia necessária para a ebulição, enquanto o líquido escoasse sobre cada uma; e de um sistema de medição da espessura do filme associado a uma câmera de alta velocidade.

Conforme a Figura 49, os principais componentes da bancada são:

- Banho térmico: Responsável por aquecer e movimentar a água;
- Caixa 1, onde existe um tubo de controle de nível usado para obter diferentes vazões de escoamento do filme.
- Caixa 2, responsável por armazenar a água prestes a escoar na forma de filme;
- Seção de testes: Parte principal do sistema, consistindo de uma placa de fenolite onde são incrustadas, na face por onde escoar água, três placas metálicas com resistências elétricas;
- Caixa 3, opera como reservatório coletor da água remanescente da evaporação do filme descendente;
- Caixa 4, opera como reservatório para a água excedente da Caixa 1.

O estudo realizado na bancada, compreendeu a comparação da resposta de dois tipos de placas metálicas: uma lisa e outra ranhurada. A placa lisa tem as dimensões (120x90x1) mm. A sua superfície foi polida com a intenção de melhorar o contato do fluido/metal e assim reduzir o ângulo de contato (θ_e). A outra placa possui ranhuras em sua superfície, com a intenção de aumentar a área de contato entre o fluido e a placa aquecida e possui dimensões ligeiramente diferentes das da placa lisa, a saber, (120x85x1) mm, e deste modo aumentando o fluxo de calor fornecido à água.

Figura 49: Fotografia e Desenho da Bancada identificando seus elementos

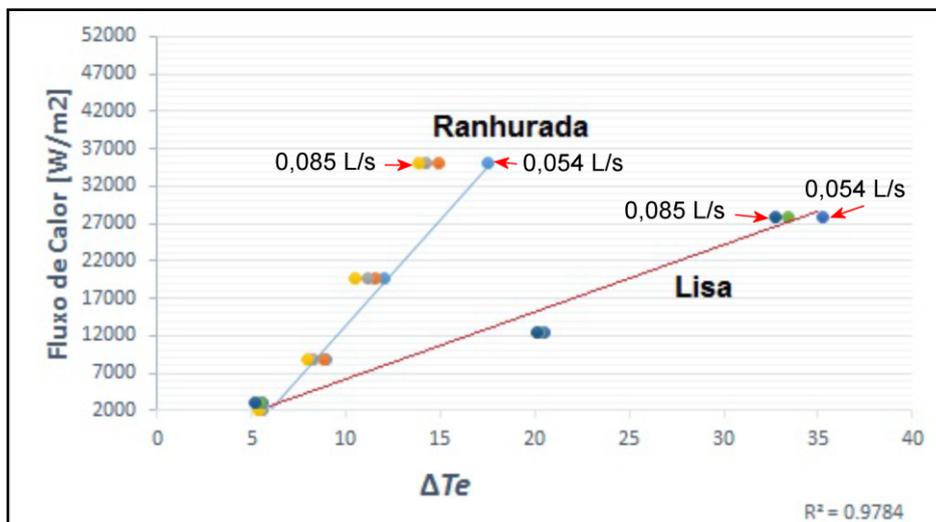


Fonte: Passos et al (2018)

Um problema de dimensionamento da bancada decorreu do emprego do fenolite, que se decompõe quando o fluxo de calor se aproxima do valor inicial de ebulição (ONB). Por este motivo a bancada foi ensaiada apenas em condições de evaporação. Os fluxos de calor alcançados com o uso da placa metálica lisa e da placa metálica ranhurada são comparados na Figura 50, mostrando a influência do aumento da área superficial sobre o fluxo de calor. Nota-se na figura a tendência de deslocamento do excesso de temperatura (ΔT_e) para a esquerda conforme a vazão é aumentada. No entanto o deslocamento se encontra dentro da faixa de incerteza de $0,8^\circ\text{C}$. Portanto, matematicamente nada se pode afirmar a respeito desta tendência. Contudo, conceitualmente, percebe-se que o aumento da vazão atua resfriando a placa e, portanto, reduzindo a evaporação.

Em decorrência da limitação da placa de fenolite, a bancada não alcançou seu propósito, que era o de estudar a ebulição. No entanto, registro de imagem mostra a formação de bolhas na placa ranhurada. A interpretação dos autores do relatório é que o motivo mais provável foi o superaquecimento concentrado, ou a influência de defeitos superficiais, que favoreceram a nucleação, e não o fato de que o sistema tenha alcançado o ponto de nucleação (ONB).

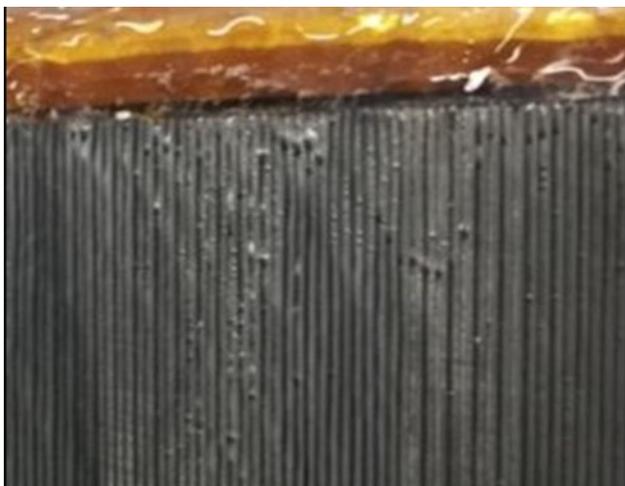
Figura 50: Comparação do fluxo de calor entre a placa metálica plana e a placa ranhurada



Fonte: Passos et al (2018)

A ocorrência da nucleação na placa ranhurada pode ser observada na Figura 51: . Este fato evidencia a influência da superfície sobre a formação das bolhas. Como as bolhas estão se formando dentro das ranhuras, onde o arraste é menor, alcançam dimensão maior e residem por mais tempo do que se estivessem crescendo na rugosidade do metal.

Figura 51: Bolhas sobre a placa ranhurada



Fonte: Passos et al (2018)

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta alguns resultados experimentais selecionados que comprovam que a proposta inicial de uma unidade de destilação em filme descendente é factível, com vantagens dimensionais e energéticas.

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Algumas considerações úteis para a compreensão e interpretação dos resultados são feitas, como a identificação do ponto de bolha da mistura, a influência da presença do gás não condensável (GNC) na câmara de energia sobre o perfil de temperatura no canal de destilação; a existência de resultados promissores para a unidade proposta; o tempo de residência do filme líquido sobre a parede interna do destilador; e a tentativa de inserção de vapor na base do destilador. Resultados promissores foram assim chamados os primeiros resultados experimentais que indicaram uma tendência de vantagens dimensionais e energéticas.

Outra consideração importante no tratamento futuro dos dados, é que no esboço da unidade protótipo, representada Figura 47 (item 3.9), é possível verificar que os posicionamentos dos pontos de medição estão todos localizados fora do canal de destilação. Este fato permite concluir que o canal de destilação é uma caixa preta, do qual só são conhecidas variáveis de entrada e de saída. Os fenômenos que ocorrem dentro e ao longo do canal de destilação são estimados, na grande maioria das vezes baseados numa analogia entre a coluna de pratos e a coluna de filme descendente, ou entre evaporadores. Dentro da analogia com uma coluna de pratos cabe perguntar onde se localiza a região de “enriquecimento” e onde se localiza o “refervedor”?

4.1.1 Ponto de Bolha

A mistura é alimentada com a concentração de 10 % em massa de etanol em 90 % de água a pressão atmosférica (101,3 Kpa). Isto equivale a uma fração molar de 0,04167 moles de etanol na mistura, conforme a Tabela 7.

Tabela 7: Concentração Molar da Alimentação

	Fração Mássica	M. Molar (g/mol)	Número Moles	Fração Molar
Álcool	0,1	46	0,2178	0,0417
Água	0,9	18	5,0000	0,9583

Fonte: o Autor

Considerando os dados do Perry (1963). Tabela 8, o ponto de bolha e a concentração do vapor foram determinados por interpolação, considerando a região entre os pontos linear.

Tabela 8: Equilíbrio Líquido Vapor para Álcool-Água a 1 atm

Temperatura °C	Fração Molar			
	X _{álcool}	Y _{álcool}	X _{água}	Y _{água}
100,00	0	0	1,0000	1,0000
95,50	0,0190	0,1700	0,9810	0,8300
89,00	0,0721	0,3891	0,9279	0,6109
86,70	0,0966	0,4375	0,9034	0,5625
85,30	0,1238	0,4704	0,8762	0,5296

Fonte: Perry (1963), Quarta Edição.

Calculando pela interpolação o ponto de bolha se situou em 92,50 °C e, empregando o modelo UNIQUAC / UNIFAC, em 91,60 °C. A concentração molar do vapor situa-se em 26,35 % e 29,46 % respectivamente, o que corresponde a uma fração mássica de álcool no vapor de um valor no entorno de 47,77 %, conforme Tabela 9. Por interpolação gráfica, a partir das curvas locadas com os dados do Perry, Figura 52, a concentração molar do vapor situa-se em 48,82%.

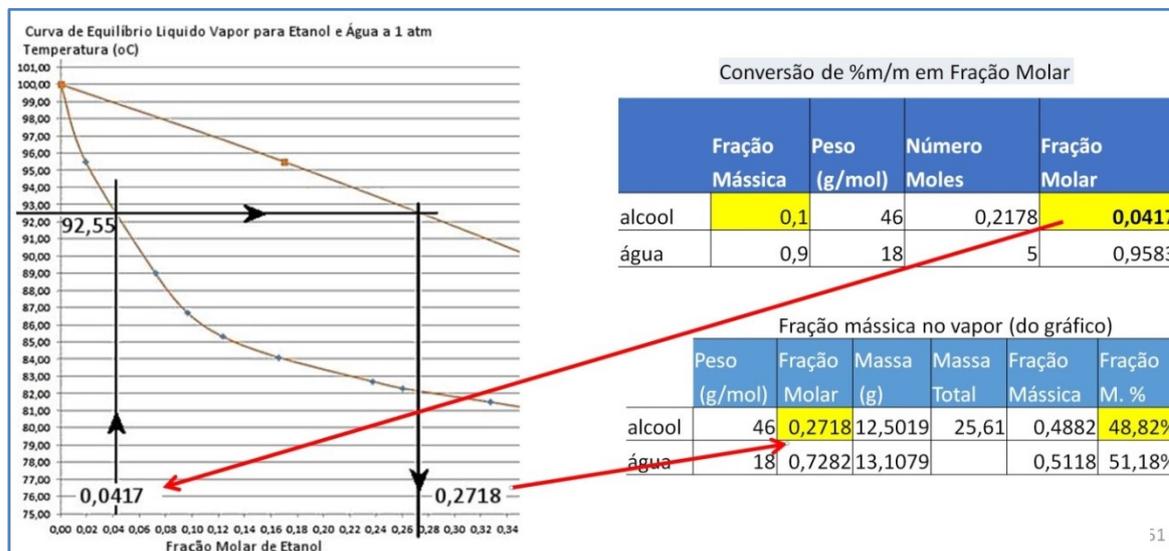
Tabela 9: Concentração mássica na fase vapor para o ponto de bolha

	Massa (g/mol)	Fração Molar	Massa (g)	Massa Total	Fração Mássica
álcool	46	0,2635	12,1222	25,3787	0,4777
água	18	0,7365	13,2565		0,5223

Fonte: o Autor

Como o vapor que sai como produto de topo é totalmente condensado, é razoável observar que apenas a ebulição do produto de alimentação já produz uma corrente de saída na concentração próxima do valor de 47,76 % em álcool. Para que ocorra ebulição o lado interno da parede do canal de destilação deve estar com uma temperatura em excesso (*superheat*). Conforme Utaca e Chen (2017), para uma ebulição em panela isto equivale um intervalo de temperatura em excesso entre 8 °C a 15 °C.

Figura 52: Determinando a Fração Mássica graficamente



Fonte: Esboço do Autor

Quando a temperatura do líquido se encontra abaixo da temperatura do ponto de bolha, diz-se subresfriado. A evaporação do líquido, nestas condições, produz um vapor com concentração no mais volátil inferior a 47 % em massa para uma concentração do filme de 10 % em massa no mais volátil.

4.1.2 Propriedades segundo o HYSYS

Nas Tabela 10 e Tabela 11 são apresentadas as propriedades da mistura em questão, cujos valores foram obtidos com auxílio do software HYSYS®. Na Tabela 11 são apresentadas especificadamente as propriedades da mistura etanol/água* nas condições de $P=1\text{ atm}$ e $T=T_{\text{bolha}}$ de cada caso.

Tabela 10: Propriedades do etanol e água, a 25°C e 1atm

Propriedade / Componente Puro (25°C e 1atm)	Etanol	Água
Ponto Ebulição (°C)	78,17	100
Peso Molecular	46,07	18,02
Massa Específica (kg/m ³)	787,6	1000
Capac. Calorífica (kJ/kgmol.°C)	152	75,7
Capac. Calorífica Mássica (kJ/kg.°C)	3,299	0,3641
Viscosidade Cinemática (cSt)	1,222	0,884
Viscosidade (cP)	0,9626	0,8904
Cv (kJ/kmol.°C)	138,6	65,74

Fonte: Mantelli et al (2012).

Tabela 11: Propriedades do etanol e água (temperatura de bolha da mistura e 1atm)

Propriedade (T_{bolha} e 1atm)	Etanol 10% Água 90%	Etanol 15% Água 85%	Etanol 20% Água 80%
Ponto de Bolha (°C)	91,62	89,08	87,17
Massa Molar	19,18	19,83	20,51
Massa Específica (kg/m³)	940,8	935,4	929,2
Capac. Calorífica (kJ/kgmol.°C)	79,37	81,42	83,61
Capac. Calorífica Mássica (kJ/kg.°C)	4,317	4,107	4,076
Viscosidade Cinemática (cSt)	0,3458	0,3683	0,3888
Viscosidade (cP)	0,3253	0,3445	0,3609
Cv (kJ/kmol.°C)	67,47	69,46	71,57

Fonte: Mantelli et al (2012), o Autor, Composição em base mássica

4.1.3 Perfis de Temperatura para um Filme de Água Pura

Os experimentos de acoplamento entre a câmara de energia e o canal de destilação conforme descritos no Capítulo 3 item 3.7.1 produziram vários resultados em função da variação da potência aplicada no evaporador do termosifão relatados por Tavares (2010), experimento este que empregou uma barra de teflon para suportar os termopares que determinaram o perfil térmico no canal de destilação. A Figura 53 destaca a posição do espaço anelar, por onde é alimentada água, formando um filme equivalente em espessura ao filme descendente.

Como pode ser visto na Figura 44, o perfil de temperatura gerado no experimento sem GNC mostra uma variação de cerca de 20 °C entre a temperatura de topo e a temperatura de fundo, quando alcançado o estado estacionário.

Para os experimentos realizados com GNC, e com as potências que foram possíveis de testar com a unidade de vidro, a Figura 54 reproduz os perfis térmicos para as potências de 350 e 450 W aplicadas no evaporador. A ação mais branda pode ser vista em (a) com 0,5 g GNC que dá origem a um perfil quase isotérmico, sendo

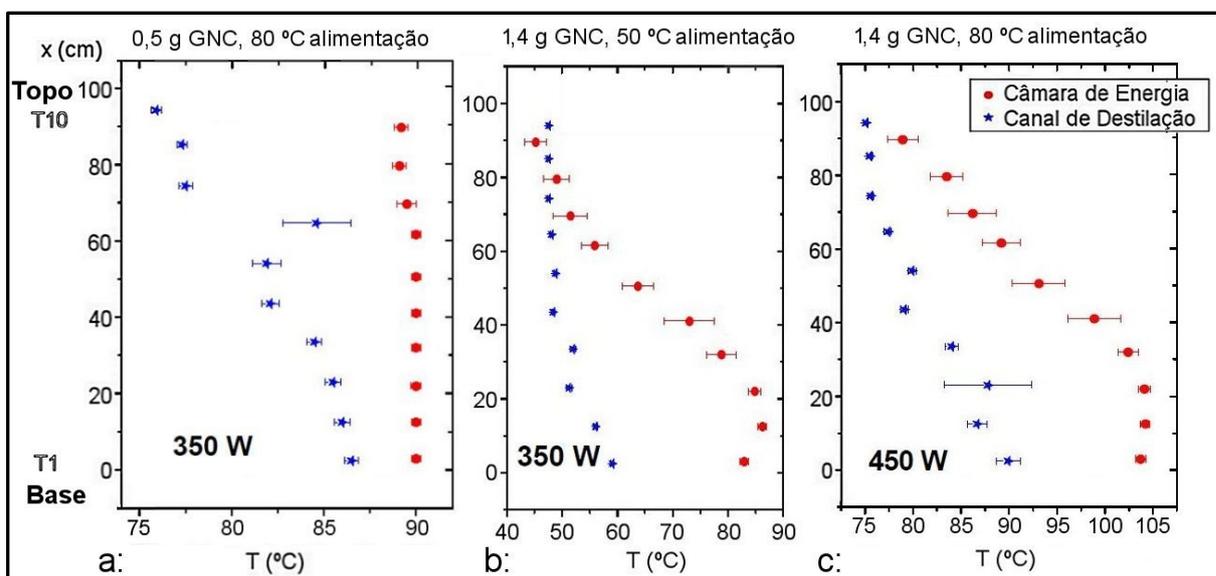
Figura 53: Detalhe do Espaço Anelar

Fonte: Esboço do Autor

que para uma alimentação a 80 °C o perfil de temperatura da água no anelar do canal de destilação é praticamente o esperado no caso de aquecimento com escoamento vertical sem mudança de fase.

