

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CONTRIBUIÇÃO À MODELAGEM MATEMÁTICA DO
REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL DE LEITO FIXO
(RAHLF) PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Diener Volpin Ribeiro Fontoura

São Carlos – SP
2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CONTRIBUIÇÃO À MODELAGEM MATEMÁTICA DO
REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL DE LEITO FIXO
(RAHLF) PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS.**

Diener Volpin Ribeiro Fontoura

Orientador: Dr. Wu Hong Kwong

**Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em
Engenharia Química da
Universidade Federal de São
Carlos como parte dos
requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química,
área de concentração em
Pesquisa e Desenvolvimento
de Processos Químicos.**

São Carlos - SP
2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F684cm

Fontoura, Diener Volpin Ribeiro.

Contribuição à modelagem matemática do reator anaeróbio horizontal do leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias / Diener Volpin Ribeiro Fontoura. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

111 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Reatores químicos (engenharia química). 2. RAHLF. 3. Modelagem matemática. 4. Métodos numéricos. 5. Dispersão axial. I. Título.

CDD: 660.283 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DIENER VOLPIN RIBEIRO FONTOURA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 5 DE MARÇO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Wu Hong Kwong
(Orientador-PPG-EQ/UFSCar)

Prof. Dr. Edson Luiz Silva
(PPG-EQ/UFSCar)

Prof. Dr. Marcelo Zaiat
(SHS/EESC-USP)

A Deus e à minha Família

AGRADECIMENTOS

Agradeço;

Em primeiro lugar a Deus, meu Senhor.

Ao Prof. Dr. Wu Hong Kwong pela excelente orientação, pelas discussões e sugestões durante a realização do trabalho e paciência em me orientar.

Ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat pela grande ajuda e boa vontade em fornecer dados, conhecimentos e suas sugestões e discussões, que foram de extrema importância para o desenvolvimento desta dissertação.

Ao companheiro do Grupo de Pesquisa Dr. Rogers Ribeiro pela atenção e colaboração dada no decorrer dos estudos.

Aos amigos Alexandre, Carlos e Edilson, pelo companheirismo, amizade e convivência tornando minha estadia em São Carlos mais fácil e agradável.

À Taisa Silva Dias, grande amiga, por sua dedicação, ajuda, incentivo e amizade, à quem respeito e tenho grande admiração.

À minha mãe Cleusa Maria Volpin, pela ajuda, incentivo e amor.

Ao meu pai Vanildo Ribeiro Fontoura por sua ajuda e meu Irmão Rogério pela sua amizade.

Aos meus avós Maria José Volpin e Otávio Volpin por tudo o que fazem e o que fizeram para minha criação, educação e formação moral.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Tecnologia - CNPq, pela bolsa de pesquisa concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
NOMENCLATURA	vi
RESUMO	
ABSTRACT	
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Princípios da modelagem matemática	6
3.2 Métodos numéricos	10
3.2.1 Método de inversão de matrizes	11
3.2.2 Métodos de Runge-Kutta	12
3.2.3 Método das diferenças finitas	15
3.2.4 Método da colocação ortogonal	17
3.3 Conceitos de digestão anaeróbia	24
3.4 Cinética bioquímica	28
3.5 Transferência de massa em leitos empacotados	34
3.5.1 Transferência de massa entre as fases líquida e sólida	36
3.5.2 Os fatores de efetividade	39
3.6 Hidrodinâmica	42
3.7 Reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)	49

4.	MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL DE LEITO FIXO	54
4.1	Formulação do modelo homogêneo do RAHLF	56
4.2	Formulação do modelo heterogêneo do RAHLF	60
5	METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO	64
5.1	Metodologia de resolução aplicada ao modelo homogêneo com fluxo pistonado	65
5.2	Metodologia de resolução do modelo homogêneo com dispersão axial	66
5.3	Metodologia de resolução das equações do modelo heterogêneo para fluxo pistonado ideal	67
5.3.1	Fase líquida	67
5.3.2	Fase sólida	68
5.3.2.1	Aplicação do método da colocação ortogonal	69
5.3.2.2	Aplicação do método das diferenças finitas	71
5.4	Metodologia de resolução das equações para o modelo heterogêneo considerando a dispersão na direção axial	73
5.5	Obtenção da função da variação do parâmetro cinético ao longo do comprimento do reator e verificação desta variação na melhoria do modelo.	75
5.6	Dados utilizados na resolução do modelo	76
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
6.1	Modelo homogêneo sem dispersão axial	81

6.2	Modelo homogêneo com dispersão axial	84
6.3	Modelo heterogêneo sem dispersão axial	88
6.4	Modelo heterogêneo com dispersão axial	94
6.5	Resultados da investigação da variação do parâmetro cinético intrínseco ao longo do reator.	96
7	CONCLUSÕES	105
8	SUGESTÕES	107
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Seqüência de processos na digestão anaeróbia de macro moléculas complexas. (adaptada de FORESTI <i>et al.</i> 1999)	26
Figura 3.2: Variação do número de microrganismos em um cultivo descontínuo de células em função do tempo.(METCALF & EDDY, 1979)	29
Figura 3.3: Representação Gráfica do modelo cinético de Monod.	31
Figura 3.4: Representação da taxa específica de crescimento em relação a concentração de substrato inibitório.(GRADY <i>et al.</i> , 1999)	33
Figura 3.5: Perfil de concentração de substrato: transferência de massa externa e interna.(PATRY & CHAPMAN, 1989)	35
Figura 3.6: Camada de líquido estagnado em volta da partícula catalítica.(adaptado de FOGLER, 1986)	37
Figura 3.7: Difusão através do filme estagnado em volta da partícula catalítica.(adaptado de FOGLER, 1986)	38
Figura 3.8: Transferência de massa e passos da reação na partícula catalítica.(adaptado de FOGLER, 1986)	39
Figura 3.9: Curva E de distribuição de idade de um fluido escoando através de um vaso; também chamada de distribuição de tempo de residência. (LEVENSPIEL, 1974)	43
Figura 3.10: Sinal típico abaixo, chamado de curva C, como resposta a um sinal de entrada em pulso corrente acima. (LEVENSPIEL, 1974)	44

Figura 3.11: Sinal típico corrente abaixo, chamado de curva F, como resposta a um sinal de entrada em degrau corrente acima. (LEVENSPIEL, 1974)	45
Figura 4.1: Esquema de um Reator Tubular com leito empacotado.(FOGLER, 1986)	57
Figura 4.2: Balanço de massa na casca de uma partícula catalítica esférica.(FOGLER, 1986)	62
Figura 6.1: Perfil de concentração de matéria orgânica ao longo do RAHLF em escala piloto para o modelo pseudo-homogêneo e dados experimentais.	81
Figura 6.2: Perfil de concentração de matéria orgânica ao longo do RAHLF em escala piloto.	83
Figura 6.3: Modelo homogêneo ajustado aos dados experimentais do RAHLF em escala de bancada.	85
Figura 6.4: Perfil de concentração de matéria orgânica ao longo do RAHLF em escala piloto.	86
Figura 6.5: Perfis de concentração de matéria orgânica no seio do fluido e na superfície da partícula em relação aos dados experimentais.	89
Figura 6.6: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula.	90
Figura 6.7: Perfis de concentração de matéria orgânica no seio do fluido e na superfície da partícula ao longo do RAHLF em escala piloto - Modelo resolvido com a equação da partícula discretizada pelo método da colocação ortogonal.	91