Com o aumento da pressão, com a adição de 1,4 g de GNC, fica visível a formação de um acentuado perfil de temperatura na câmara de energia. Por consequência retarda a elevação da temperatura da água alimentada no canal de destilação, neste caso, a 50 °C. Nos quadros “b” e “c” a curva do perfil, na base da câmara de energia, ou seja, a temperatura do primeiro termopar é ligeiramente inferior aquela do segundo termopar, e este fato decorre da posição da admissão do vapor na base da câmara, que foi corrigida na unidade em aço.

Figura 54: Acoplamento térmico entre a câmara de energia e o canal de destilação



Fonte: Estevam (2010), Editado pelo autor

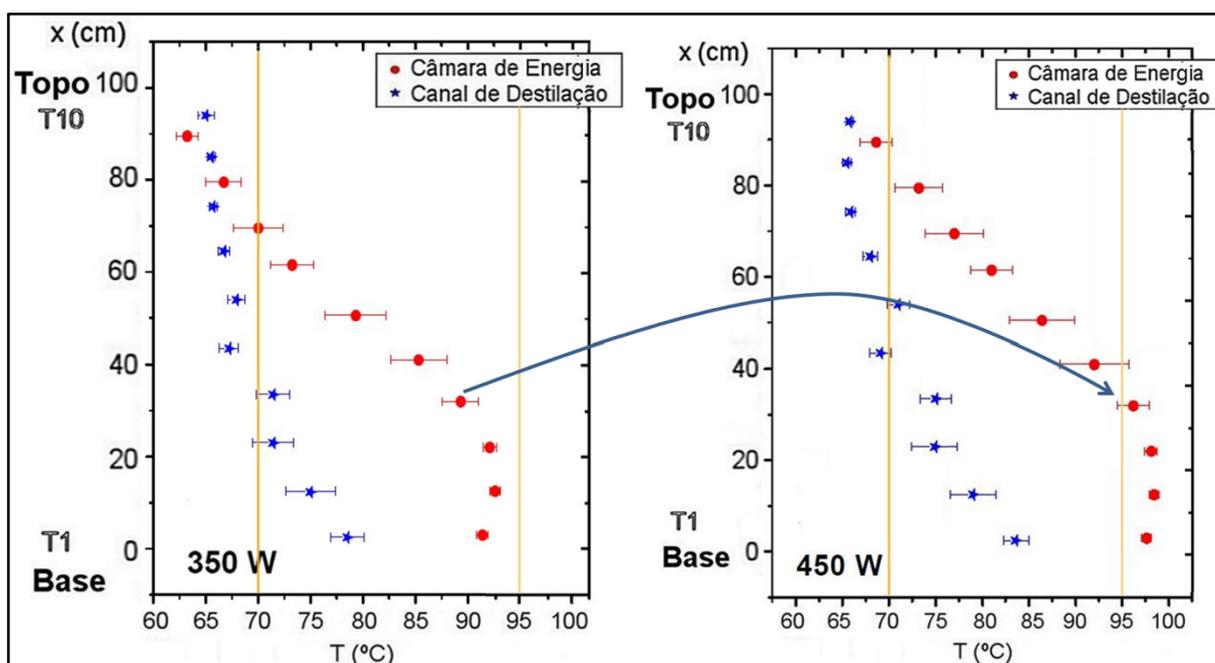
A influência do aumento da potência pode ser vista na Figura 55, pois o vapor com maior pressão desloca o gás não condensável para cima, elevando a temperatura na região intermediária da câmara. Este fato produz um perfil mais suave de aquecimento da água no anelar do canal de destilação.

Resumindo, quando a operação é realizada sem a presença de GNC, o perfil de temperatura na câmara de energia é aproximadamente constante (a), ou isotérmico. Nesta situação a água no anelar no canal de destilação acumula energia de forma uniforme e crescente, apresentando a maior diferença de temperatura entre topo e base. Quando a operação é realizada com a presença de GNC, dependendo da pressão e da potência aplicada

no evaporador, o perfil de temperatura na câmara de energia é crescente do topo para a base (b e c). Nesta situação a água no anelar no canal de destilação acumula energia de forma atenuada, podendo exibir um perfil de temperatura constante ou crescente de forma suave. Essa descrição não leva em consideração a vaporização do filme no anelar, que se existe, é arrastada pela a água.

Deve-se ressaltar, no entanto, que o resultado deste experimento só pode ser empregado de forma qualitativa, uma vez que, não existindo a interface líquido vapor, o perfil de velocidade é parabólico e o transporte por evaporação não existe.

Figura 55: Influência da Variação da Potência no Evaporador



Fonte: Estevam (2010), Editado pelo autor

4.1.4 Resultado Promissor da Destilação nos Protótipos

O melhor resultado obtido com a unidade em aço foi de 80 % em massa para a concentração máxima de etanol na corrente de topo (vapor condensado). Comparando com uma coluna piloto convencional, existente no Laboratório de Controle de Processos - LCP/EQA, com 13 estágios; 2,40m de altura; diâmetro 0,006m; o valor obtido no topo da unidade compacta proposta é equivalente à fração obtida no prato 11 da coluna convencional.

Como a unidade em filme descendente tem 1 m de altura e o prato 11 na coluna convencional está situado a 2,10 m de altura, este resultado representa uma redução de 53% na altura. Este resultado incentivou a continuidade dos experimentos em busca de uma melhor condição operacional.

Quando o desempenho da unidade em aço é comparado com a unidade em vidro, nos experimentos com etanol e água, a unidade em aço obteve resultados superiores, com aumento em torno de 10% em massa na composição do produto de topo, para as mesmas condições operacionais. São duas as razões para esta melhora:

- A primeira deve-se a maior taxa de transferência de calor para o filme através da parede de aço inox (menor resistência térmica do aço em relação ao vidro);
- A segunda deve-se a à rugosidade superficial do aço que intensifica a formação das microbolhas durante a ebulição. A rugosidade do aço equivale, em relação ao vidro, a uma superfície melhorada para a formação das microbolhas.

A condição de operação com GNC e potência de 700 W aplicada no evaporador, obteve melhor desempenho tanto para o vidro quanto para o aço, com fração mássica do mais volátil em torno de 75% e vazão de destilado de 0,75 L.h⁻¹. Este fato pode ser atribuído ao refluxo interno, gerado pelo gradiente de temperatura ao longo da altura do tubo de destilação, para esta configuração. Deste modo, como numa unidade de destilação, o refluxo aumenta a massa do mais volátil no topo e diminui a recuperação (visto que a vazão de topo diminui).

4.1.5 Experimento com o Tempo de Residência

Para avaliar a influência do escoamento sobre a capacidade de separação da unidade, a parede interna do canal de destilação foi revestida com uma trama de aço. A expectativa era de que a trama de aço aumentasse o percurso médio do escoamento do filme e por consequência incrementando o tempo de residência. A partir da suposição de que o fenômeno ocorre na interface líquido/vapor, o aumento no tempo de residência também deveria incrementar o teor de mais volátil na corrente de topo. A Tabela 12 lista os valores médios para os tempos de residência segundo a vazão de alimentação. A segunda coluna corresponde ao tempo de residência do filme sobre a superfície interna do canal. A terceira coluna corresponde à velocidade de um elemento de volume descendo pelo filme sem retardos provocados pela ondulação do escoamento pela trama de aço. A quarta coluna corresponde ao

tempo de residência médio do filme quando a superfície interna do canal é revestida com a trama em aço. Os tempos de residência foram determinados experimentalmente.

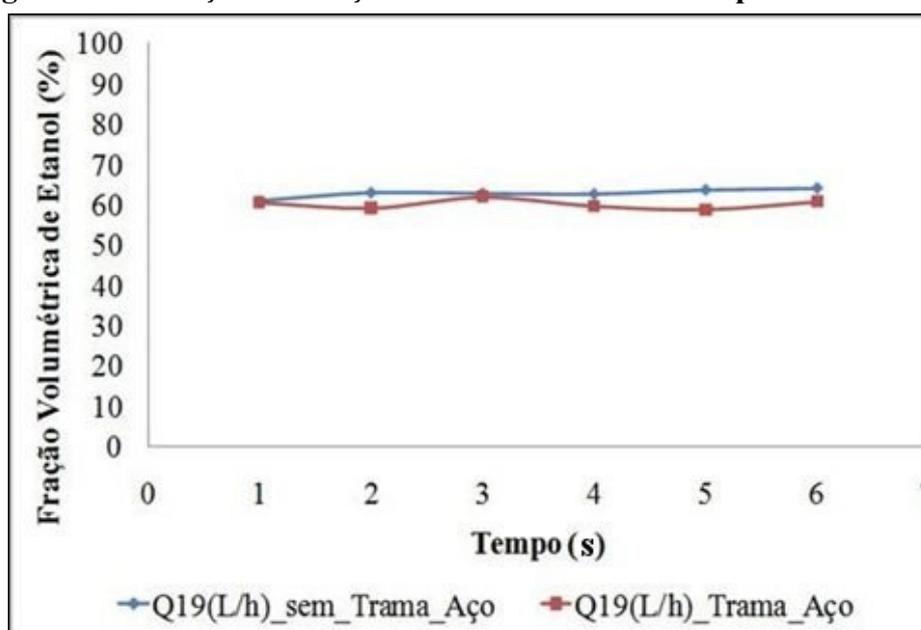
Tabela 12: Variação do Tempo de Residência com a Vazão

Vazão de alimentação ($L \cdot h^{-1}$)	Tempo de residência (s)	Velocidade Espacial ($m \cdot s^{-1}$)	Tempo de residência com trama de aço (s)
5	2,82	0,35	4,10
10	2,25	0,44	3,20
15	1,9	0,53	2,40
20	1,17	0,85	1,90

Fonte: Mantelli et al (2012), Parisotto (2013)

A conclusão experimental foi a de que não houve incremento na capacidade de separação da unidade proposta conforme pode ser observado na Figura 56. A trama instalada não corresponde a uma parede com superfície modificada e, portanto, pouca influência teve sobre a produção de microbolhas a partir da parede de contato com o filme líquido. Além disto, ao se modificar o tempo de residência do escoamento do filme líquido, o maior impacto se deu sobre a interface líquido/vapor, ou seja, o experimento parece indicar que a mera condição de exposição da interface líquido/vapor não é o fator determinante para o resultado da separação na unidade estudada.

Figura 56: Variação da Fração Volumétrica com o Tempo de Residência



Fonte: Mantelli et al (2012), Parisotto (2013)

4.1.6 Experimento com Inserção de Vapor - *Boilup*

A análise dos primeiros resultados levantaram questões sobre a adequação da pressão do vapor produzido no destilador e a resultante vazão da corrente de produto de topo. Para avaliar essa questão foi instalado um sistema de injeção de vapor na base da coluna, chamado de *boilup*, como em uma coluna de destilação convencional.

Uma parte do líquido presente no tanque de mistura (com composição próxima a àquela da alimentação) foi vaporizada e então introduzida na base do tubo. O objetivo foi o de fornecer vapor com pressão mais elevada do que o formado com o calor oriundo da câmara de energia, de forma que este pudesse promover um refluxo interno, resultando em incrementos de etanol na composição final do produto.

A inserção de vapor pela corrente auxiliar foi iniciada após a formação do primeiro destilado. As condições de operação para os experimentos realizados são apresentados na Tabela 13. Foram testadas três condições diferentes de produção de vapor no gerador de *boilup*: com a potência do refulvedor acima de 1000 W (elevada geração de vapor), entre 1000 e 500 W (média geração) e abaixo de 500 W (pouca formação de vapor).

Tabela 13: Condição de Operação para Teste de Inserção de Vapor

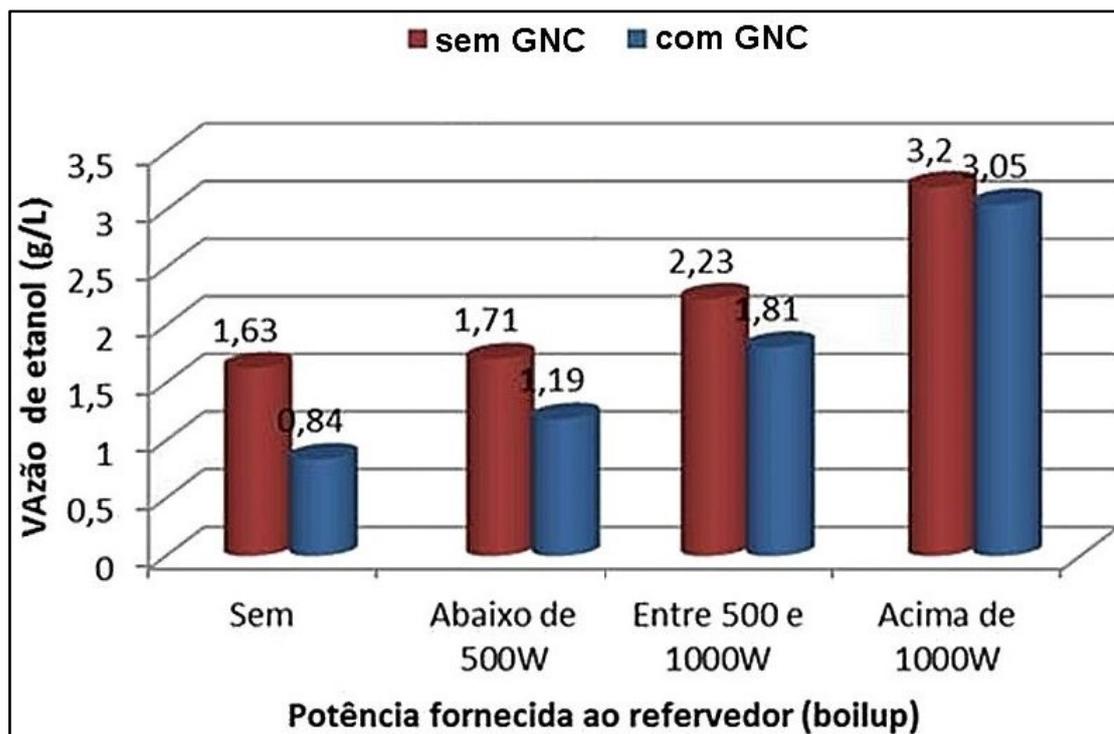
Variável	Valor/Condição	Valor/Condição
Regime	Sem GNC	Com GNC
Temperatura da base câmara de energia	125 °C	126 °C
Temperatura do topo da câmara de energia	125 °C	108 °C
Potência média fornecida à câmara de energia	1.350 W	850 W
Temperatura de alimentação da destilação	78 °C	78 °C
Vazão de alimentação	17 L.h ⁻¹	17 L.h ⁻¹
Temperatura da base do tubo de destilação	95,5 °C	94 °C

Fonte: Mantelli et al (2012), Parisotto (2013)

Os resultados obtidos estão representados no diagrama de barras na Figura 57 com vazão da corrente de destilado a e na Figura 58 a correspondente fração mássica de etanol obtida.

Analisando a Figura 58 constata-se que a fração mássica de etanol na corrente de destilado é superior quando a câmara opera com GNC. Já quando se trata da recuperação de álcool em valores absolutos, Figura 57, os valores são inferiores quando a câmara opera com GNC. Este quadro se mantém independentemente da utilização da corrente de *boilup*.