- Figura 6.8:** Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula. 92
- Figura 6.9:** Perfis de concentração de matéria orgânica no seio do fluido e na superfície da partícula ao longo do RAHLF em escala piloto - Modelo resolvido com a equação da partícula discretizada pelo método da colocação ortogonal. 93
- Figura 6.10:** Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula. 94
- Figura 6.11:** Perfis de concentração de matéria orgânica no seio do fluido e na superfície da biopartícula em relação aos dados experimentais ao longo de um RAHLF em escala piloto de acordo com o modelo heterogêneo com dispersão axial. 95
- Figura 6.12:** Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula. 96
- Figura 6.13:** Variação do parâmetro cinético ao longo do reator: - função parabólica ajustada com todos os pontos; o dados experimentais. 97
- Figura 6.14:** Variação do parâmetro cinético ao longo do reator: - função parabólica ajustada com os quatro primeiros pontos; o dados experimentais. 99
- Figura 6.15:** Perfil da concentração de matéria orgânica ao longo do reator descrita pelo modelo pseudo-homogêneo com parâmetro cinético variável ao longo do reator e função ajusta aos quatro primeiros pontos experimentais. 100

- Figura 6.16:** Variação do parâmetro cinético ajustado como uma função gaussiana ao longo do reator. 103
- Figura 6.17:** Variação da concentração de matéria orgânica ao longo do reator utilizando na resolução do modelo uma função gaussiana que descreve a variação do parâmetro cinético. 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Dados utilizados na resolução dos modelos do RAHLF.	78
Tabela 5.2: Dados experimentais de concentração ao longo dos reatores.	79
Tabela 6.1: Valores de concentração ao longo do RAHLF prevista pelo modelo pseudo-homogêneo sem dispersão nos trabalhos de ZAIAT et al. (2000b) e neste trabalho.	84
Tabela 6.2: Valores de concentração em mgDQO.l^{-1} ao longo do reator fornecidos pelo modelo pseudo-homogêneo sem dispersão axial resolvido considerando parâmetro cinético constante e variável ao longo do reator.	101

NOMENCLATURA

- a - Área superficial da partícula por unidade de volume do reator
 $[L]_{\text{part}}^2 \cdot [L]_{\text{reator}}^{-3}$.
- A_c - Área da seção transversal do reator tubular $[L]^2$.
- B_{Az} - Fluxo para o transporte convectivo massa no reator $[M].[L]^{-2} [T]^{-1}$.
- Bi - Número de Biot.
- C_A - Concentração de reagente A $[M].[L]^{-3}$.
- C_{A0} - Concentração do reagente A no seio do fluido $[M].[L]^{-3}$.
- C_{AS} - Concentração de reagente A na superfície da partícula $[M].[L]^{-3}$.
- Da - Número de Danmkoler
- D_{AB} - Difusividade molecular do elemento A no meio B $[L]^2.[T]^{-1}$.
- D_{ax} - Coeficiente de dispersão axial $[L]^2.[T]^{-1}$.
- D_e - Difusividade efetiva $[L]^2.[T]^{-1}$.
- D_L - Difusividade de matéria orgânica no líquido $[L]^2.[T]^{-1}$.
- d_p - Diâmetro da partícula $[L]$.
- d_t - Diâmetro do tubo ou reator $[L]$.
- F_A - Taxa de reagente A $[M].[T]^{-1}$.
- J_{Az} - Fluxo para o transporte difusivo massa no reator $[M].[L]^{-2}.[T]^{-1}$.
- J_d - Fator de Colburn.
- k_I - Parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem $[T]^{-1}$.
- \tilde{k}_c - Coeficiente de transferência de massa líquido/sólido local $[L].[T]^{-1}$.
- k_c - Coeficiente de transferência de massa líquido/sólido $[L].[T]^{-1}$.
- K_d - Constante cinética de decaimento ou de morte celular $[T]^{-1}$.

- K_i - Coeficiente de inibição $[M].[L]^{-3}$.
- K_s - Constante de saturação do substrato e tem o valor da concentração de substrato na qual μ atinge metade do seu valor máximo $[M].[L]^{-3}$.
- L - Comprimento do reator $[L]$.
- Pe_f - Número de Peclet para o fluido.
- Pe_r - Número de Peclet para o reator.
- r - Variável de distância na direção radial da partícula $[L]$.
- R - Raio da partícula esférica $[L]$.
- r_A - Taxa de consumo de substrato $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$.
- r'_A - Taxa de reação de primeira ordem por massa de catalisador
 $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}.[M]^{-1}_{\text{catalisador}}$.
- r'_{A0} - Taxa de reação que existiria se toda a superfície da partícula fosse exposta a concentração da fase líquida $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}.[M]^{-1}_{\text{catalisador}}$.
- Re - Número de Reynolds.
- R_p - Raio equivalente da partícula $[L]$.
- S - Concentração de substrato $[M].[L]^{-3}$.
- S_A - Concentração de matéria orgânica no reator $[M].[L]^{-3}$.
- S_{Ap} - Concentração de matéria orgânica na partícula $[M].[L]^{-3}$.
- S_{Ap}^s - Concentração de matéria orgânica na superfície da partícula $[M].[L]^{-3}$.
- Sc - Número de Schmidt.
- S_{exp} - Concentração de matéria orgânica experimental $[M].[L]^{-3}$.
- Sh - Número de Sherwood.
- S_{in} - Concentração de matéria orgânica afluenta $[M].[L]^{-3}$.

- S_M - Concentração de matéria orgânica prevista pelo modelo $[M].[L]^{-3}$.
 t - Tempo $[T]$.
 U - Velocidade superficial do fluido $[M].[T]^{-1}$.
 V - Volume do reator $[L]^3$.
 W_{Ar} - Fluxo mássico de A na direção radial da partícula esférica $[M].[L]^{-2}.[T]^{-1}$.
 W_{Az} - Fluxo mássico de A na direção longitudinal do reator $[M].[L]^{-2}.[T]^{-1}$.
 X - Concentração de microorganismos $[M].[L]^{-3}$.
 X_p - Concentração de lodo na partícula $[M].[L]^{-3}$.
 X_r - Concentração de lodo no reator $[M].[L]^{-3}$.
 $Y_{x/s}$ - Fator de crescimento ou produção de bactérias por unidade de massa de substrato $[M]_{\text{células}}.[M]^{-1}_{\text{substrato}}$.
 z - Variável de distância na direção longitudinal do reator $[L]$.

Letras gregas

- $\tilde{\delta}$ - Espessura da camada de líquido estagnado em um ponto $[L]$.
 δ - Espessura da camada de líquido estagnado ao redor da partícula $[L]$.
 φ - Concentração de matéria orgânica na partícula por concentração de matéria orgânica na superfície da partícula.
 Ω - Fator de efetividade global
 η - Fator de efetividade interna
 ϕ - Módulo de Thiele.
 ε - Porosidade do leito.
 λ - Posição do reator pelo comprimento total.