Figura 57: Vazão de Etanol Recuperado com a Inserção de Vapor

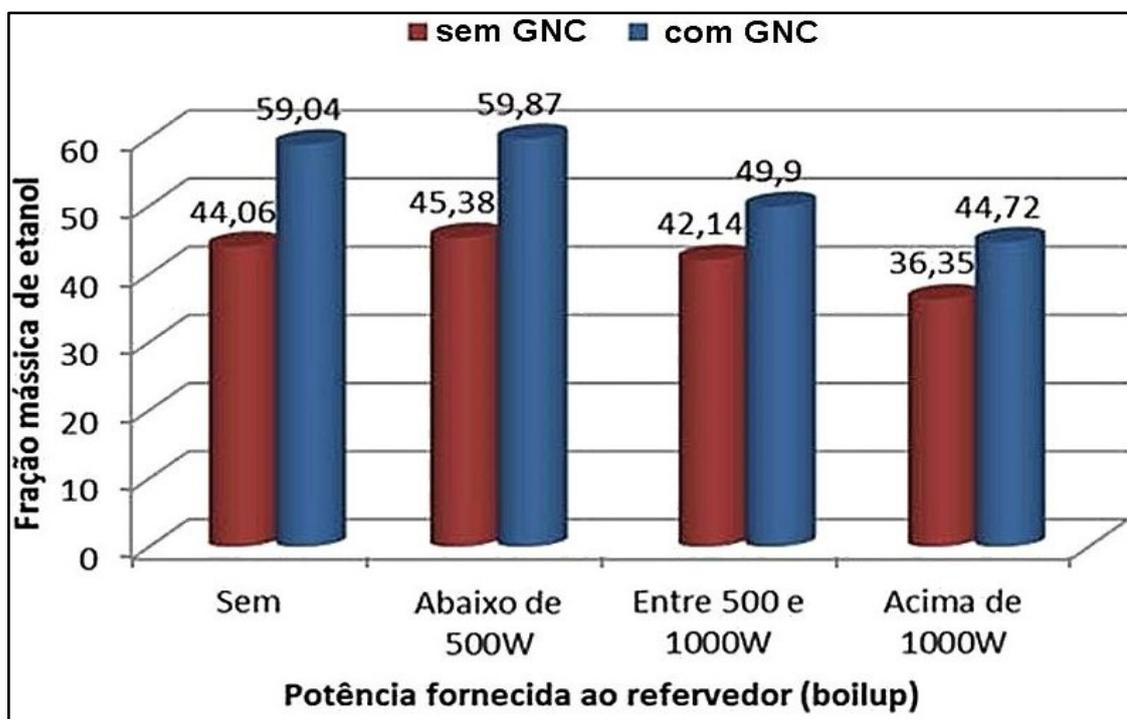


Fonte: Parisotto (2013)

Da comparação entre as barras das figuras segue que a fração mássica de etanol não melhorou em relação à condição sem a inserção de vapor (*boilup*), concluindo-se que a corrente introduzida aumentou a vazão de vapor por arraste desta fase, porém, não refletiu em refluxo interno, uma vez que a composição do destilado não se alterou (PARISOTTO, 2013).

Como conclusão do experimento, a suposição de que a inserção de uma corrente de vapor (*boilup*) fornecesse uma maior pressão na base e com isso permitisse obter um produto de topo mais rico em etanol não se verificou. Portanto, para as condições testadas, a prática do *boilup* parece não induzir um maior refluxo no destilador.

Figura 58: Fração Mássica de Etanol Recuperado com a Inserção de Vapor



Fonte: Parisotto (2013)

4.2 RESULTADOS INICIAIS DOS PROTÓTIPOS

Os experimentos realizados com o protótipo de vidro foram fundamentais para o conhecimento do comportamento dinâmico do aparato proposto e a comprovação de que a unidade podia operar como um destilador. Também os parâmetros de projeto não mais se limitaram aos modelos disponíveis na literatura, nem sempre equivalentes, mas passou a considerar os dados provenientes da experimentação. Outro ganho foi um maior conhecimento dos modos de operação da câmara de energia: sem GNC (perfil isotérmico) e com GNC (perfil sinuoso) e sua influência sobre os resultados. Comparando a operação sem GNC, com a operação com GNC este último apresentou ganhos que superam 10 % quanto ao rendimento da separação.

Os casos relatados foram selecionados do universo experimental, predominando resultados com a unidade em aço. Alguns experimentos com a unidade em vidro são apresentados a título comparativo. Os testes foram realizados com a câmara de energia fornecendo energia de duas formas: (1) operando sem GNC (com perfil isotérmico na câmara) e (2) com GNC (mantendo um perfil de temperatura variável ao longo da câmara).

Os resultados apresentados compreendem os ensaios com diversas potências aplicadas no evaporador do termossifão em circuito, fornecendo uma carga térmica variável para o tubo de destilação. Este procedimento foi adotado objetivando avaliar qual a influência da carga térmica e qual o melhor ponto de operação do processo, em função dos resultados obtidos de composição e vazão de produto de topo.

Em todos os resultados apresentados nesta série experimental, os experimentos foram conduzidos mantendo-se a vazão e a temperatura de alimentação constantes em 17 L.h^{-1} e 78°C , respectivamente. Para tal utilizaram-se uma bomba com inversor de frequência e dois trocadores de calor em série na corrente de alimentação que garante a uniformidade de temperatura no valor desejado. A composição de alimentação foi mantida em 10% em massa de etanol.

Durante cada corrida foram coletadas amostras retiradas sempre após o início da produção de destilado, em intervalos de 30min até o final do experimento. As amostras de produto de topo eram analisadas quanto à composição por cromatografia (Cromatógrafo GC-2010 SHIMADZU).

Os experimentos iniciais foram realizados com a unidade de destilação em aço instalada no laboratório LCP-II, sendo esta unidade posteriormente transferida para o laboratório LCP-I. Nesta primeira montagem foi percebida e avaliada uma influência do nível de líquido no tanque de mistura sobre o desempenho do equipamento. Essa influência foi eliminada com a modificação das tubulações, quando da transferência. Portanto os resultados apresentados correspondem à operação com o tanque de mistura com aproximadamente 100% do nível. Nos ensaios realizados no LCP-I com essa questão corrigida, este nível deixou de ser registrado.

4.3 RESULTADOS COM A CÂMARA OPERANDO SEM GNC (PERFIL ISOTÉRMICO)

Visando aumentar a concentração de etanol no produto de topo, testes foram realizados utilizando-se dois valores diferentes de potência na câmara de energia: 700 e 1.250 W, que permitiram condições de temperatura na base do tubo de destilação variando de 92 a 94°C .

As principais variáveis do processo e as condições atingidas no estado estacionário para duas potências (700 e 1.250 W), além de alguns resultados obtidos em relação com a vazão e composição do destilado, estão listadas na Tabela 14.

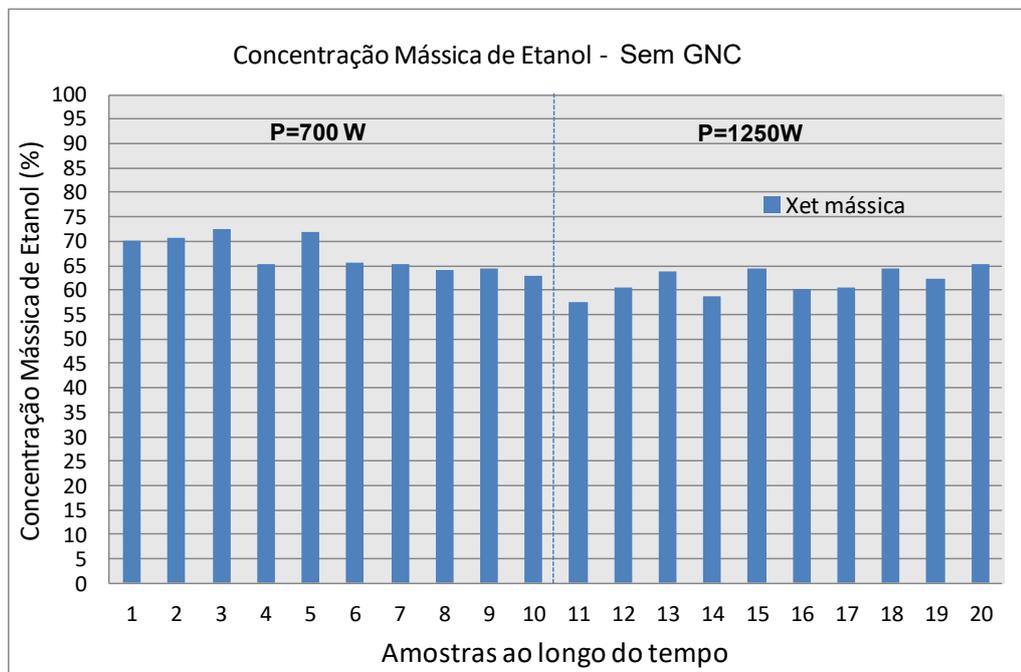
Tabela 14: Condições operacionais e resultados com 700 e 1.250 W no evaporador e a câmara operando sem GNC.

Condições operacionais	700 W	1.250 W
Temperatura da alimentação (°C)	78,71	78,84
Temperatura da base (°C)	92,13	93,5
Temperatura do topo (°C)	90,02	90,65
Temperatura do evaporador liq (°C)	95,45	98,1
Temperatura do evaporador vapor (°C)	97,56	99,81
Vazão de destilado (L.h ⁻¹)	0,73	1,82
Média da Fração mássica de etanol no topo (%)	67,5	62,02

Fonte: Mantelli et al (2012), o Autor.

Os resultados obtidos de fração mássica de etanol da corrente de destilado são representados no diagrama de barras na Figura 59 e os de vazão desta corrente na Figura 60.

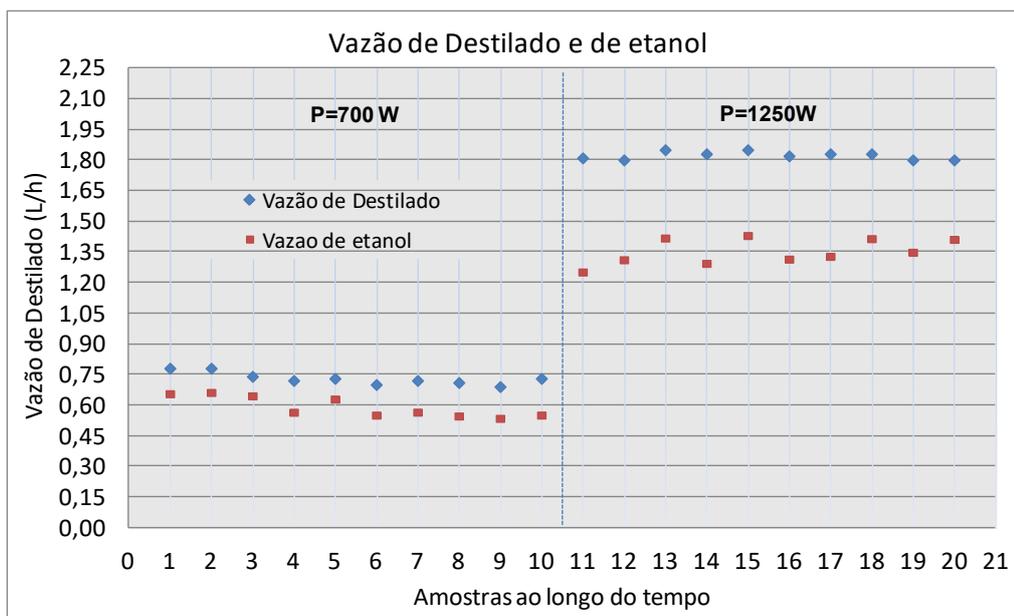
Figura 59: Fração mássica de etanol, durante os testes com 2 potências aplicadas



Fonte: Mantelli et al, (2012). Amostragem a cada 30 minutos

Com a câmara operando isotermicamente obteve-se uma média de etanol em base mássica de 67,50 % para potência de 700 W e 62,02 %, para a potência de 1.250 W. Para a produção de destilado, obtiveram-se vazões médias de 0,73 L.h⁻¹ e 1,82 L.h⁻¹, para as potências de 700 W e 1.250 W, respectivamente.

Figura 60: Vazão de destilado e de etanol, durante os testes com 2 potências aplicadas



Fonte: Mantelli et al. (2012). Amostragem a cada 30 minutos

4.4 RESULTADOS COM A CÂMARA OPERANDO COM GNC (PERFIL NÃO ISOTÉRMICO)

Para todos os experimentos com a câmara operando com gás não condensável, a pressão inicial da mesma foi de 0,34 bar, que equivale a uma massa conhecida em gramas de gás no interior da câmara de energia. A vazão e a temperatura de alimentação foram mantidas constantes em 17 L.h⁻¹ e 78°C, respectivamente.

As principais variáveis do processo e as condições atingidas no estado estacionário para qual o processo migrou, para duas potências (700 e 1.250 W) além de alguns resultados obtidos em relação à vazão e composição do destilado, estão listados na Tabela 15.

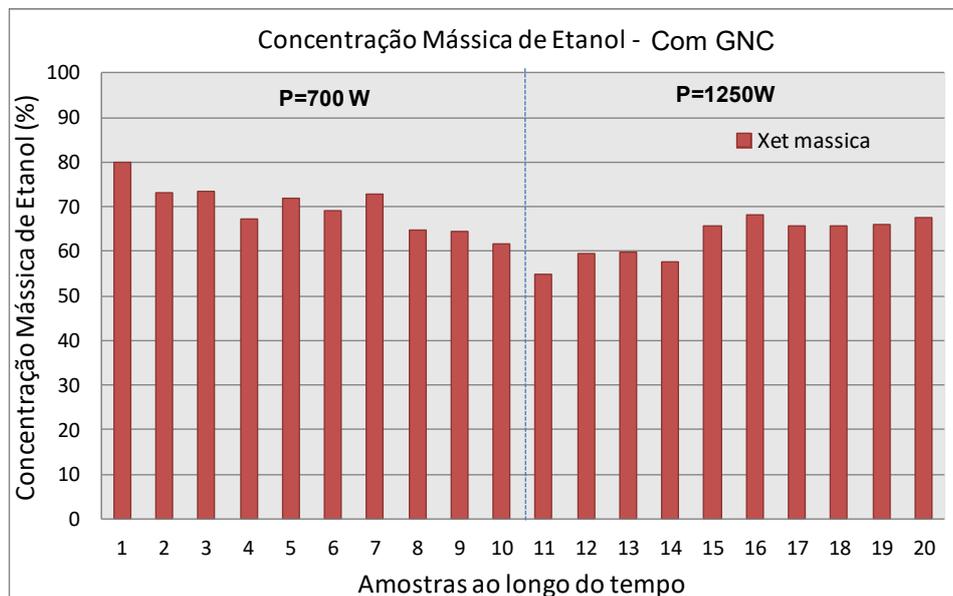
Tabela 15: Condições operacionais dos testes realizados e resultados com a câmara operando com GNC quando aplicado 700 e 1.250W no evaporador

Condições operacionais	700 W	1.250 W
Temperatura da alimentação (°C)	78,33	78,39
Temperatura da base (°C)	91,43	92,40
Temperatura do topo (°C)	89,09	89,90
Temperatura do evaporador liq (°C)	127,79	131,82
Temperatura do evaporador vapor (°C)	128,80	132,56
Vazão de destilado (L.h ⁻¹)	0,71	1,92
Média da Fração mássica de etanol no topo (%)	72,00	64,00

Fonte: Mantelli et al (2012), o Autor.

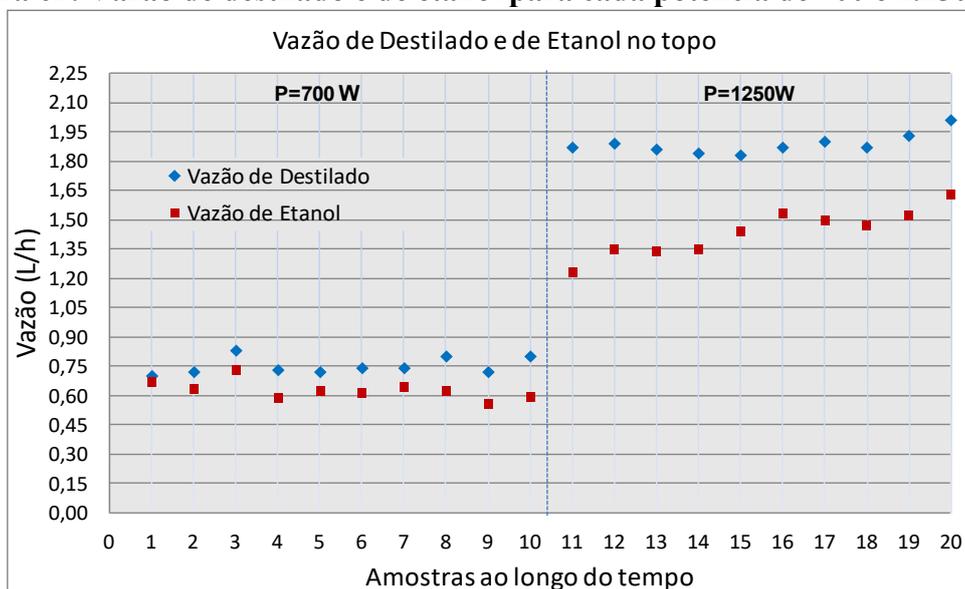
Os resultados obtidos de fração mássica de etanol na corrente de destilado são representados no diagrama de barras na Figura 61 e os de vazão da corrente de destilado na Figura 62. Com a câmara operando com GNC, obteve-se uma média de etanol em base mássica de 72 % para potência de 700W e 64 % operando com potência de 1.250W. Para a produção de destilado, obtiveram-se vazões médias de 0,71 L.h⁻¹ e 1,92 L.h⁻¹, com potências de 700W e 1.250W, respectivamente. Dessa forma, obtém-se maior valor de concentração de etanol no destilado quando o fornecimento de calor é menor, pois em potência mais elevada provavelmente ocorre arraste do componente mais pesado até o topo da coluna. Observam-se algumas oscilações nos valores de composição que são atribuídas a flutuações no equipamento que fornece energia ao evaporador. O efeito da alteração da potência fornecida ao evaporador, quando se altera a potência de 700 para 1.250 W, repercute nitidamente na vazão de produto de topo, como observado na Figura 62, com uma alteração brusca da vazão de aproximadamente 0,75 L.h⁻¹ para 1,80 L.h⁻¹.

Figura 61: Concentração mássica de etanol, para a potências de 700 e 1.250W



Fonte: Mantelli et al (2012). Amostragem a cada 30 minutos

Figura 62: Vazão de destilado e de etanol para cada potência de 700 e 1.250W.



Fonte: Mantelli et al (2012). Amostragem a cada 30 minutos

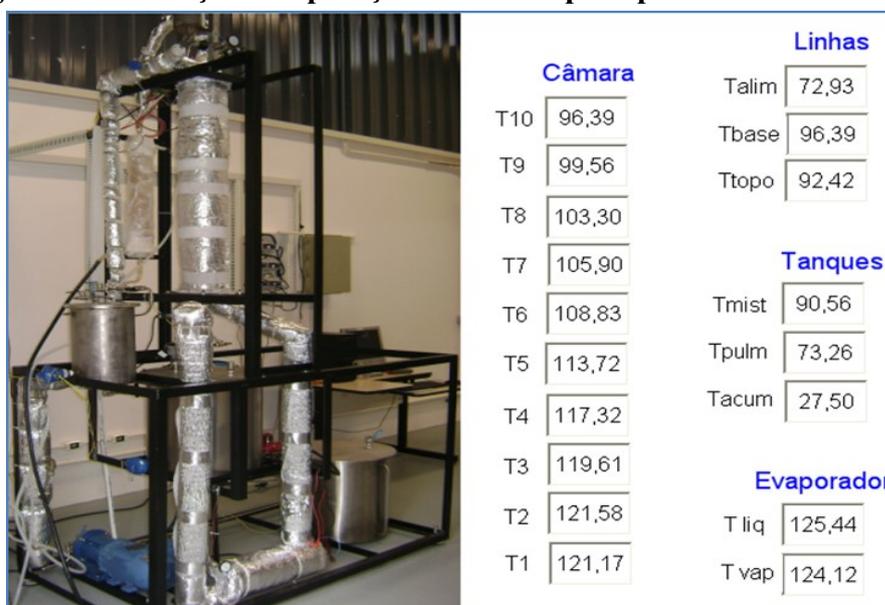
4.5 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO

Uma variação na condição de operação da temperatura de alimentação foi testada: o fornecimento desta corrente a 73°C – valor inferior aos 78°C anteriormente aplicado em todos os ensaios. Esta análise foi realizada com experimentos em duplicada e, portanto, alguns resultados apresentados a seguir estão na forma de média.

O perfil de temperaturas foi mantido com uma variação de aproximadamente 26 °C, sendo a temperatura de topo (termopar 10) em torno de 94 °C e temperatura na base (termopar 01) em torno de 120 °C. Nesta situação, como a temperatura de alimentação é inferior, a potência dissipada no evaporador tem que ser obrigatoriamente superior às potências dos testes anteriores, de modo que produza pressão suficiente para o vapor ascender pela coluna. Desta forma, foram aplicados 2.200 W de potência no evaporador. Manteve-se a vazão de alimentação constante em 17 L.h⁻¹. Os valores das variáveis do processo no estado estacionário são reproduzidos na Figura 63.

Os resultados obtidos nestas condições para a fração mássica de etanol na corrente de destilado são representados no diagrama de barras na Figura 64.

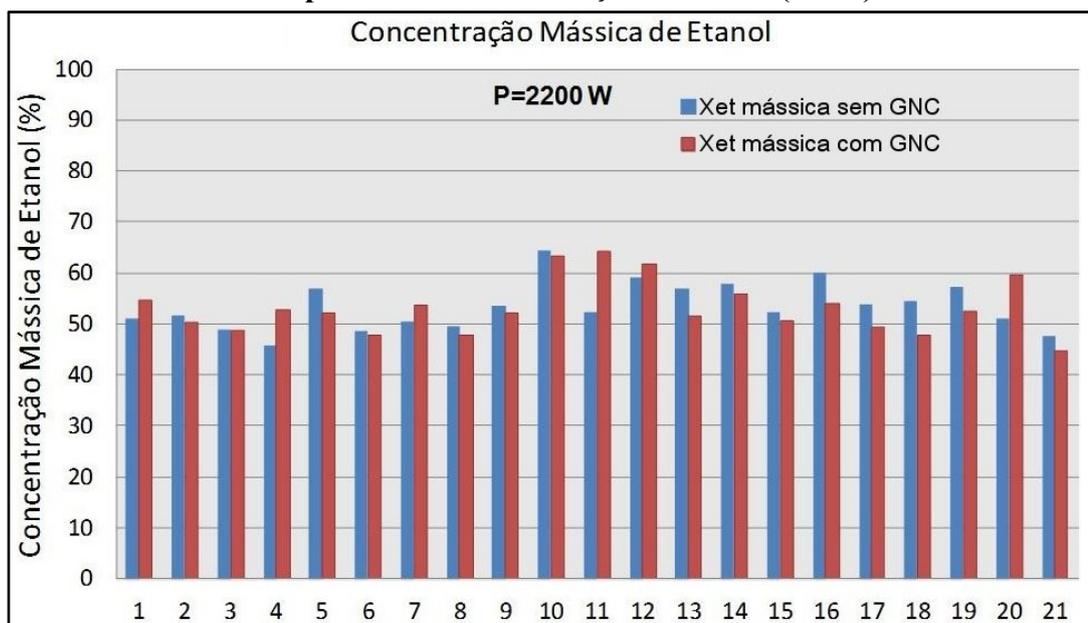
Figura 63: Condição de operação da coluna para potência de 2.200W



Fonte: Mantelli et al (2012)

Com a câmara operando com o perfil planejado, a composição mássica média de etanol no topo foi baixa, em torno de 53 %, aproximadamente. Porém, com a temperatura da alimentação mais baixa, a vazão de destilado aumentou para 2,5 L.h⁻¹.

Figura 64: Resultados de composição para aplicação de 2.200W no evaporador e temperatura de alimentação reduzida (73 °C)



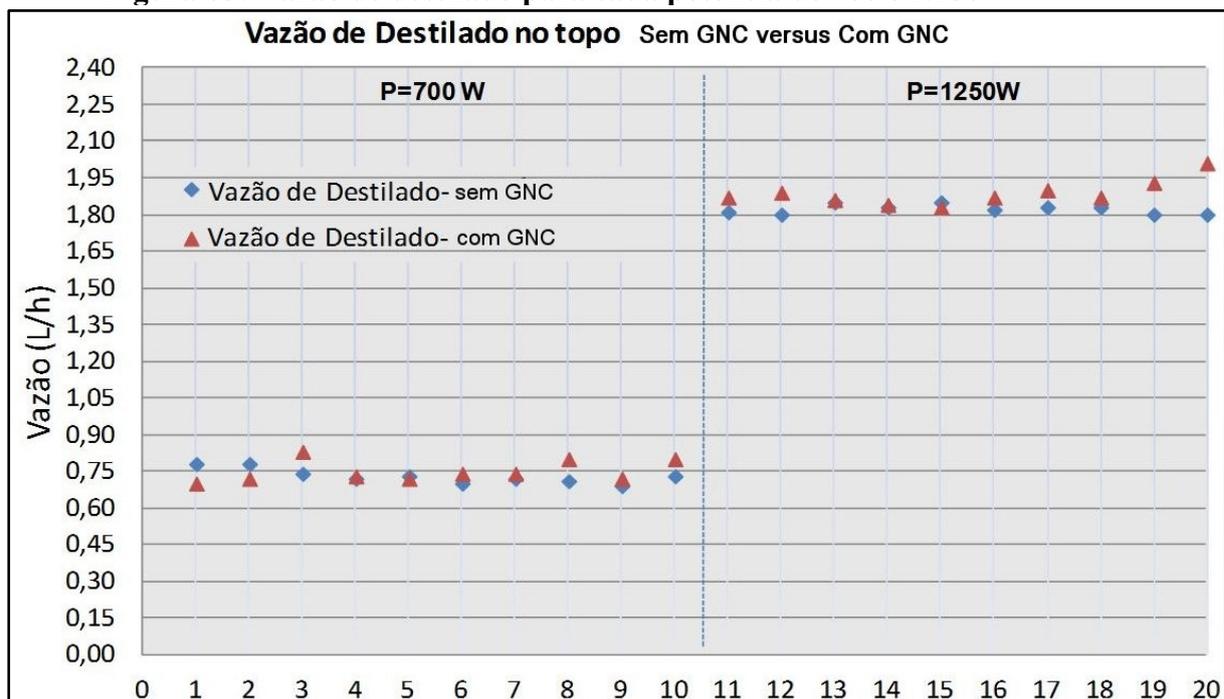
Fonte: Mantelli et al (2012). Amostragem a cada 30 minutos

Esse experimento com menor temperatura no topo da coluna objetivou testar a hipótese de que os vapores que ascendem pela coluna pudessem ser mais ricos no componente mais volátil, e sendo o filme alimentado numa temperatura inferior favoreceria o enriquecimento do produto de topo. O experimento não validou a hipótese.

4.6 COMPARAÇÃO ENTRE CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA CÂMARA

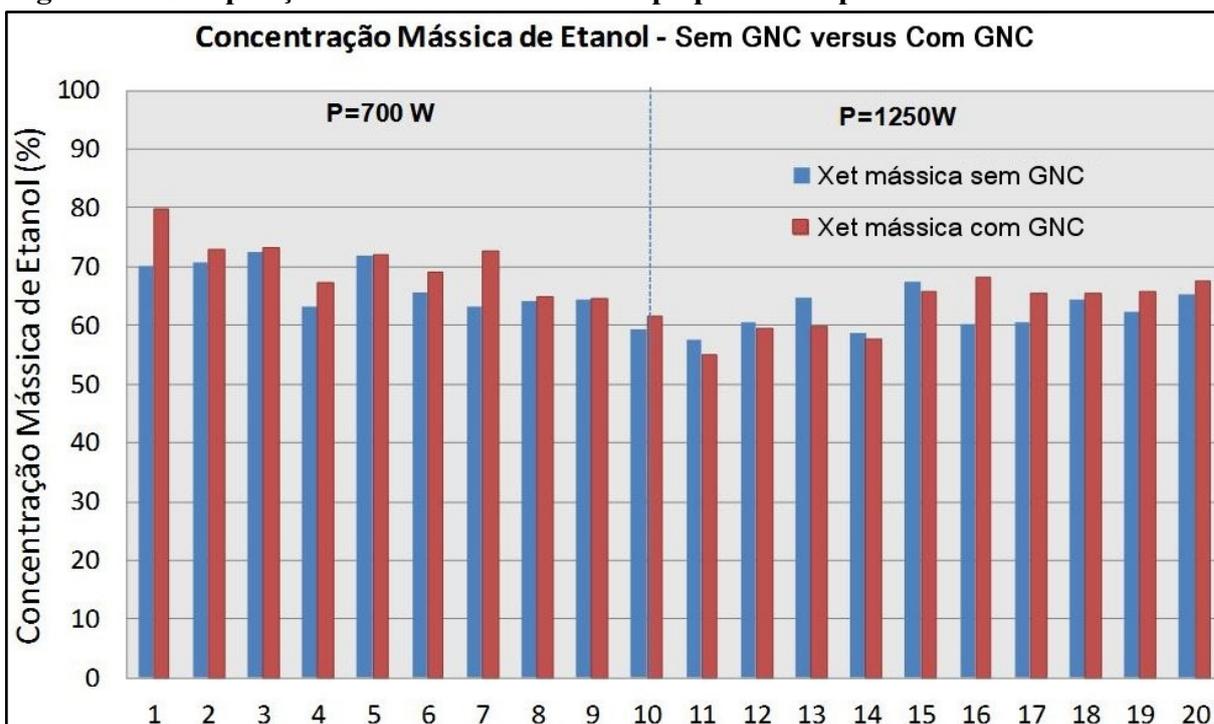
A comparação entre os testes realizados com a câmara operando sem GNC ou com perfil é realizada utilizando três parâmetros: as composições mássicas de etanol (Figura 66), a vazão de destilado (Figura 65) e a vazão de etanol (Figura 67). Nos experimentos em que a condição com GNC foi utilizada, observam-se resultados ligeiramente melhores para todas as variáveis.

Figura 65: Vazão de destilado para cada potência de 700 e 1.250W



Fonte: Mantelli et al (2012). Amostragem a cada 30 minutos

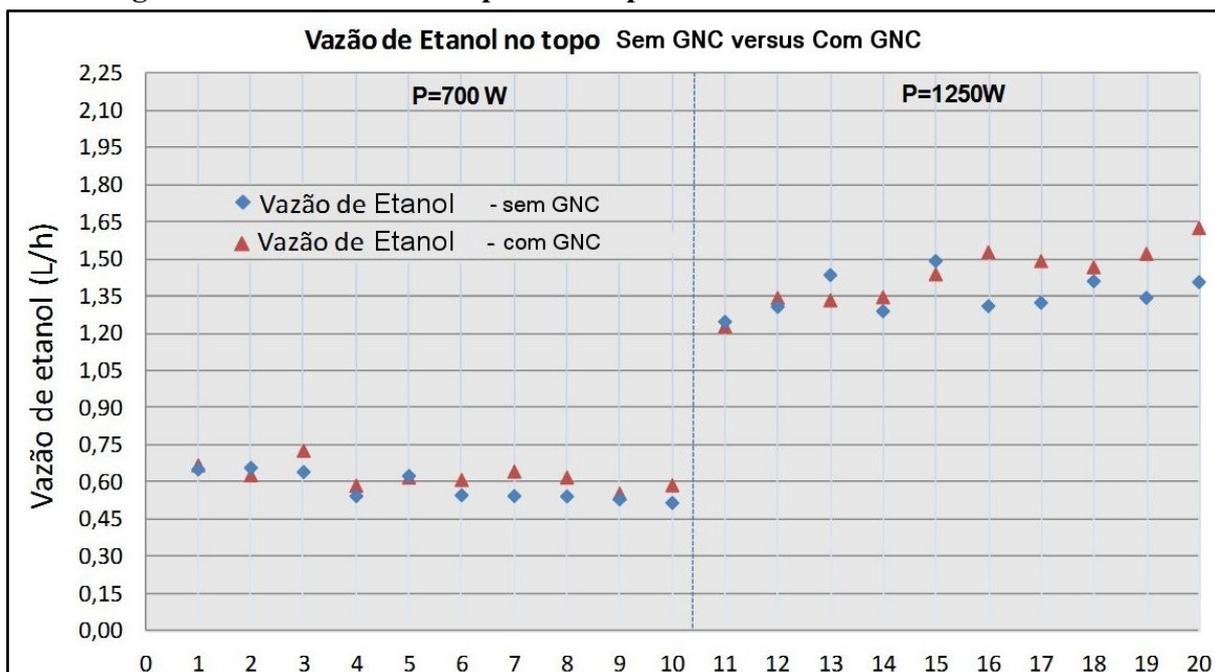
Figura 66: Composição mássica de etanol no topo para cada potência de 700 e 1.250W



Fonte: Mantelli et al (2012). Amostragem a cada 30 minutos

Na Tabela 16 são apresentados os resultados da comparação entre os experimentos realizados para câmara de energia operando com potência de 700 W e na Tabela 17 para potência de 1.250 W.