- ξ - Posição na direção radial da partícula pelo raio da partícula.
- ν - Vazão líquida no reator $[\text{L}]^3 \cdot [\text{T}]^{-1}$.
- μ - Velocidade específica de crescimento $[\text{T}]^{-1}$.
- σ - Variância.
- ρ_L - Densidade do líquido $[\text{M}].[\text{L}]^{-3}$.
- ρ_s - Concentração de catalisador no pellet $[\text{M}].[\text{L}]^{-3}$.
- μ_L - Viscosidade do líquido $[\text{M}].[\text{L}]^{-1} \cdot [\text{T}]^{-1}$.
- μ_m - Velocidade específica máxima de crescimento celular $[\text{T}]^{-1}$.

RESUMO

Este trabalho estudou o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias, desenvolvido no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – USP, investigando alguns modelos matemáticos com as condições de operação de dois RAHLFs em diferentes escalas: um em escala piloto tratando esgoto doméstico e outro em escala de bancada tratando substrato sintético. Foram investigados os modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos, e estes por sua vez, considerando ou não a dispersão axial. Os modelos foram resolvidos numericamente utilizando os métodos de Runge-Kutta de quarta ordem, colocação ortogonal e diferenças finitas, comparando os valores obtidos pelos modelos com os valores experimentais dos reatores. Na resolução do modelo pseudo-homogêneo com dispersão utilizando os dados do reator em escala piloto foi ajustado o coeficiente de dispersão axial com valor de $1,65 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, o qual foi posteriormente utilizado na solução do modelo heterogêneo. Utilizando os dados do reator em escala de bancada o ajuste forneceu um coeficiente de dispersão igual a zero. A variação do parâmetro cinético ao longo do reator foi investigada, verificando que esta variação não é responsável pelo desvio entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo.

Palavras chave: RAHLF, modelagem matemática, dispersão axial, métodos numéricos.

ABSTRACT

This work studied the anaerobic horizontal reactor of fixed bed (RAHLF) for treatment of waste waters, developed in the Department of Hydraulics and Sanitation of the School of Engineering of São Carlos – USP by investigating some mathematical models with two different RAHLFs conditions in different scales: the first in pilot scale by treating domestic and other in bench scale by treating synthetic substratum. The pseudo-homogeneous and heterogeneous models were investigated by considering or not the substratum dispersion in the axial direction. The models were resolved numerically by fourth order Runge-Kutta method, orthogonal collocation and finite differences. The values were compared to reactor experimental values. In the pseudo-homogeneous resolution model with dispersion by using the reactor data in pilot scale was adjusted the axial dispersion coefficient to $1,65 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, after that was used in the solution of the heterogeneous model. The benches reactor values were used to obtain the dispersion coefficient as Zero. The parameter kinetic variation in the reactor was investigated by verifying that this variation is not responsible for the difference between the experimental data and those previewed by the model.

Keywords: RAHLF, mathematical modelling, axial dispersion, numeric methods.

1 INTRODUÇÃO

Países em desenvolvimento, como o Brasil, passam por vários problemas sanitários devido ao déficit de redes de captação e estações de tratamento de águas, esgotos e resíduos industriais, danificando o meio ambiente e causando sérios problemas de saúde a população.

As redes de esgoto sanitário e as estações de tratamento têm o objetivo de coletar de forma adequada estes rejeitos evitando o contato humano, tratando os resíduos e diminuindo a carga orgânica a níveis que possa ser liberada nos corpos receptores, os quais se encarregarão de degradar o restante da carga orgânica. Os sistemas de tratamento de águas residuárias através de processos biológicos podem ser aeróbios, utilizando microrganismos que necessitam de oxigênio molecular; anaeróbios, utilizando microrganismos que consomem o substrato na ausência de oxigênio molecular; ou híbridos, utilizando uma mistura dos dois processos. Têm-se como exemplos de sistemas aeróbios, o tratamento com lodos ativados, e exemplos de anaeróbios, os tanques sépticos mais tradicionais, e reatores não convencionais como os reatores anaeróbios de manta de lodo, mais conhecidos como reatores UASB (upflow anaerobic sludge blanket), atualmente em grande desenvolvimento.

Os reatores anaeróbios em geral têm como característica a imobilização da biomassa anaeróbia em seu interior, possibilitando um tempo de retenção celular muito superior em relação ao tempo de detenção hidráulica, obtendo-se um lodo mais estável podendo ser disposto sem nenhum pré-tratamento. ZAIAT *et al.*

(1994) propuseram uma nova configuração de reator anaeróbio com geometria tubular e fluxo horizontal contendo em seu interior biomassa imobilizada em suporte estacionário de espuma de poliuretano e FORESTI *et al.* (1995) obtiveram bons resultados com este reator, tratando resíduos de uma indústria de reciclagem de papel, operando com elevados tempos de retenção celular em relação aos baixos tempos de detenção hidráulica com partidas extremamente rápidas.

Estudos sobre cinética, transferência de massa, microbiologia e hidrodinâmica vem sendo realizados intensamente na Escola de Engenharia de São Carlos – USP, seguindo critérios racionais na busca de modelos para projetos, aumento de escala, análise, controle e operação do novo sistema.

Um item importante no estudo do RAHLF é a sua modelagem matemática, que consiste na descrição matemática das características dinâmicas do sistema, com o objetivo de possibilitar através dos modelos, projetos em escala real, simulação do comportamento do sistema em diferentes condições de operação, controle e otimização de futuras plantas que utilizarem desta tecnologia. Um modelo matemático deste reator foi proposto por ZAIAT *et al.* (2000), considerando o sistema sem dispersão axial, cinética de primeira ordem e desprezando as mudanças na composição do substrato e nas características das biopartículas. Este modelo foi utilizado no projeto de um RAHLF em escala piloto e a dependência do coeficiente de transferência de massa com a velocidade superficial também foi verificado.

Problemas operacionais como a produção de polímeros extracelulares em operações muito longas, citadas no trabalho de LIMA (2002) e variação da carga orgânica no decorrer do dia, entre outros, não foram agregados ao modelo.

Neste trabalho foram investigados quatro modelos usados na representação matemática de reatores tubulares com leito empacotado, aplicados ao RAHLF em duas escalas; uma em escala de bancada tratando substrato sintético e outra em escala piloto tratando esgoto doméstico.

Os modelos investigados foram os modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo com fluxo pistonado ideal e os modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo considerando a dispersão do reagente na direção axial do reator.

O modelo pseudo-homogêneo consiste apenas da equação diferencial que descreve a variação da concentração de substrato na fase líquida, isto é considerando que o reator seja composto apenas de uma fase. A equação da taxa de reação que ocorre na partícula é corrigida através do fator de efetividade e assim utilizada na equação diferencial do reator. Este fator tem origem do balanço de massa na partícula.

O modelo heterogêneo é obtido através do balanço de massa no reator e na partícula que forma o recheio do reator e onde ocorre a reação. Este modelo é constituído de equações que descrevem a variação da concentração ao longo do comprimento do reator e no interior da partícula.

Neste tipo de reator ocorre a transferência de massa da fase líquida para a fase sólida. Primeiramente a transferência se dá do seio do fluido para a superfície da partícula, através de uma camada de líquido estagnado ao redor da partícula, e da superfície da partícula para o seu interior.

No modelo pseudo-homogêneo estes fenômenos são corrigidos na taxa de reação pelo fator de efetividade global.