Figura 67: Vazão de etanol para cada potência de 700 e 1.250W



Fonte: Mantelli et al (2012). Amostragem a cada 30 minutos

Tabela 16: Comparação dos testes com perfil e isotérmico para potência de 700W

Variável	Perfil	Isotérmico	Diferença (%)
Fração Mássica Etanol (%)	72	67	-7,5
Vazão de Destilado (L.h ⁻¹)	0,71	0,73	+2,8
Vazão de Etanol (L.h ⁻¹)	0,60	0,58	-3,5

Fonte: Mantelli et al (2012).

Tabela 17: Comparação dos testes com perfil e isotérmico para potência de 1.250W

Variável	Perfil	Isotérmico	Diferença
Fração Mássica Etanol (%)	64	62	-3,3
Vazão de Destilado (L.h ⁻¹)	1,92	1,82	-5,5
Vazão de Etanol (L.h ⁻¹)	1,42	1,36	-4,4

Fonte: Mantelli et al (2012).

Assim como observado no protótipo de vidro (comparação no próximo item), a condição de operação com perfil de temperatura na câmara de energia apresenta melhor desempenho em relação às variáveis de interesse, como composição e vazão de destilado.

4.6.1 Comparação entre as Unidades de Vidro e Aço

Para a análise dos resultados obtidos entre unidades com materiais de construção diferentes, as condições de potência de 700 W e 1.250 W foram definidas, por serem aquelas nas quais os melhores resultados foram observados. A comparação foi realizada para as condições de operação da câmara de energia: sem GNC e com GNC.

As condições operacionais empregadas na operação dos protótipos de aço e de vidro, para fins de comparação de desempenho de ambos os aparatos, para operações com câmara operando com GNC estão listadas nas Tabela 18 e para operações com GNC na Tabela 19.

A potência aplicada no evaporador gera a vaporização do líquido contido em seu interior, o qual é responsável por manter a temperatura interna da câmara do termossifão em um valor constante se operando sem GNC e com um perfil de temperatura variável se operando com GNC. Estas condições definem as temperaturas de base e topo do tubo de destilação e interferem diretamente na composição de produto de topo obtido.

Tabela 18: Condições de operação dos protótipos de vidro e aço - potência de 1.250W

Mistura	Etanol (10%) Água (90%)	Etanol (10%) Água (90%)
Protótipo	VIDRO	AÇO
Variável	Valor/condição	Valor/condição
Câmara de energia	Isotérmica	Isotérmica
Temperatura base da câmara	124°C	98°C
Potência média fornecida para a câmara	1.250W	1.250W
Pressão máxima	2,2 bar	0,96 bar
Vazão da alimentação	17 L.h ⁻¹	17 L.h ⁻¹
Temperatura na base do tubo de destilação	95,5°C	93,5°C
Vazão de destilado	1,75 L.h ⁻¹	1,8 L.h ⁻¹

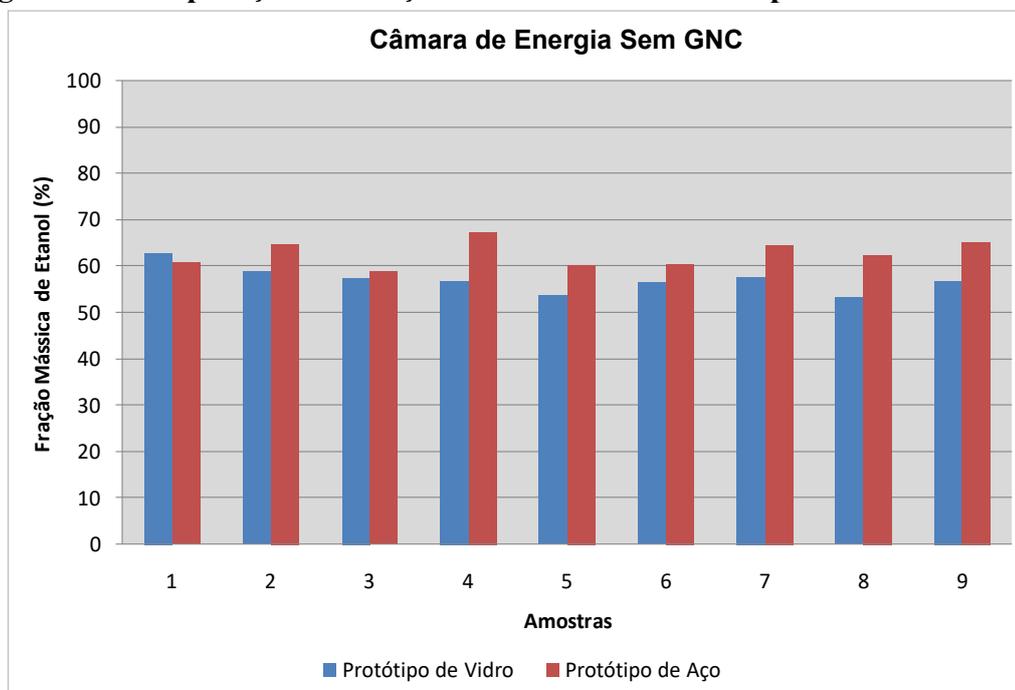
Fonte: Mantelli et al (2012).

Tabela 19: Condições de operação dos protótipos de vidro e aço para potência de 700W

Mistura	Etanol (10%) Água (90%)	Etanol (10%) Água (90%)
Protótipo	VIDRO	AÇO
Variável	Valor/condição	Valor/condição
Câmara de energia	PERFIL	PERFIL
Temperatura base da câmara	122°C	114,5°C
Potência média fornecida à câmara de energia	750W	700W
Pressão máxima	2,2 bar	2,57 bar
Vazão da alimentação	17 L.h ⁻¹	17 L.h ⁻¹
Temperatura na base do tubo de destilação	95,0°C	91,4°C
Vazão de destilado	0,45 L.h ⁻¹	0,75 L.h ⁻¹

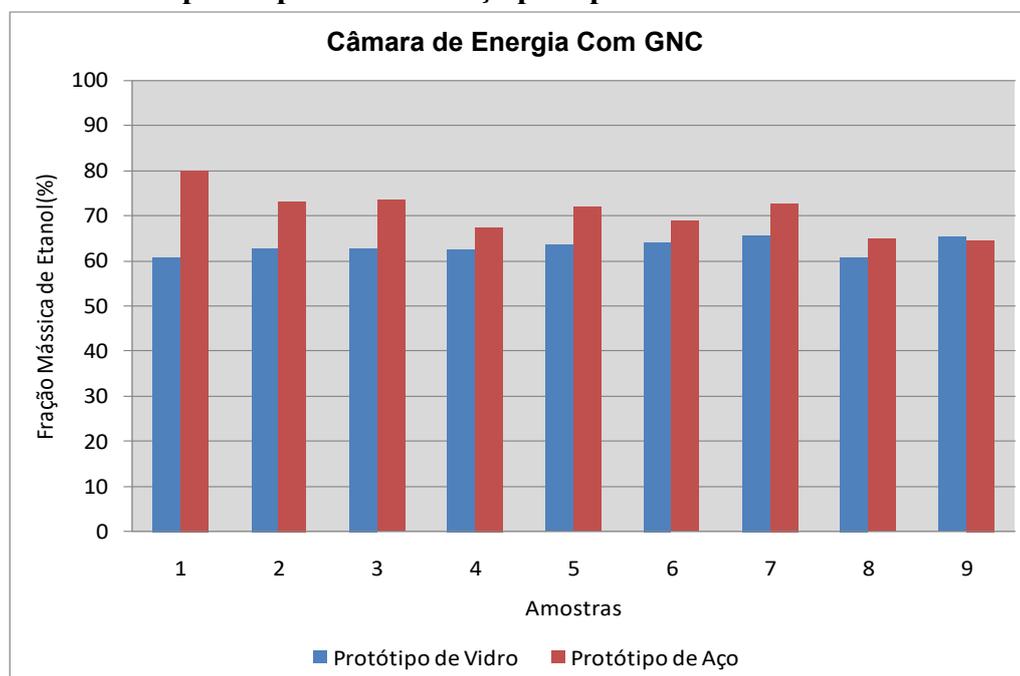
Fonte: Mantelli et al (2012).

Na Figura 68 estão representadas no diagrama de barras as frações mássicas de etanol com a condição sem GNC e potência igual a 1.250W, e na Figura 69 os mesmos perfis, porém com a câmara operando com GNC e fornecimento de potência de 700 W.

Figura 68: Comparação das frações mássicas de etanol - a potência de 1.250 W

Fonte: Mantelli et al (2012). Amostragem a cada 30 minutos

Figura 69: Comparação das frações mássicas de etanol obtidas no protótipo de vidro e aço para potência de 700 W



Fonte: Mantelli et al (2012). Amostragem a cada 30 minutos

Conforme esperado foram obtidos melhores resultados na unidade de aço. Nas Tabela 20 e Tabela 21 são apresentados resultados médios de fração mássica de etanol e de vazão de destilado que corroboram esta conclusão.

Tabela 20: Comparação das frações mássicas de etanol dos protótipos de vidro e aço

Protótipo	Câmara Isotérmica		Câmara com Perfil	
	700W	1.250W	700W	1.250W
Vidro	----	57% etanol	63% etanol	----
Aço	66% etanol	62% etanol	71% etanol	64% etanol

Fonte: Mantelli et al (2012).

Tabela 21: Comparação das vazões de destilado dos protótipos de vidro e aço

Protótipo	Câmara Isotérmica		Câmara com Perfil	
	700W	1.250W	700W	1.250W
Vidro	----	1,75 L/h	0,44 L/h	----
Aço	0,73 L/h	1,82 L/h	0,75 L/h	1,91 L/h

Fonte: Mantelli et al (2012).

A observação destes resultados permite concluir que:

(do item 4.1.4)

- I. Quando comparado à composição de 80% etanol (máximo obtido na unidade de aço que possui 1 m de altura), o valor é equivalente à fração obtida no prato 11, da unidade piloto convencional existente no Laboratório de Controle de Processos - LCP/EQA, a qual contem 13 estágios; 2,40 m de altura; diâmetro 0,006 m. Sendo que o prato 11 está situado a 2,10 m de altura, ou seja, tem-se uma redução de 53% em termos de altura. Com isto, verifica-se que a melhora na transferência de calor conduz ao aumento da composição.

(do item 4.6.1)

- II. As comparações de fração mássica de etanol entre os protótipos de vidro e aço mostraram que na unidade de aço são obtidos melhores resultados com aumento de 9% quando empregado 1.250 W sem GNC e 12,5% para 700 W com GNC;
- III. Também se observou um acréscimo na vazão de destilado, e novamente no protótipo de aço são obtidos maiores vazões comparado com o de vidro, com aumento de 4% quando empregado 1.250 W sem GNC e 70% para 750 W com GNC;
- IV. Assim como nos experimentos na unidade em vidro, na unidade em aço a operação da câmara de energia com GNC fornece os melhores resultados.
- V. Observou-se, conforme esperado, menor diferença de temperatura através da parede de aço inox para o filme líquido descendente;
- VI. A hipótese de que maior pressão de vapor no interior do canal de destilação, facilitando a ascensão do vapor ao longo do tubo de destilação, não foi validada pelos experimentos realizados.
- VII. Foi observado que tanto para a unidade em vidro como para a unidade em aço que os valores de vazão aumentam proporcionalmente com o aumento da potência aplicada no evaporador, e que os melhores valores de composição foram obtidos quando o fornecimento de calor é menor. A suposição de arraste do produto mais pesado até o topo da coluna não se confirmou nos experimentos em que esta condição foi testada.

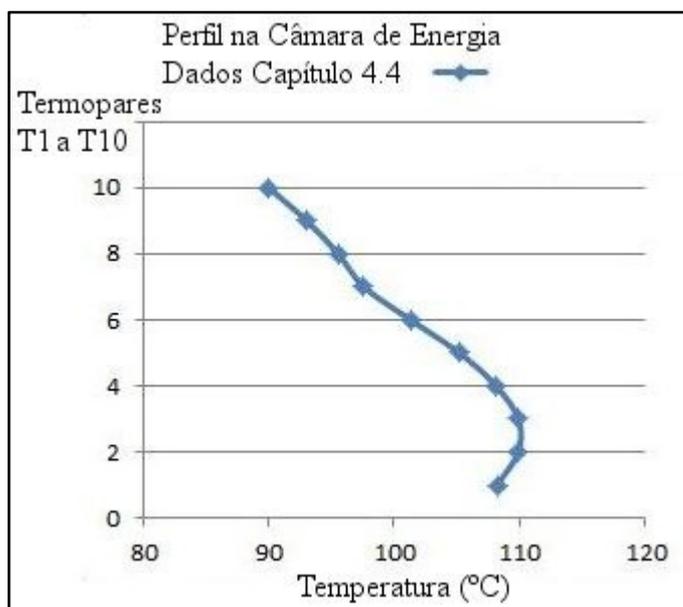
4.7 REGIÕES DO PERFIL DE TEMPERATURA NA COLUNA DE DESTILAÇÃO

Conforme os resultados apresentados observa-se uma variação de comportamento da destilação em função da forma de fornecimento de calor pela câmara de energia. Este é um tema que merece uma observação mais cuidadosa. Os resultados experimentais apresentados no item 3.7.1 mostram de forma qualitativa a influência do perfil de temperatura na câmara de energia sobre o perfil de temperatura no duto de destilação. Na câmara operando com GNC, é sabido e verificado que o incremento da potência fornecida ao evaporador empurra o gás não condensável para o topo da unidade, tendendo o perfil térmico na câmara de energia para um perfil equivalente ao da câmara operando sem GNC. Para a manutenção do perfil não isotérmico, seria necessário incrementar a pressão do GNC concomitantemente com o incremento da potência do evaporador. Esta seria a forma de normalizar as comparações de resultados de destilação com o fornecimento de potências diferentes ao evaporador.

Outra questão que também merece uma observação mais cuidadosa é referente à influência do perfil não isotérmico da câmara de energia sobre o fenômeno da destilação. Se existe influência, então deveria ser realizada uma comparação do perfil térmico da câmara de energia em cada experimento em que a potência fornecida foi alterada, sendo mantida a pressão de GNC.

Conforme o experimento relatado no item 4.4, com a unidade em aço operando com GNC, cujo perfil pode ser visto na Figura 70, a concentração de etanol no topo (vapor) foi de 0,72 % em massa e 0,64 % em massa. Convertendo para fração molar, a concentração no vapor fica entre 0,37 e 0,54 moles. Essa fração corresponde na tabela de equilíbrio líquido vapor em Perry (1963) a um intervalo de temperatura de bolha entre 88 °C e 82 °C. Esta variação de composição corresponde a um enriquecimento do líquido, que é alcançado durante a fase de pré-operação.

Figura 70: Perfil de temperatura medido na câmara de energia



Fonte: Dados locados pelo autor

Na operação com GNC pode-se considerar que exista condensação do vapor numa região superior da coluna, onde o filme ainda não aqueceu e a interface entre o líquido e o vapor permanece menos ondulada.

Considerando que o filme se enriqueceu no mais volátil, por consequência seu ponto de ebulição diminuiu e isto favoreceu a ebulição na parede, na região onde reside uma camada térmica superaquecida.

Na medida em que as ondulações se tornam mais intensas, numa região mediana e inferior da coluna, a temperatura em excesso na parede aumenta na passagem das caudas capilares das ondas (BARBOSA JR et al., 2003), mesmo reconhecendo os autores a complexidade do fenômeno.

Em experimentos semelhantes aos de Yabuki e Nakabeppu (2017), Surtaev e Pavlenko (2014), com água destilada e em filme descendente, comentam: “nas áreas onde o filme líquido se torna mínimo, entre as grandes ondas 3D, a temperatura aumenta mais rapidamente em comparação com outras áreas da superfície do filme líquido”. Segue o autor: “as forças termocapilares geradas devido à diferença de temperatura entre diferentes regiões da superfície do filme causam fluxos convectivos adicionais, e isso leva a um afinamento ainda mais significativo do filme na camada residual, além dos redemoinhos”.