Estes modelos são constituídos de equações diferenciais ordinárias que podem ser de primeira ou segunda ordem dependendo do escoamento considerado na modelagem. No caso de se considerar o escoamento no reator como sendo pistonado Ideal, a equação que descreve a variação da concentração ao longo do reator é de primeira ordem. Se for considerado que o fluxo não é pistonado ideal e ocorre uma dispersão axial no escoamento a equação é de segunda ordem.

A equação da partícula é uma equação diferencial de segunda ordem que é resolvida simultaneamente com a equação que descreve a variação ao longo do reator na solução do problema, requerendo métodos numéricos para a resolução.

Os modelos foram resolvidos utilizando as condições de operação dos reatores anaeróbios e os resultados de concentração, ao longo do reator, obtidos após a resolução foram comparados com os dados experimentais para investigar qual modelo aproxima-se melhor dos fenômenos envolvidos no sistema estudado.

Sabe-se que o parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem é um parâmetro que varia ao longo do reator devido estudo realizado por VIEIRA (1997). Assim sendo, uma função que descreve a variação do parâmetro com o comprimento do reator foi ajustada aos dados experimentais. Posteriormente esta função foi resolvida simultaneamente com a equação do modelo pseudo-homogêneo e fluxo pistonada para investigar se houve melhora nos resultados e a influência desta variação no sistema.

Contudo, o modelo que representa melhor o comportamento do reator em estudo, depende dos estudos realizados em laboratório, para que este se obtenha a maior confiabilidade e aplicabilidade do modelo na descrição dos fenômenos que estão ocorrendo na realidade.

2 OBJETIVOS

OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho teve como foco estudar a degradação de matéria orgânica no Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF), desenvolvido no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – USP, aplicando diferentes modelos matemáticos utilizando dados deste sistema em duas diferentes escalas; uma em escala de bancada e outra em escala piloto.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar os modelos matemáticos heterogêneo e pseudo-homogêneo de um reator tubular de leito empacotado considerando ou não a dispersão axial utilizando as condições de operação de dois RAHLFs em escalas diferentes, observando os desvios entre os dados de concentração experimental em termos de demanda química de oxigênio (DQO) e os previstos pelos modelos.

Ajustar o parâmetro de dispersão axial (D_{ax}) para o modelo pseudo-homogêneo utilizando as condições operacionais do RAHLF em escala piloto tratando esgoto doméstico e em escala de bancada tratando substrato sintético a base de glicose.

Verificar a influência da variação do parâmetro cinético no perfil de concentração de matéria orgânica no reator.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Princípios da modelagem matemática.

Um modelo é qualquer objeto, concreto ou abstrato, utilizado para explicar algum tipo de fenômeno. Em engenharia, um certo conjunto de dados e idéias abstratas seja utilizado para explicar um fenômeno de interesse e relacionar as várias variáveis do problema. Quando um modelo de Engenharia atinge o seu ápice, ele torna possível estabelecer relações quantitativas precisas entre as variáveis do problema, ele se torna um *modelo matemático* (PINTO & LAGE, 2001).

PINTO & LAGE (2001), classificam os modelos matemáticos geralmente como teóricos ou empíricos. Modelos teóricos são aqueles desenvolvidos a partir de pressupostos teóricos que tentam descrever de forma mais fundamentada os vários aspectos envolvidos no problema. Já os modelos empíricos são aqueles que não são baseados em quaisquer pressupostos teóricos, mas apenas são utilizados para descrever um certo conjunto de pontos experimentais conhecidos.

Uma outra classificação descrita pelos mesmos autores é a que define os modelos como dinâmicos ou estacionários. Os modelos dinâmicos consideram as variações temporais das variáveis envolvidas, costumam ser mais complexos, mas podem ser utilizados numa gama bem mais ampla de problemas de interesse e são fundamentais para descrever operações descontínuas ou em batelada. Os modelos estacionários admitem que as variáveis não se modificam com o passar do tempo

sendo modelos mais simples e adequados para projetos de unidades devem operar continuamente.

Também há uma outra classificação que definem modelos a parâmetros concentrados ou distribuídos. Modelos a parâmetros concentrados são aqueles nos quais admite-se que as propriedades são uniformes no espaço; ou seja, que as propriedades (concentrações, temperaturas, etc.) não variam com as coordenadas de posição. O tanque de mistura perfeita é um exemplo clássico, onde se admite que as propriedades são as mesmas em qualquer posição do tanque. Os modelos a parâmetros distribuídos são aqueles nos quais admite-se que as propriedades variam com as coordenadas espaciais e tem-se como exemplo clássico o reator tubular, no qual as propriedades variam continuamente, à medida movimenta-se da entrada para a saída do reator.

A escolha de se utilizar uma representação matemática em relação à outra depende das características e particularidades dos sistemas, como por exemplo, equações diferenciais de primeira ordem são apenas vantajosas em problemas de controle ótimo. E por outro lado a análise de resposta transitória ou análise de resposta de frequência de sistemas entrada simples - saída simples, a representação através da função de transferência poderá ser a mais conveniente (OGATA, 1970).

LUYBEN (1989) alerta sobre a consistência matemática do modelo. Uma vez escritas todas as equações matemáticas do modelo, deve-se ter certeza que o número de variáveis do sistema seja igual ao número de equações. Assim sendo, os graus de liberdade do sistema devem ser iguais a zero para obtenção da

solução. Caso contrário o sistema estará super - dimensionado ou sub - dimensionado e algo estará errado na formulação do problema.

Os processos podem ser representados por sistemas de equações lineares ou não lineares. Nos sistemas de equações lineares todas as equações do modelo são lineares.

Segundo OGATA (1970) uma equação diferencial é linear se os coeficientes são constantes ou apenas funções da variável independente. A propriedade mais importante de sistemas lineares é a aplicação do princípio da superposição. Este princípio estabelece que a resposta produzida pela aplicação simultânea de duas forças de excitação diferentes é igual a soma das duas respostas individuais.

Sistemas não lineares são os sistemas representados por equações não lineares, tendo como principal característica a não aplicabilidade do princípio da superposição.

Na maioria dos casos os sistemas são não lineares, e até mesmos os sistemas lineares conservam sua característica apenas em faixas limitadas de operação.

A linearização de sistemas não lineares em determinadas faixas muitas vezes faz-se necessária para facilitar os cálculos na resolução de um determinado problema.

RICE & DO (1995) fornecem os estágios para a construção de um modelo matemático.

1 - Faça um esboço do sistema a ser modelado e defina as várias quantidades geométricas, químicas e físicas.

2 - Cuidadosamente selecione as variáveis dependentes importantes.

3 - Selecione as possíveis variáveis independentes (ex: z , t), e as mudanças em que devem necessariamente afetar as variáveis dependentes.

4 - Listar os parâmetros (constantes físicas, dimensões físicas e formas) que são esperados serem importantes; também notar a possibilidade de parâmetros não constantes (ex: variação da viscosidade com a temperatura).

5 - Fazer um esboço do comportamento esperado da(s) variável(is) independente(s).

6 - Estabelecer um volume de controle para o elemento diferencial ou finito (ex.: CSTR) sistema a ser modelado; esboçar o elemento e indicar todos caminhos dos fluxos de entrada e saída.

7 - Escrever a lei de conversão para o elemento de volume: Expressar os termos de fluxo e taxa de reação usando símbolos gerais, que são tidos como quantidades positivas. Caso o termo for de consumo modificá-lo para negativo.