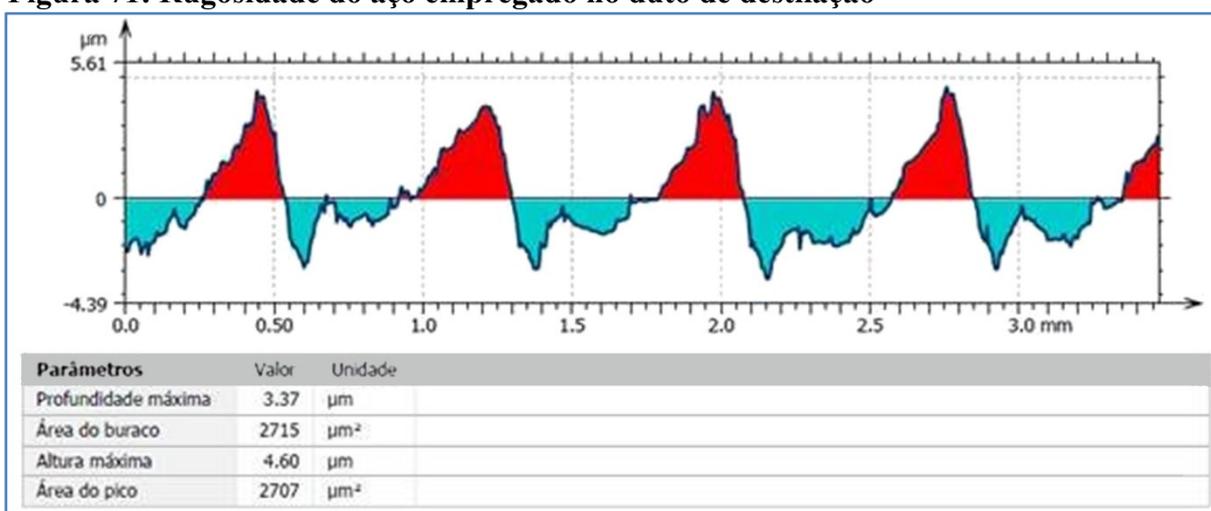
Além destas considerações dos autores, a ocorrência de ebulição drena energia junto à parede do duto de destilação, mantendo o líquido subresfriado.

O perfil com GNC, por deslocar a região quente para baixo, diminui a ocorrência de vaporização de uma fração de filme mais concentrado no menos volátil. A vaporização desta fração tende a empobrecer o vapor.

Em relação à operação da câmara sem GNC (Isotérmica), a distribuição da temperatura junto ao lado interno da parede do duto de destilação tende também a ser uniforme. Deste modo a região superior, que seria de enriquecimento, tende a ter menor dimensão do que a da operação com GNC, e isto pode significar uma região de enriquecimento menor. Por outro lado, a região onde deve ocorrer a ebulição também se situa mais próxima do centro do duto de destilação. A consequência disto é o aparecimento de uma região inferior de vaporização do filme mais concentrado no mais volátil.

A Figura 71 ilustra o resultado de um ensaio de rugosidade no duto empregado na confecção do duto de destilação, realizado pelo Labtucal. Os resultados mostram que a superfície interna dos tubos apresentam as condições de rugosidade necessárias para a formação de núcleos de ebulição na parede interna do tubo de separação, sendo os prováveis núcleos ativos as reentrâncias angulosas. Por esta figura as reentrâncias têm diâmetro de cerca de 0,2 a 0,3 mm, que corresponderia ao diâmetro de nascimento da microbolha.

Figura 71: Rugosidade do aço empregado no duto de destilação



Fonte: LABTUCAL

Conforme o item 2.5, as rugosidades que contribuem para a ebulição o fazem de modo permanente, sendo continuamente reabastecidos, não pela pressão atmosférica, mas pelo efeito Marangoni. Este fluxo para dentro das rugosidades, em decorrência da vaporização, cria uma aderência ou estabilização do filme sobre a superfície sólida, ou seja, a ebulição com a produção de pequenas bolhas, não é fator de ruptura do filme.

Experimentos onde a ebulição é responsabilizada pela ruptura do filme costumam ser realizados próximo condições de fluxo crítico de calor (CHF), criando condições de instabilidade com as bolhas formadas.

Nas condições descritas, do comportamento do escoamento ondulatório e da dinâmica da produção das microbolhas, existe condição para uma região de micro ebulição sustentável.

4.8 REUNINDO TODAS AS INFORMAÇÕES APRESENTADAS

Com a demanda de interpretação da grande quantidade de informações geradas pelas unidades, os experimentos que não validaram suas hipóteses formuladoras terminaram sem uma análise mais profunda. Com o desenvolvimento dos trabalhos, principalmente os de modelagem, novos questionamentos puderam ser formulados, e a busca na literatura trouxeram contribuições que subsidiaram uma nova proposta de interpretação do fenômeno.

Reunindo as informações mais relevantes temos:

- Do vidro para o aço: a diferença reside na condutividade térmica e na rugosidade. A mudança da superfície favorece a ebulição;
- Escoamento Ondulatório: o escoamento com a dinâmica oscilatória origina trens de onda que percorrem o duto de destilação, criando as condições do enriquecimento e para a explosão das bolhas geradas pela microebulição;
- Formação de Microbolhas: referências bibliográficas citadas descrevem a formação de microbolhas. A microebulição sequestra energia tanto da camada térmica limite, como da interface sólida, dando origem a gradientes térmicos transientes tanto na camada limite como na interface sólida;
- Aquecimento Diabático e GNC: o perfil térmico (com ou sem GNC) na câmara de energia influencia na formação de regiões com diferença significativa de temperatura, menos quentes no topo e mais quentes no meio e na base;
- Acoplamento dos Fenômenos: o perfil térmico formado na câmara de energia influencia o perfil térmico no canal de destilação e vice versa. Ou seja, dinâmica do processo se contrapõe a suposição de um fluxo térmico homogêneo ao longo do comprimento da coluna. O fluxo térmico na região de microebulição é muito maior do que na região onde

o fluido destilante é apenas aquecido. Por consequência, nessa região, a condensação na câmara de energia é maior;

- A Microebulição: a ocorrência da ebulição na parede sólida modifica o fluxo de calor que alcança a interface líquido/vapor, injetando vapor aquecido diretamente no fluxo de vapor ascendente;
- Inserção de *Boilup*: o experimento mostrou que não é o fluxo de vapor ascendente quem influencia de forma determinante no fenômeno, pois influencia sobre o escoamento do vapor, e não sobre a microebulição;
- Influência do Tempo de Residência: os experimentos com inserção de uma tela e o jateamento do vidro mostraram que o tempo de residência não exerce influência perceptível sobre o resultado da operação, visto que o fenômeno dominante ocorre na rugosidade superficial (sítios ativos) e não sendo, por tanto, influenciado de forma significativa pelo tempo de residência;
- Caixa Preta: A instrumentação atualmente instalada na unidade está toda situada externamente ao canal de destilação. Para inferir sobre o fenômeno que ocorre dentro da caixa preta, são empregados modelos matemáticos, cujo resultado depende das suas suposições;
 - O primeiro modelo vem da analogia com as Colunas de Destilação de Pratos e baseia-se no equilíbrio líquido/vapor na interface entre o filme e o vapor ascendente;
 - O segundo modelo, vem da analogia com as Colunas dos Evaporadores e baseia-se na condição de não equilíbrio na interface entre o filme e o vapor ascendente;
 - Ambos os modelos usam o artefato de cálculo que supõem que o equilíbrio líquido/vapor reside na interface entre o líquido e o vapor. Com este artefato evita-se a introdução de um termo referente à presença das bolhas e da ebulição;
- Condições de Operação: Alguns experimentos apresentaram rendimentos abaixo da ocorrência da ebulição, enquanto outros apresentaram rendimentos acima da ebulição como nos artigos de Marangoni et al. (2019, 2019). Ou seja, os dados experimentais apresentados mostram que a unidade pode operar num regime como um evaporador de baixa eficiência, num regime como uma destilação ou num regime como um evaporador de alta eficiência.

4.9 MODELO DA REGIÃO DE MICROEBULIÇÃO E DA DE ENRIQUECIMENTO

O comportamento da operação com GNC permite uma compreensão melhor do modelo proposto para o processo de destilação, pois facilita a identificação das regiões. Para transpor o modelo descrito para a operação com GNC para a operação sem GNC basta considerar o acoplamento entre a câmara de energia e o canal de destilação. O líquido destilante é alimentado subresfriado e escorre pela parede, aquecendo. Isto gera um regime de condensação do lado da câmara de energia. No entanto, conforme o líquido destilante entra em ebulição a o regime de condensação se intensifica, de forma a atender a maior demanda de

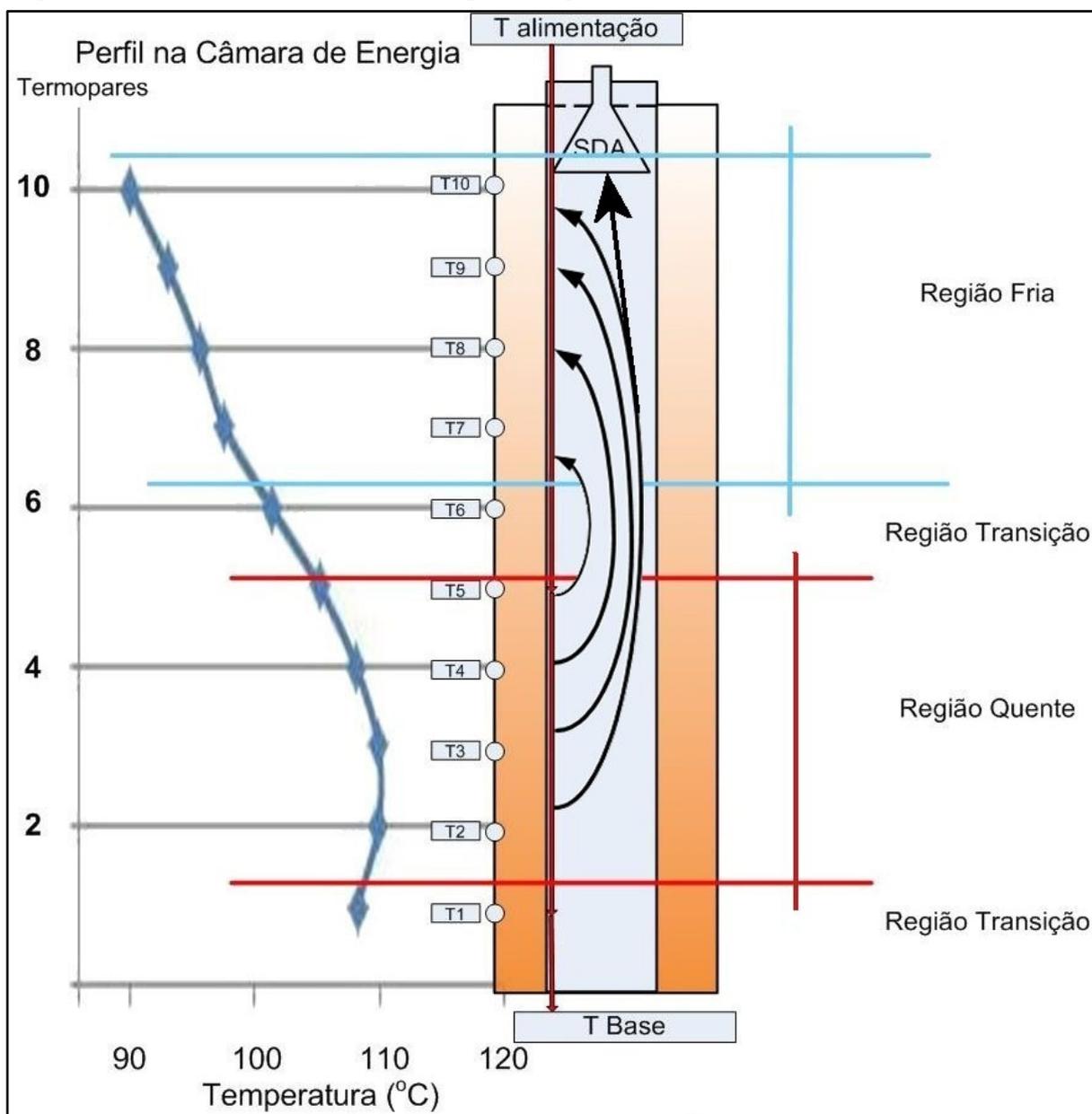
energia. A influência da presença de GNC reside na ampliação da região de aquecimento, pela menor capacidade de fornecimento de energia pela região ocupada pelo GNC. A ampliação desta região de aquecimento, pelo lado do filme destilante representa um aumento da exposição do filme sub resfriado ao vapor destilado ascendente, propiciando a condensação de parte do vapor mais concentrado no mais volátil e o enriquecimento.

O enriquecimento do filme descendente diminui seu ponto de ebulição, de forma que, quanto maior o enriquecimento, maior a região de ebulição, em decorrência do fato de iniciar numa altura maior do que se estivesse pouco enriquecido. A microebulição provoca uma diminuição da taxa de aquecimento do filme descendente, uma vez que, pela dinâmica do escoamento as bolhas tendem a injetar seu vapor enriquecido diretamente no vapor ascendente. Essa diminuição do aquecimento do filme amplia a região de ebulição para baixo, enquanto o líquido contiver teor elevado de mais volátil, evitando que material com menor concentração passe a entrar em ebulição, com o fim da coluna.

Essa dinâmica pode ser esboçada pelas Figura 72 a Figura 74.

A Figura 72 pode ser vista a relação entre o perfil de temperatura na câmara de energia e o estabelecimento das regiões quente, onde pode ocorrer a micro ebulição, e a região fria, onde pode ocorrer o enriquecimento. As regiões de transição podem ou não existir, dependendo das condições operacionais e seriam regiões evaporativas. As setas representam o possível fluxo dos componentes que passam para a fase vapor por microebulição e retornam a fase líquida na região fria, enriquecendo. Outra parte do fluxo dos componentes segue pelo topo, saindo da unidade através do SDA. O perfil térmico da câmara de energia é o mesmo da Figura 70.

Figura 72: Perfil da Câmara de Energia e Regiões da Destilação

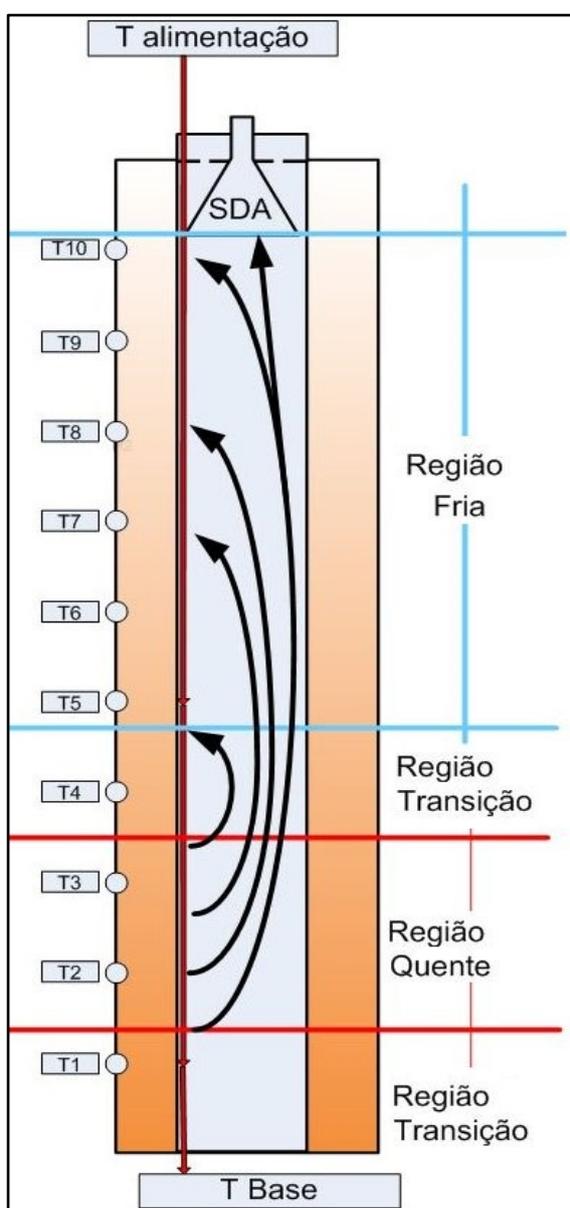


Fonte: Esboço do Autor

A Figura 74 esboça uma condição operacional onde a região fria é maior que a região quente. Neste caso o enriquecimento tende a ser maior dado a maior interface líquido/vapor nessa região. No entanto, sendo menor a região de aquecimento, a microebulição produz uma quantidade reduzida de vapor. Como resultado a vazão é menor com concentração maior no mais leve.