8 - Depois, rearranjar para o próprio formato diferencial, invocando o cálculo fundamental para produzir uma equação diferencial.

9 - Introduzir termos específicos de fluxo e taxa.

10 - Escreva todas possibilidades para valores de contorno das variáveis dependentes; a escolha entre eles deve ser feita em conjunto com o método de solução selecionado.

11 - Procure outros métodos de solução, e considere possíveis aproximações para: (i) a equação definida, (ii) as condições de contorno, e (iii) uma aceitável solução final.

Um exemplo de modelagem é apresentado por CARRARA *et al.* (2003) em um reator recheado com enzima imobilizada. Foi modelado o reator considerando estado estacionário, com e sem dispersão axial. O modelo com dispersão foi resolvido pelo método da colocação ortogonal, enquanto o modelo com escoamento pistonado ideal foi resolvido analiticamente integrando a equação diferencial.

3.2 Métodos numéricos

Quando um problema é completamente posto em termos quantitativos, um apropriado método matemático para solução é procurado, o qual relaciona as variáveis dependentes com uma ou mais variáveis independentes. O resultado final deve ser uma fórmula matemática elementar ou uma solução numérica retratada como uma ordem de números (RICE & DO, 1995).

Vários são os métodos numéricos que podem ser utilizados na busca da solução do problema, tendo como exemplos os métodos da série de Runge-Kutta, próprios para resolução de problemas de valor inicial, método da colocação ortogonal e diferenças finitas muito utilizados em problemas com duas condições de contorno e métodos para resolução de sistemas de equações algébricas, tais como o método de inversão de matrizes para resolução de sistemas lineares.

Problemas de valores iniciais são do tipo,

$$\frac{dy}{dx} = f(y) \quad (3.1)$$

$$y(x_0) = y_0 \quad (3.2)$$

As condições de contorno são pré-descritas quando x é igual a zero, que é necessário se o problema for de valor inicial. Se as condições devem ser aplicadas a duas ou mais variáveis independentes x o problema é do tipo valor no contorno.

Denominam-se os métodos como explícitos ou implícitos dependendo se a função f é avaliada em condições conhecidas $y(x_i)$, ou em condições desconhecidas $y(x_{i+1})$, respectivamente. Métodos explícitos de integração, tais como o método de Euler, avaliam a função f com informações conhecidas.

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_i} = f(y_i) \quad y_i = y(x_i) \quad (3.3)$$

Por outro lado os métodos implícitos de integração avaliam a função f na solução desconhecida y_{n+1} . Tem-se como exemplo o método da regra do trapézio.

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_i} = \frac{1}{2} [f(y_i) + f(y_{i+1})] \quad (3.4)$$

A seguir são descritos os métodos da inversão de matrizes, Runge-Kutta, colocação ortogonal e diferenças finitas.

3.2.1 Método de inversão de matrizes.

A inversa de uma matriz quadrada A é a matriz A^{-1} tal que $AA^{-1} = I = A^{-1}A$. Onde I é a matriz identidade, isto é, uma matriz com elementos, da diagonal principal, iguais a um, e com todos os outros elementos nulos. Apenas as matrizes quadradas, ditas não singulares, isto é, cujo determinante é diferente de zero, admitem inversa. A inversão matricial pode ser usada para resolver o sistema linear dado pela equação (3.5).

$$Ax = b \quad (3.5)$$

A é a matriz de coeficientes, com elementos a_{ij} na linha i e coluna j , x é o vetor de incógnitas e b é o vetor dos termos não-homogêneos.

Multiplicando a equação pela matriz inversa de A tem-se

$$A^{-1}Ax = A^{-1}b \Rightarrow Ix = x = A^{-1}b \quad (3.6)$$

Desta forma, a matriz solução x é obtida fazendo o produto vetorial da matriz inversa de A pelo vetor b .

Sistemas lineares podem ter quatro tipos de solução:

- (i) Uma única solução não trivial;
- (ii) Nenhuma solução;
- (iii) Um número infinito de soluções;
- (iv) Solução trivial $x = (0)$.

Os sistemas de uma única solução são os mais usuais nas soluções das equações matemáticas de um dado modelo físico.

3.2.2 Métodos de Runge-Kutta.

A idéia deste método é definir que a variação da variável dependente no passo em questão é dada por uma média ponderada de variações desta variável calculadas com avaliações diferentes da função derivada (PINTO & LAGE, 2001).

Os métodos de Runge-Kutta são amplamente usados. O esquema explícito descrito por FINLAYSON (1980) envolve avaliações da derivada em pontos entre x_i e x_{i+1} . A forma geral é dada por

$$y_{i+1} = y_i + \sum_{n=1}^v w_n k_n \quad (3.7)$$

com

$$k_n = hf \left(x_i + c_n h, y_i + \sum_{j=1}^{n-1} a_{nj} k_j \right) \quad (3.8)$$

$$c_1 = 0 \quad (3.9)$$

e expandindo f e y em uma série de Taylor

$$y_{i+1} = y_i + y_i' h + \frac{h^2}{2!} y_i'' + \dots \quad (3.10)$$

$$y_i' = f_i \quad (3.11)$$

$$y_i'' = \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} y_i' \right)_i = (f_x + ff_y)_i \quad (3.12)$$

Substituindo as equações (3.11) e (3.12) em (3.10) tem-se

$$y_{i+1} = y_i + y_i' f_i + \frac{h^2}{2} (f_x + ff_y)_i + \dots \quad (3.13)$$

Repete-se este procedimento para avaliação dos valores de k_n .

$$k_1 = hf(x_i, y_i) = hf_i \quad (3.14)$$

$$k_2 = hf(x_i + c_2 h, y_i + a_{21} k_1) = hf_i + h^2 [c_2 (f_x)_i + a_{21} (f_y)_i f_i] + \dots \quad (3.15)$$

Substituindo as equações (3.14) e (3.15) na equação (3.7) tem-se

$$y_{i+1} = y_i + w_1 hf_i + w_2 hf_i + w_2 h^2 (c_2 f_x + a_{21} ff_y)_i + \dots \quad (3.16)$$

Comparando as equações (3.15) e (3.16), são idênticas se as condições seguintes forem satisfeitas:

$$\begin{aligned}
 w_1 + w_2 + \dots + w_n &= 1 \\
 w_2 a_{21} + \dots &= 0,5 \\
 w_2 c_2 + \dots &= 0,5
 \end{aligned}
 \tag{3.17}$$

Para n igual a 2 tem-se

$$\begin{aligned}
 w_1 + w_2 &= 1 \\
 w_2 c_2 &= 0,5 \\
 c_2 &= a_{21}
 \end{aligned}
 \tag{3.18}$$

Especificando c_2 então encontram-se a_{21} , w_2 e w_1 . Com $c_2 = 0,5$ tem-se o método de Runge-Kutta de segunda ordem.

$$y_{i+1} = y_i + hf \left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}hf_i \right)
 \tag{3.19}$$

Um dos métodos mais usados para integração de equações diferenciais ordinárias é o método de Runge-Kutta de quarta ordem que é fornecido a seguir por KWONG (1995).

$$\begin{aligned}
 y_{i+1} &= y_i + \frac{1}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \\
 K_1 &= hf(x_i, y_i) \\
 K_2 &= hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{K_1}{2}\right) \\
 K_3 &= hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{K_2}{2}\right) \\
 K_4 &= hf(x_i + h, y_i + K_3)
 \end{aligned}
 \tag{3.20}$$

3.2.3 Método das diferenças finitas.

O método das diferenças finitas pode ser utilizado para resolver problemas de valor de contorno ou de valor inicial, envolvendo equações diferenciais ordinárias ou parciais.

O objetivo do método das diferenças finitas é transformar um problema composto por equações diferenciais em um problema formado por equações algébricas. O primeiro passo nesta direção é a chamada discretização do domínio da variável independente. A discretização consiste em dividir o domínio de cálculo em um certo número de subdomínios.

O segundo passo é gerar aproximações para as derivadas das variáveis dependentes que aparecem nas equações diferenciais, nos pontos discretos, x_i , e obter assim y_i' e y_i'' .

E por último aplicam-se às equações diferenciais aos pontos x_i as aproximações obtidas y_i' e y_i'' , gerando um sistema de equações algébricas que depende dos valores desconhecidos y_i , sendo que esta dependência varia conforme o tipo de problema (problema de contorno ou condição inicial).

O sistema de equações algébricas, gerado pode ser resolvido aplicando métodos de resolução de sistemas algébricos como o método de inversão de matrizes.

Uma maneira simples de se obter estas aproximações é através do uso de uma expansão em série de Taylor em torno de um dado ponto descrito a seguir por PINTO & LAGE (2001).

Sendo x_i o ponto base, poderemos escrever o valor de $y(x_{i+1}) = y_{i+1}$, pela seguinte série infinita.

$$y_{i+1} = y_i + y'_i(x_{i+1} - x_i) + y''_i \frac{(x_{i+1} - x_i)^2}{2} + y'''_i \frac{(x_{i+1} - x_i)^3}{3} + \dots \quad (3.21)$$

Enquanto que o valor $y(x_{i-1}) = y_{i-1}$

$$y_{i-1} = y_i - y'_i(x_i - x_{i-1}) + y''_i \frac{(x_i - x_{i-1})^2}{2} - y'''_i \frac{(x_i - x_{i-1})^3}{3} + \dots \quad (3.22)$$

onde $h = x_i - x_{i-1}$

Através da equação (3.21) pode-se fazer a aproximação de y'_i dada por

$$y'_i = \frac{y_{i+1} - y_i}{h} + O(h) \quad (3.23)$$

que é chamada de aproximação por diferença para frente.

E utilizando a equação (3.22) obteremos uma outra forma de aproximação dada por

$$y'_i = \frac{y_i - y_{i-1}}{h} + O(h) \quad (3.24)$$

conhecida como aproximação por diferença para trás.

As equações (3.21) e (3.22) podem ser utilizadas para obter uma aproximação para y''_i se as mesmas forem combinadas de modo a eliminar o termo y'_i , obtendo se a seguinte aproximação

$$y''_i = \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} + O(h^2) \quad (3.25)$$

que é chamada aproximação por diferenças centrais da derivada segunda de y .

3.2.4 Método da colocação ortogonal.

Antes de apresentar o método da colocação ortogonal é necessário definir o conceito de polinômios ortogonais.

KWONG (1995) apresenta o conceito de polinômios ortogonais.

Seja um polinômio $P_N(x)$ de grau N .

$$P_N(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_Nx^N = \sum_{i=1}^N a_i x^i \quad (3.26)$$

A seqüência de polinômios que satisfazem

$$\int_a^b w(x) P_k(x) P_N(x) dx = 0 \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (3.27)$$

forma uma família de polinômios ortogonais no intervalo $[a, b]$ com relação a uma função ponderada $w(x) \geq 0$. Portanto os coeficientes a_i são definidos de modo que P_1 seja ortogonal a P_0 ; P_2 ortogonal tanto a P_1 como a P_0 , isto é, que P_N seja ortogonal a cada P_k , onde $k = 0, 1, \dots, N-1$.

Desta maneira o sistema de polinômios fica completamente estabelecido, a menos de uma constante em cada polinômio, pela definição de ortogonalidade (equação 2.2) e o intervalo de integração.

Uma das características mais importantes dos polinômios ortogonais é o fato de que qualquer polinômio de grau N com coeficientes reais

$$y = \sum_{i=1}^N a_i x^i \quad (3.28)$$

pode ser representado por uma combinação linear de família de polinômios ortogonais conforme a seguir

$$y = \sum_{i=1}^N b_i P_i(x) \quad (3.29)$$

onde $P_i(x)$ é o polinômio de grau i da família.

A seguir KWONG (1995) fornece algumas famílias de polinômios ortogonais usuais.

a) Polinômio de Jacobi – $P_N^{(\alpha, \beta)}(x)$

São definidos pela propriedade de ortogonalidade dada por

$$\int_0^1 (1-x)^\alpha x^\beta P_k(x) P_N(x) dx = 0 \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (3.30)$$

Com $\alpha > -1$ e $\beta > -1$ são chamados de polinômios de Jacobi deslocado representados por $P_N^{(\alpha, \beta)}(x)$. O termo de polinômios de Jacobi é comumente reservado para polinômios que são ortogonais no intervalo $[-1, 1]$ com relação a função ponderada $w(x) = (1-x)^\alpha (x)^\beta$. Para cada escolha dos parâmetros (α e β) da função ponderadora corresponde a uma família de polinômios ortogonais. Desta forma, a localização das raízes desses polinômios depende muito dos valores desses parâmetros.

RICE & DO (1990) apresentam a formula de Rodrigues onde se pode obter explicitamente os polinômios de Jacobi.

$$(1-x)^\alpha x^\beta P_N^{(\alpha, \beta)}(x) = \frac{(-1)^N \Gamma(\beta+1)}{\Gamma(N+\beta+1)} \frac{d^N}{dx^N} \left[(1-x)^{N+\alpha} x^{N+\beta} \right] \quad (3.31)$$

onde $\Gamma(z)$ é a função gama.

b) Polinômios de Legendre $L_N(x)$

Os polinômios de Legendre são ortogonais no intervalo $[-1,1]$ com relação à função ponderadora $w(x) = 1$, isto é

$$\int_{-1}^1 L_k(x)L_N(x)dx = 0 \quad k = 0,1,\dots,N-1 \quad (3.32)$$

c) Polinômios de Laguerre $l_N(x)$

Os polinômios de Laguerre são ortogonais no intervalo $[0,\infty]$ com relação à função ponderadora $w(x) = e^{-x}$, isto é

$$\int_0^{\infty} e^{-x} l_k(x) l_N(x) dx = 0 \quad k = 0,1,\dots,N-1 \quad (3.33)$$

d) Polinômios de Chebyshev, $T_N(x)$

Os polinômios de Chebyshev são ortogonais no intervalo $[-1,1]$ com relação à função ponderadora $w(x) = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$, isto é

$$\int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} T_k(x) T_N(x) dx = 0 \quad k = 0,1,\dots,N-1 \quad (3.34)$$

e) Polinômios de Hermite $H_N(x)$

Os polinômios de Hermite são ortogonais no intervalo $[-\infty,\infty]$ com relação à função ponderadora $w(x) = \exp(-x^2)$, isto é

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_k(x) H_N(x) dx = 0 \quad k = 0,1,\dots,N-1 \quad (3.35)$$

No método da colocação ortogonal, desenvolvido por VILLADSEN & STEWART (1967), para problemas de condição de contorno, a solução aproximada é especificada como uma série de polinômios ortogonais que satisfazem as condições de contorno, sendo os pontos de colocação como as raízes de um desses polinômios (KWONG, 1995).