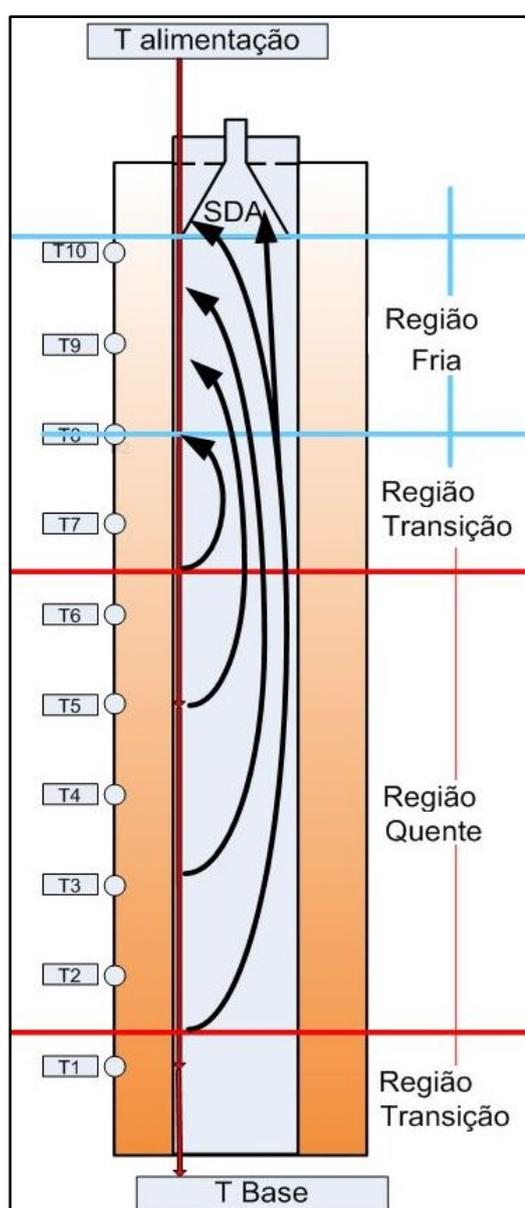
A Figura 73 esboça uma condição operacional onde a região fria é menor que a região quente. Neste caso o enriquecimento tende a ser menor dado a menor interface líquido/vapor na região fria. No entanto, sendo maior a região de aquecimento, a microebulição produz uma quantidade maior de vapor. Como resultado a vazão também é maior do que a do esboço da Figura 74, dado, porém, o menor enriquecimento, concentração de topo é menor no mais leve.

Figura 74: Alto Enriquecimento e Pequena Vazão



Fonte: Esboço do Autor

Figura 73: Pequeno Enriquecimento e Alta vazão



Fonte: Esboço do Autor

4.10 INTERPRETAÇÃO EXPERIMENTAL

Como descrito nos itens 3.7 e 4.1.3 o aumento da potência aplicada ao evaporador desloca o GNC para cima e a temperatura do perfil térmico dentro da câmara de energia para a direita, Figura 55. Efeito oposto pode ser esperado pelo aumento da pressão de GNC. Sem GNC a influência se limita ao deslocamento do perfil de temperatura.

Como, no entanto, o perfil de temperatura na câmara de energia, também é influenciado pelas demandas do processo de destilação, não basta definir a potência aplicada no evaporador, ou o par: potência no evaporador e pressão de GNC, para garantir que duas operações de destilação sejam repetitivas. Dada à instrumentação atual da unidade, quem pode melhor garantir a repetitividade de duas operações é o mesmo perfil térmico estabelecido na câmara de energia.

Por outro lado, dado um objetivo de destilação, este precisa ser traduzido num perfil térmico na câmara de energia. Dito de outro modo, o controle do objetivo da destilação só é possível pelo controle do perfil térmico da câmara de energia.

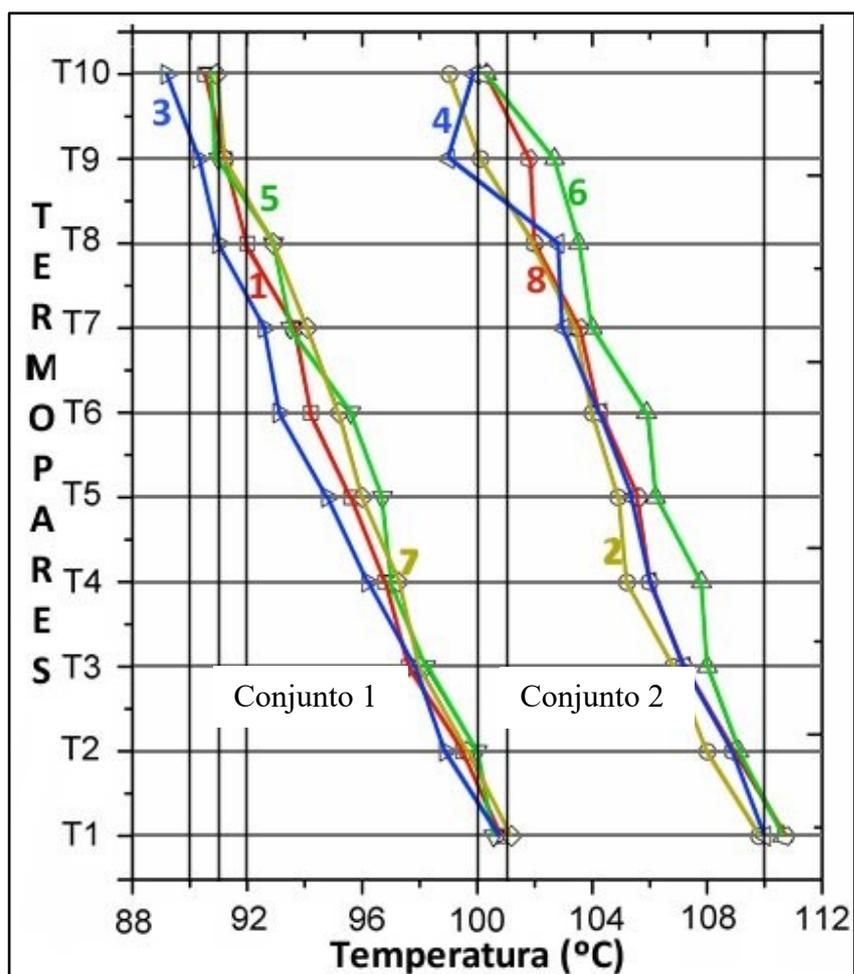
Para o conjunto experimental da Tabela 22 os dados dos perfis de temperatura da câmara de energia estão locados na Figura 75, e o número da linha na tabela corresponde ao número do perfil na figura. O conjunto experimental 6, 8, 4 e 2 corresponde a operações com potência aplicada ao evaporador superior a 2.400 W. O conjunto experimental 5, 7, 1 e 3 corresponde a operações com potência aplicada ao evaporador inferior a 2.100 W. Considerando o posicionamento dos termopares na parte externa da carcaça da câmara de energia, é improvável que sejam afetados pela ocorrência de microebulição. Uma inspeção rápida da figura dos perfis sobressai à oscilação aparentemente aleatória dos mesmos termopares entre as corridas. Isto pode significar algum problema de instrumentação, a presença de algum fator externo ou uma flutuação no interior da câmara.

Tabela 22: Resultados Experimentais Ordenados pela Potência e Pelo Rendimento

N	Condições Iniciais							Resultados				
	T _{ali} (°C)	Q _{ali} (kg h ⁻¹)	T _{evap} (°C)	T ₁ (°C)	T ₁₀ (°C)	P (W)	p (kPa)	Q _F (kg h ⁻¹)	Q _T (kg h ⁻¹)	T _b (°C)	T _t (°C)	X _{EtOH} (% m/m)
6	90,80	17,40	111,67	110,63	100,33	2.564,35	300,00	14,78	2,62	95,40	92,53	46,67
8	90,17	28,25	110,37	110,73	100,30	2.515,97	300,00	24,33	3,92	93,07	90,00	47,00
4	82,30	27,22	112,83	110,00	99,90	2.515,97	300,00	24,58	2,64	90,10	87,00	48,00
2	80,90	17,18	111,07	109,80	99,03	2.496,61	280,00	15,26	1,92	96,23	92,57	49,67
5	90,40	17,50	100,23	100,57	90,70	1.993,42	240,00	15,97	1,50	90,73	87,07	51,00
7	90,57	28,20	100,00	101,20	90,93	1.857,95	215,00	24,35	3,85	92,40	90,50	52,67
1	79,97	16,93	101,20	100,80	90,53	1.983,74	230,00	15,50	1,43	91,00	86,93	55,50
3	80,37	28,04	101,00	100,73	89,20	2.080,51	211,00	25,60	2,44	90,20	87,97	56,00

Fonte: EQA/LCP

Figura 75: Conjunto de Perfis Experimentais



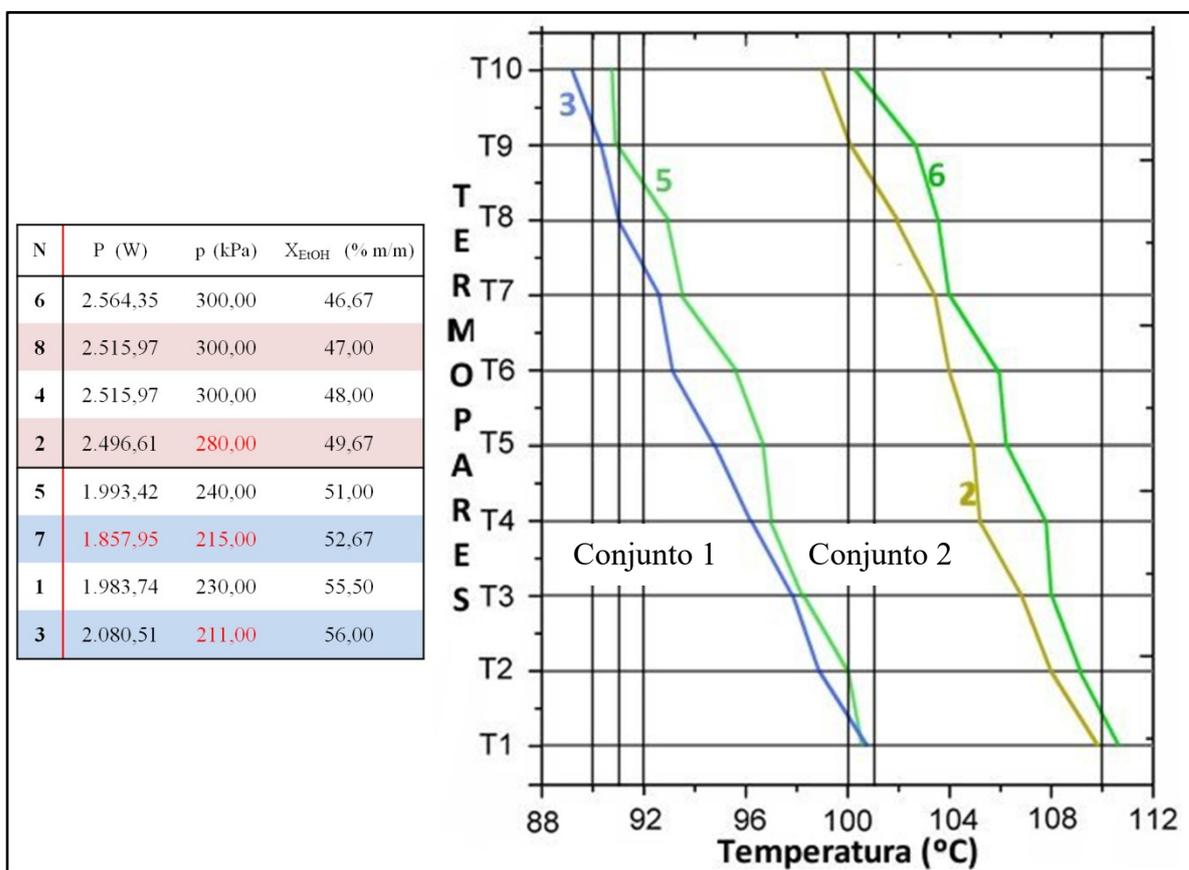
Fonte: EQA/LCP

Para cada conjunto de potência alta (conjunto 2) e de potência baixa (conjunto 1), foi separado o perfil mais a esquerda e o mais a direita, locados na Figura 76. Por inspeção da figura, o perfil 3 do conjunto 1 corresponde ao mais a esquerda, tendo menor pressão (topo mais frio) e maior potência do conjunto, e o perfil 5 corresponde ao mais a direita, tendo maior pressão (topo mais quente) e potência intermediária. Do mesmo modo, o perfil 2 do conjunto 2 corresponde ao mais a esquerda, tendo menor pressão (topo mais frio) e menor potência, e o perfil 5 corresponde ao mais a direita, tendo maior pressão (topo mais quente) e maior potência. Pela lógica da influência da presença do GNC a maior separação entre os perfis deveria corresponder aos termopares do topo (7 a 10). No entanto, pode-se observar que os perfis em ambos os conjuntos só se aproximam nos termopares inferiores (3 a 1).

Comparando as concentrações dos produtos de topo, o conjunto 2 (pontos pares) apresentou resultados mais próximos do esperado de um evaporador, significando um excesso de fornecimento de energia, com o provável estabelecimento de pequena região de enriquecimento. O conjunto 1 (pontos ímpares), por sua vez, apresentou os melhores rendimentos, com provável estabelecimento da região de enriquecimento e da de microebulição. Cabe destacar que em ambos os conjuntos os melhores resultados foram os dos perfis mais a esquerda, significando sempre a aplicação de menor potência e pressão.

Resta explorar o controle simultâneo da pressão na câmara de energia e da potência fornecida ao evaporador de modo a garantir o estabelecimento de regiões equilibradas de microebulição e de enriquecimento.

Figura 76: Comparação Entre Perfil e Resultado Operacional



Fonte: EQA/LCP. Montagem do Autor

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O primeiro e grande resultado deste trabalho de tese é a unidade unitubular em vidro, que provou o conceito de uma unidade de destilação em filme descendente assistida por termossifão.

Em relação aos objetivos iniciais a unidade em vidro realizou um papel importante que foi a passagem de uma situação onde as informações disponíveis eram da literatura, para outro estágio de conhecimento onde foi possível projetar a unidade em aço com informações provenientes da unidade em vidro e cálculos e modelamentos realizados a partir dos resultados obtidos.

Com a unidade em aço, dotada de maior capacidade térmica, foi possível realizar experimentos em condições mais severas do que o foi na unidade em vidro. A quantidade de dados cresceu além da realização de experimentos com água e álcool, como também pelo uso de outras misturas. Deste modo os objetivos com a unidade em aço também foram atingidos.

A comparação dos resultados com outra unidade convencional existente no LCP mostrou que a proposta de uma tecnologia de destilação baseada em filme descendente apresentava vantagens quanto ao consumo de energia e as dimensões (altura) da unidade. A limitação identificada corresponde ao volume de destilado produzido, e isto deu origem ao projeto da unidade multitubular.

Desde o início do projeto da unidade em vidro já se debatia a influência da superfície interna do duto de destilação sobre o escoamento e sobre a ebulição. Dada a dificuldade instrumental para estudar estas condições, foi construída uma bancada para avaliar a ebulição em filme descendente. Por uma série de fatos fortuitos a bancada permitiu apenas visualizar a ocorrência da ebulição em uma chapa ranhurada, mas não permitiu o levantamento de dados para estudo de correlações.

Com o estudo dos resultados das simulações computacionais e com a possibilidade da avaliação dos resultados experimentais, como os publicados pela equipe (MARANGONI et al., 2018) ficou claro a existência de lacunas de conhecimento em relação a fenomenologia da destilação em filme descendente assistida por termossifão. Este fato levou a avaliação mais profunda de várias questões em relação às duas unidades protótipo, sendo esta a principal contribuição desta tese.

5.1 RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros, ainda com a mistura água e álcool as mais relevantes são:

- Sempre registrar o perfil térmico da câmara de energia e interpretar os resultados de cada corrida levando em consideração esse perfil; comparar corridas diferentes a partir da comparação dos perfis térmicos da câmara de energia;
- Estudar melhor a relação entre o perfil provocado por GNC e os resultados da destilação, e não apenas relacionar os resultados com a potência do evaporador do termossifão; de forma equivalente avaliar a variação do perfil sem GNC com as conclusões obtidas do estudo da influência do GNC (e não vice versa);
- Estudar superfícies melhoradas para a microebulição, bem como para o escoamento;
- De forma adquirir informações mais próximas do acoplamento entre os dois fenômenos, modificar a unidade e posicionar nova série de sensores de temperatura na face externa do canal de destilação; e ao menos situar dois sensores dentro do canal de destilação;
- Construir uma bancada que permita identificar e medir os fenômenos que mais influenciem nos resultados, tais como a existência de reciclo interno, a microebulição e o fluxo ondulatório;
- Com uma bancada para micro ebulição é possível desenvolver correlações empíricas da micro ebulição para serem empregadas na modelagem, no termo da interface sólido/líquido;
- Registrar dados da partida que permitam estudar a evolução da destilação até alcançar o estágio estacionário, de preferência com a realização de amostragens interna;

REFERÊNCIAS⁶

ABE, Y.; OKA, T.; MORI, Y. H.; NAGASHIMA, A. Pool boiling of a non-azeotropic binary mixture under microgravity. **International Journal Of Heat And Mass Transfer**, [S.L.], v. 37, n. 16, p. 2405-2413, nov. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310\(94\)90282-8](http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(94)90282-8).