Pode-se desenvolver uma solução aproximada em termos do valor da solução nos pontos de colocação e não em termos dos coeficientes a_i

$$\tilde{y}(x) = \sum_{i=1}^N a_i y_i(x) \quad (3.36)$$

onde y_i são funções conhecidas da posição. Usualmente, a solução é expressa fornecendo-se os valores dos coeficientes a_i . Tendo-se um conjunto de N pontos de colocação pode-se avaliar a equação 3.36

$$\tilde{y}(x_j) = \sum_{i=1}^N a_i y_i(x_j) \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (3.37)$$

ou na forma matricial

$$\begin{bmatrix} \tilde{y}(x_1) \\ \tilde{y}(x_2) \\ \tilde{y}(x_N) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1(x_1) & y_2(x_1) & y_N(x_1) \\ y_1(x_2) & y_2(x_2) & y_N(x_2) \\ y_1(x_N) & y_2(x_N) & y_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

$$[\tilde{y}(x_j)] = [y_i(x_j)][a_i] \quad (3.39)$$

Conhecidos os coeficientes a_i , pode-se calcular $\tilde{y}(x_j)$. Agora se conhecidos $\tilde{y}(x_j)$, para $j = 1, 2, \dots, N$, pode-se também calcular os coeficientes a_i fazendo a inversão matricial

$$[a_i] = [y_i(x_j)]^{-1} [\tilde{y}(x_j)] \quad (3.40)$$

A inversa existirá se as funções são linearmente independentes e os x distintos, isto é $\det[y_i(x_j)] \neq 0$. Os polinômios ortogonais satisfazem essas condições.

Para resolver a equação diferencial, procede-se a derivação da equação (3.36) e avaliam-se os resultados nos pontos de colocação.

$$\tilde{y}'(x) = \sum_{i=1}^N a_i y_i'(x) \quad (3.41)$$

$$\tilde{y}''(x) = \sum_{i=1}^N a_i y_i''(x) \quad (3.42)$$

ou na forma matricial

$$[\tilde{y}'(x_j)] = [y_i'(x_j)] [a_i] \quad (3.43)$$

$$[\tilde{y}''(x_j)] = [y_i''(x_j)] [a_i] \quad (3.44)$$

Desde que os coeficientes a_i podem ser expressos em termos dos valores da solução nos pontos de colocação, as derivadas também podem. Substituindo a equação (3.40) nas equações (3.43) e (3.44), resulta:

$$[\tilde{y}'(x_j)] = [y_i'(x_j)] [a_i] = [y_i'(x_j)] [y_i(x_j)]^{-1} [\tilde{y}(x_j)] \quad (3.45)$$

$$[\tilde{y}''(x_j)] = [y_i''(x_j)] [a_i] = [y_i''(x_j)] [y_i(x_j)]^{-1} [\tilde{y}(x_j)] \quad (3.46)$$

ou

$$[\tilde{y}'(x_j)] = [A_{ji}] [\tilde{y}_i(x_j)] \quad (3.47)$$

$$[\tilde{y}''(x_j)] = [B_{ji}] [\tilde{y}_i(x_j)] \quad (3.48)$$

Pode-se escrever as equações (3.47) e (3.48) nas seguintes formas

$$\tilde{y}'(x_j) = \sum_{i=1}^N A_{ji} \tilde{y}(x_j) \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (3.49)$$

$$\tilde{y}''(x_j) = \sum_{i=1}^N B_{ji} \tilde{y}(x_j) \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (3.50)$$

Observa-se que as matrizes **A** e **B** são conhecidas uma vez estabelecida as funções de aproximação e os pontos de colocação. Assim as derivadas em qualquer ponto de colocação são expressas em termos dos valores das funções nos pontos de colocação, reduzindo o problema em um conjunto de equações matriciais.

$$\frac{d\tilde{y}}{dx} = \mathbf{CQ}^{-1} \tilde{y} = \mathbf{A} \tilde{y} \quad (3.51)$$

$$\frac{d^2\tilde{y}}{dx^2} = \mathbf{DQ}^{-1} \tilde{y} = \mathbf{B} \tilde{y} \quad (3.52)$$

onde

$$Q_{ji} = x_j^{i-1} \quad (3.53)$$

$$C_{ji} = (i-1)x_j^{i-2} \quad (3.54)$$

$$D_{ji} = (i-1)(i-2)x_j^{i-3} \quad (3.55)$$

As matrizes **A** e **B** são conhecidas como matrizes de colocação da primeira e da segunda derivada respectivamente e são geradas pelas equações (3.53), (3.54) e (3.55) e das suas definições (3.51) e (3.52), desde que conhecidos os pontos de colocação.

A localização dos pontos de colocação é determinada pela escolha de α e β nos polinômios de Jacobi.

Em sistemas simétricos, muito comuns em problemas da engenharia química como, por exemplo, a difusão de massa em “pellets” catalíticos a relação de ortogonalidade de Jacobi é dada como:

$$\int_0^1 (1-x^2)^\alpha x^{2\beta+1} P_k(x^2) P_N(x^2) dx \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (3.56)$$

O problema físico freqüentemente dita a forma da integral, isto é, α e $2\beta+1$. Definindo $a = 2\beta+1$, valores de a são 1, 2 e 3 para geometrias plana, cilíndrica e esférica, e a forma matricial para o método ficará

$$\frac{d\tilde{y}}{dx} = \mathbf{CQ}^{-1} \tilde{y} = \mathbf{A} \tilde{y} \quad (3.57)$$

$$\nabla^2 \tilde{y} = \mathbf{DQ}^{-1} \tilde{y} = \mathbf{B} \tilde{y} \quad (3.58)$$

onde

$$\nabla^2 \tilde{y}|_{x_j} = \frac{1}{x^{a-1}} \frac{d}{dx} \left(x^{a-1} \frac{d\tilde{y}}{dx} \right)_{x_j} \quad (3.59)$$

e

$$Q_{ji} = x_j^{2i-2} \quad (3.60)$$

$$C_{ji} = (2i-2)x_j^{2i-3} \quad (3.61)$$

$$D_{ji} = (2i-2)[(2i-3)+a-1]x_j^{2i-4} \quad (3.62)$$

Em RICE & DO (1990), FINLAYSON (1980), VILLADESEN & STEWART (1967) e KWONG (1995) são encontradas várias aplicações e mais detalhes do método da colocação ortogonal.

3.3 Conceitos de digestão anaeróbia.

A digestão anaeróbia de compostos orgânicos é um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio molecular.

Segundo FORESTI *et al.* (1999), os microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia são muito especializados e cada grupo atua em reações específicas que ocorrem em seqüência transformando moléculas orgânicas maiores em metano. Este por sua vez apresenta baixa solubilidade em água, sendo o processo de digestão anaeróbia muito eficaz na remoção da matéria orgânica presente no líquido. Assim sendo, este processo é muito utilizado em sistemas de tratamento de águas residuárias.