ADDISON, W. Large Falling Film Evaporators and Vapour Compression, **Proceedings of The South African Sugar Technologists' Association**, 1981;

ALIC, M. Women and Technology in Ancient Alexandria: Maria and Hypatia, **Women's Studies International Quarterly**, Oxford: Pergamon Press, 1981. v. 4, n. 3, p 305-312.

ARISTÓTELES, 350 a. C. Meteorology, traduzido para o ingles e publicado por Webster, E. W., publicado na Internet por **The Internet Classics Archive**, 1995; Disponível em: <http://classics.mit.edu//Aristotle/meteorology.html>. Acesso em out. 2010

AVILES, M. L. Experiments on Falling Film Evaporation of a Water-ethylene Glycol Mixture on a Surface With Longitudinal Grooves, **Tese de Doutorado**, Universidade de Tecnologia de Berlin, Alemanha, 2007;

BAEHR, H. D.; STEPHAN, K. **Heat and Mass Transfer**, 3. ed., Alemanha: Springer-Verlag, 2011. Cap. 1.5.4. ISBN 978-3-642-20020-5.

BAEHR, H. D.; STEPHAN, K. **Heat and Mass Transfer**, 3. ed., Alemanha: Springer-Verlag, 2011. Cap. 4. ISBN 978-3-642-20020-5.

BAEHR, H. D.; STEPHAN, K. **Heat and Mass Transfer**, 3. ed., Alemanha: Springer-Verlag, 2011. Cap. 4.2.4. ISBN 978-3-642-20020-5.

BATISTELLA, C. B. "Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos de Química Fina", **Dissertação de Tese de Doutorado**, Unicamp, Brasil, 1999.

BELTRAN, M. H. R. Destilação: A Arte de Extrair Virtudes, S. Paulo: **Revista Química Nova na Escola**, Novembro, 1996. n. 4. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc04/historia.pdf>, Acesso em out. 2010.

BARBOSA Jr, J. R.; HEWITT, G.; F.; RICHARDSON, S. M. High-speed visualisation of nucleate boiling in vertical annular flow, **International Journal Of Heat And Mass Transfer**. [S.L.], v. 46, n. 26, p. 5153-5160, dez. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0017-9310\(03\)00255-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0017-9310(03)00255-2).

⁶ Mecanismo On-Line para Referências: <http://novo.more.ufsc.br/inicio>

BERGMAN, T.L.; LAVINE, A. S.; INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 7. ed. [S.L.]: John Wiley & Sons, 2011. 1007 p. ISBN 13 978-0470-50197-9.

BOATWRIGHT, A. L.; HUGHES, S. W.; BARRY, J. The Height Limit of a Siphon, **Scientific Reports**, n. 5, p. 16790, December 2015, DOI: 10.1038/srep16790, Disponível em: <http://www.nature.com/scientificreports>, Acesso em out. 2010.

BÖCKH, P.; WETZEL, T. **Heat Transfer - Basics and Practice**, [S.L.]: Springer-Verlag, 2012. ISBN 978-3-642-19182-4.

CENGEL, Y.; A. **Heat Transfer - A Practical Approach**, 2. ed., [S.L.]: McGraw-Hill, 2002. Cap. 10. ISBN-10: 9780072458930.

CHAPLIN, M.F. A proposal for the structuring of water, **Biophysical Chemistry**, [S.L.], v.83, p. 211-221, 1999.

CHAPLIN, M.F. Anomalous properties of water, 2017 Disponível em http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html, Acesso em out. 2010.

CHEN, H. **Factors Affecting Heat Transfer in the Falling Film Evaporator**, Tese, Massey University. Nova Zelândia, 1992.

CHUNG, J. N.; CHEN T.; MAROO S. C.. A Review of Recent Progress on Nano/micro Scale Nucleate Boiling Fundamentals, **Frontiers in Heat and Mass**, [S.L.], v. 2, n. 2, p. 1-19, 20 maio 2011. Global Digital Central. <http://dx.doi.org/10.5098/hmt.v2.2.3004>.

COOKE, M.B.; RUE, H. P. Studies in the Fractional Distillation of Crude Petroleum, **Technical Paper** 431, Washington: Dep. of Commerce, Bureau of Mines, U.S. Gov. Print. Off, 1928. v. 431,p. 17.

COOPER, M.G.; LLOYD, A. J. P. The Microlayer in Nucleate Boiling, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S.L.], v. 12, n. 8, p. 895-913, ago. 1969. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310\(69\)90154-9](http://dx.doi.org/10.1016/0017-9310(69)90154-9).

CRADDOCK, P. T. The origins and inspirations of zinc smelting, **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 44, n. 9, p. 2181-2191, maio 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-2942-1>.

DE OLIVEIRA, L. C. M.; SANTOS, M. C.; MACHADO, R. A. F.; MANTELLI, M. B. H.; MARANGONI, C.; MILANEZ, K. W.; MENEGUELO, A. P. **Equipamento e Processo de Destilação com Controle de Energia Pela Demanda**, Depositante: Petrobras, Patente depositada em 28/11/2014, BR 10 2014 029768-5, INPI, Brasil, 2014.

DIETZE, G. F.; AL-SIBAI, F.;KNEER, R. Experimental Study of Flow Separation in Laminar Falling Liquid Films, **Journal Of Fluid Mechanics**, [S.L.], v. 637, p. 73-104, 18 set. 2009. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/s0022112009008155>.

DIETZE, G. F.; ROHLFS, W.; NÄHRICH, K.; KNEER, R. Three-dimensional flow structures in laminar falling liquid films, **Journal of Fluid Mechanics**, [S.L.], v. 743, p. 75-123, 4 mar. 2014. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/jfm.2013.679>.

EINSTEIN, A.; INFELD, L. **The Evolution of Physics: The Growth of Ideas from Early Concepts to Relativity and Quanta**, Cambridge: Cambridge Press, 1938. 319 p.

EVANS, T. Charles Howard and Norbert Rillieux - Sugar Plantation Slavery and the Birth of Chemical Engineering, **The Chemical Engineer**, 2011. Disponível em: <https://www.thechemicalengineer.com/features/cewctw-edward-charles-howard-and-norbert-rillieux-sugar-plantation-slavery-and-the-birth-of-chemical-engineering/>, Acesso em out. 2020.

GLOVER, W. B. Selecting Evaporators for Process Applications, **Chemical Engineering Progress**, [S.L.], v. 100, n. 12, p. 26-33, dez 2004. ProQuest Central.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering**, [S.L.]: John Wiley & Sons, p. 24, 1981. ISBN 0-471-37108-4.

HOWARD, E. C. **Preparing and Refining Sugar**, British Patent 3754, 1813.

KOCKMANN, N. History of Distillation. In: Górak, A., Sorensen, E. **Distillation: Fundamentals and Principles**, [S.L.]: Elsevier Inc, 2014. Cap. 1. p. 1-43. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66923-9>.

KONISHI, C.; MUDAWAR, I. Review of Flow Boiling and Critical Heat Flux in Microgravity, **International Journal Of Heat And Mass Transfer**, [S.L.], v. 80, p. 469-493, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.09.017>.

MANTELLI, M. B. H.; ÂNGELO, W. B.; MILANEZ, F. H. Aquecedores de GN para City-Gates Assistidos por Termossifões e Câmara de energia. In: **1º Seminário da Rede Gás & Energia**, Rio de Janeiro, 2006.

MANTELLI, M. B. H.; MACHADO, R. A. F.; MILANEZ, F. H.; MARANGONI, C.; QUADRI, M. B.; MILANEZ, K. W.; BOLZAN, A.; TELEKEN, J. G.; TAVARES, E. G.; PARISOTTO, I. G. B.; WELWR L. O.; MENEGUELO, A. P. Desenvolvimento de tecnologia de destilação por tubo de calor, aplicável ao melhoramento de petróleo extra-pesado, em ambiente de produção offshore – Fase I, **Relatório Final do Projeto**, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2012

MANTELLI, M. B. H.; MACHADO, R. A. F.; PASSOS, J. C. Desenvolvimento de tecnologia de destilação em película assistida por tubo de calor, visando o melhoramento de petróleo pesado. Fase II: Projeto e Montagem de Unidade Piloto e Projeto de Unidade Protótipo, **Relatório Final do Projeto**, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2017.

MARANGONI, C.; **Implementação de uma Estratégia de Controle com Ação Distribuída em uma Coluna de Destilação**, Dissertação de Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2005.

MARANGONI, C.; MENEGUELO, A. P.; TELEKEN, J. G.; WERLE, L. O.; MILANEZ, K. W.; MANTELLI, M. B. H.; QUADRI, M. B.; BOLZAN, A.; SANTOS, M. C.; MEDINA, L. C.; MACHADO, R. A. F.. Falling film distillation column with heat transfer by means of a vapor chamber – part I: isothermal operation. **Chemical Engineering Communications**, [S.L.], v. 206, n. 8, p. 994-1005, 30 jan. 2019. Taylor & Francis Group Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2018.1542250>.

MARANGONI, C.; MENEGUELO, A. P.; TELEKEN, J. G.; WERLE, L. O.; MILANEZ, K. W.; MANTELLI, M. B. H.; QUADRI, M. B.; BOLZAN, A.; SANTOS, M. C.; MEDINA, L. C.; MACHADO, R. A. F. Falling film distillation column with heat transfer by means of a vapor chamber – Part II: operation with a temperature profile, **Chemical Engineering Communications**, [S.L.], v. 206, n. 8, p. 994-1005, 30 jan. 2019. Taylor & Francis Group Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2018.1542255>.

MUJTABA, I. M.. **Batch Distillation**, Design and Operation, London: Imperial College Press, 2004. 396 p. (3). ISBN: 978-1-86094-437-6.

NOBLE, R. D.; TERRY, P. A. **Principles of Chemical Separations with Environmental Applications**, Cambridge: Cambridge University Press, 2004. Cap 4. ISBN: 1107320224, 9781107320222.

NUKIYAMA, S. The Maximum and Minimum Values of the Heat Transmitted From Metal to Boiling Water Under Atmospheric Pressure, **Journal Japan Soc. Mech. Engrs.**, 1934. v. 37, p. 367-314. In: International Journal Of Heat And Mass Transfer, Oxford: Pergamon Press, 1966. v. 9. p. 1419-1433.

PARISOTTO, I. G. B. **Destilação por Película Para Misturas Binárias**, Dissertação de Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2013.

PASSOS, J. C.; ALENCAR, L. A. N.; MIRANDA, J. L. F. Análise experimental do processo de evaporação de película descendente em placa vertical utilizando superfícies modificadas e projeto de nova seção de testes, **Relatório do Projeto, LEPTEN/UFSC**, Florianópolis, 2018.

PEEBLES, D. D.; MANNING, P. D. V. **Evaporating Apparatus and Method**, Patente, US 2.090.985, 1935.

PÉREZ-PARIENTE, J. Alchemical Versus Chemical Use of Distillation Techniques And Materials: Their Mutual Influences And Divergent Developments, **6th International Conference on the History of Chemistry**, Leuven: EuCheMS, 2007.

RILLIEUX, N. **Improvement in Sugar-Works**, US Patent 3237, 1843.

ROPELATO, K. **Transferência de calor e massa em colunas de destilação a vácuo: uma abordagem Euleriana-Lagrangeana**, Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2008.

RUYER-QUIL, C.; KOFMAN, N.; CHASSEUR, D.; MERGUI, S.. Dynamics of falling liquid films. **The European Physical Journal E**, [S.L.], v. 37, n. 4, p. 30-47, abr. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2014-14030-5>.

SAIFUTDINOV, A. F. e PARKHOMENKO, E. D. **Patente** nº (11) 2102104 (13) C1, Rússia, 1998.

SAIFUTDINOV, A.; TUSTLY, A.; BEKETOV, O.; LADOSHKIN, V. **Patente** nº (11) 2132214 (13)C1. Rússia, 1999.

SAIFUTDINOV, A. F.; BEKETOV, O. E.; LADOSHKIN, V. S.; NESTEROV, G. A.; TLOUSTY, A. S. e IVANOV, G. I. **Patente** nº WO 03/078014 A1, Rússia, 2003.

SAIFUTDINOV, A. F.; BEKETOV, O. E.; LADOSHKIN, V. S.; NESTEROV, G. A.; TLOUSTY, A. S. e IVANOV, G. I. **Patente** No. 006452. Rússia, 2005.

SANTOS, M. C.; FOLLY R. O.; SOUZA M. I. L. **Equipamento e Métodos de Acoplamento e Desacoplamento Para Unidades de Destilação em Batelada**, Depositante: Petrobras, Patente Publicada em 17/03/2009, PI PI 0700234-3, INPI, Brasil, 2009.

SANTOS, M. C.; FOLLY R. O.; SOUZA M. I. L. **Equipamentos e Métodos de Montagem e Desmontagem Para Unidades de Destilação em Batelada**, Depositante: Petrobras, Patente Publicada em 29/09/2009, PI 0703346-0, INPI, Brasil, 2009.

SANTOS, M. C.; FOLLY R. O.; SOUZA M. I. L. **Equipamento Para Determinação de Massa em Unidades de Destilação em Batelada**, Depositante: Petrobras, Patente Publicada em 29/09/2009, PI 0703058-4, INPI, Brasil, 2009.

SANTOS, M. C.; THOMÉ, A. C. G. **Sistema e Método de Monitoração Dinâmica de Nível por Processamento de Imagem**, Patente Publicada em 06/03/2012, Depositante: Petrobras, PI 1001846-8, INPI, Brasil, 2012.

SCHASCHKE, C. **Oxford Dictionary of Chemical Engineering**, ebook, London: OUP Oxford, 2014. ISBN 978-0-19-965145-0.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J, ROPER, D. K.. **Separation Process Principles**. 3. ed. [S.L.]: John Wiley & Sons, 2013. Cap. 7 e Cap. 8, ISBN 978-0-470-48183-7.

SOLBERG, D. T. **Online Heat Transfer Measurement and Analysis for Sugar Mill Evaporators**, Tese, Universidade do Estado da Louisiana - LSU, USA, 2004.

STICHLMAIR, J. G. Distillation or Rectification, In: POHORECKI, R.; BRIDGWATER, J.; MOLZAHN, M.; GANI, R.; GALLEGOS, C.. **Chemical Engineering and Chemical**

Process Technology: vol ii - unit operations : fluids and solids. [S.L.]: EOLSS Publications, 2010. p. 404. ISBN 184826397X, 9781848263970.

TAVARES, E. G. **Análise térmica de uma câmara de vapor com vistas a aplicação em unidades de destilação**, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2010.

TED, T. A. **Look at Evaporated Milk**: Recipe Reminiscing, 2016, Disponível em: <https://recipereminiscing.wordpress.com/2016/03/08/a-look-at-evaporated-milk/> Acesso em outubro de 2020.

TELEKEN, J. G. **Modelagem Matemática e Análise Fluidodinâmica do Processo de Destilação por Filme Líquido Descendente**. Dissertação de Doutorado, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2013.

UTAKA Y.; CHEN, Z. Nucleated Boiling, In KOIZUMI, Y.; SHOJI, M.; MONDE, M.; TAKATA, Y.; NAGAI, N. **Boiling** : Research and Advances, [S.L.]: Elsevier Ltd, 2017. Cap. 2.2, p. 36-60. ISBN: 978-0-08-101010-5.

VILAR, L. **O Engenho e o Fabrico do Açúcar no Brasil Colonial**, 2013, Disponível em: <http://seguindopassoshistoria.blogspot.com/2013/12/o-engenho-e-o-fabrico-do-acucar-no.html>. Acesso em out. 2010.

WARRIER, G. R.; DHIR, V. K.; AKTINOL, E.; CHAO, D. F.. Nucleate Pool Boiling Experiment (NPBX) in Microgravity: International Space Station. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S.L.], v. 83, p. 781–798, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.12.054>

WILBER, K. Paradigm Wars: An Interview, **The Quest**, [S.L.]: Spring, v 2, 1989.

WILSON, C. A. **Water of Life: a History of Wine-distilling and Spirits 500 BC - AD 2000**, Londres: **Prospect Books**, 2006. ISBN 978-1-903018-46-0.

YABUKI, T.; NAKABEPPU, O. Mem Sensor Technology and the Mechanism of Isolated Bubble Nucleate Boiling, *In*. KOIZUMI, Y.; SHOJI, M.; MONDE, M.; TAKATA, Y.; NAGAI, N. **Boiling - Research and Advances**, [S.L.]: Elsevier Ltd, 2017. Cap. 2.1. p. 15-36. ISBN: 978-0-08-101010-5.