Várias configurações de sistemas de tratamento de águas residuárias por digestão anaeróbia foram propostas, como por exemplo: Fossas Sépticas; Lagoas Anaeróbias; Reatores Anaeróbios de Mata de Lodo (UASB); Reatores Anaeróbios de Leito Expandido e/ou Fluidizado; Filtros Anaeróbios, sendo as três últimas configurações mais modernas conhecidos como reatores de altas taxas, graças a característica comum de possuírem biomassa imobilizada, o que proporciona um maior tempo de retenção celular em relação ao baixo tempo de detenção hidráulica.

As vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios são apontadas a seguir por SPEECE (1996).

a) Vantagens

- Menor produção de biomassa em relação aos processos aeróbios.
- Baixo consumo de energia, redundando custos operacionais menores;
- Baixa demanda de área;
- Produção de metano, o qual é um gás combustível;
- Possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator por vários meses;
- Tolerância a elevadas cargas orgânicas;
- Aplicabilidade em pequenas e grandes escalas;
- Baixo consumo de nutrientes.

b) Desvantagens

- Os microrganismos anaeróbios são susceptíveis á inibição por diversos compostos;
- A partida do sistema pode ser lenta na ausência de biomassa adaptada;
- Alguma forma de pós - tratamento é usualmente necessária para atendimento dos padrões ambientais;
- A bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas, e ainda precisam ser mais estudadas;
- Possibilidade de geração de odores desagradáveis;
- Remoção insatisfatória de nitrogênio, fósforo e patogênicos.

Os processos de tratamentos de águas residuárias geralmente são compostos por sistemas anaeróbios aliados a outros sistemas de tratamento.

A Figura 3.1 adaptada de FORESTI *et al.* (1999), apresenta a seqüência de reações bioquímicas que ocorrem nos processos de digestão anaeróbia, divididas em quatro etapas principais posteriormente descritas.

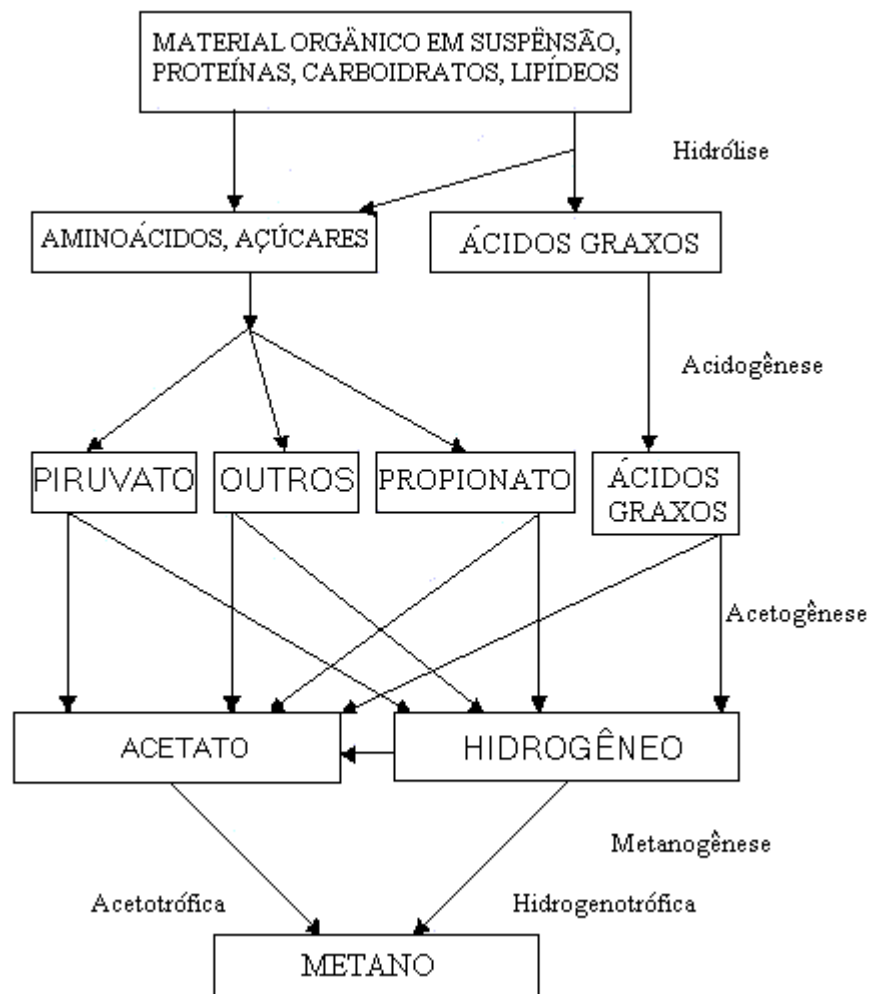


Figura 3.1: Seqüência de processos na digestão anaeróbia de macro moléculas complexas.(adaptada de FORESTI *et al.* 1999)

1 - HIDRÓLISE: O material orgânico particulado é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular. As proteínas são degradadas por meio de poli - peptídeos para formar aminoácidos. Os carboidratos se transformam em açúcares solúveis e os lipídeos em ácidos graxos.

2 - ACIDOGÊNESE: Os compostos dissolvidos gerados na hidrólise são absorvidos nas células das bactérias fermentativas e após a acidogênese são excretadas como substâncias orgânicas simples como ácidos graxos voláteis de cadeia curta, álcoois, ácido lático e compostos minerais como CO₂, H₂, NH₃, H₂S, etc.

3 - ACETOGÊNESE: Nesta etapa ocorre a transformação dos produtos oriundos da acidogênese em compostos (acetato, hidrogênio e dióxido de carbono) que serão utilizados como substrato para produção de metano.

4 - METANOGÊNESE: O metano será produzido pelas bactérias acetotróficas, a partir da redução de ácido acético, ou pelas bactérias hidrogenotróficas, a partir da redução de dióxido de carbono.

A influência de fatores ambientais como pH, temperatura, alcalinidade e presença de nutrientes podem causar grandes mudanças no desempenho do sistema de digestão anaeróbia, sendo de extrema importância o controle e monitoramento obtendo assim operações mais otimizadas e possibilitando a identificação da causa de um possível problema que venha ocorrer.

Outros fatores como transferência de massa, capacidade de assimilação de cargas tóxicas, sobrecargas hidráulicas e atividade metanogênica também exercem influência nos processos de digestão anaeróbia.

Portanto, o avanço das pesquisas dos fenômenos característicos de sistemas de digestão anaeróbia vem permitindo o aprimoramento e desenvolvimento de novas unidades de tratamento de águas residuárias, otimização nas operações, diminuição de custos e áreas de instalação na implantação das estações de tratamento de esgotos.

3.4 Cinética bioquímica.

A cinética bioquímica estuda as velocidades de transformações que ocorrem em culturas de microrganismos, como: velocidade de utilização de substrato, velocidade de crescimento de biomassa e velocidade de formação de produtos.

De acordo com FORESTI *et al.* (1999) muitos são fatores que podem influenciar a cinética de populações microbianas, os quais são citados a seguir: composição, pH, reologia e temperatura do meio ou pelas características multicomponentes, controles internos, adaptabilidade e heterogeneidade das populações celulares. Além disso, cita-se, as interações entre a massa celular e o meio como transferência de nutrientes, produtos e calor, como fatores importantes que também podem influenciar a cinética. Entretanto não é prático ou possível tentar formular em modelo cinético que inclua os aspectos e detalhes envolvidos na relação meio/biomassa, devendo-se fazer simplificações a fim de tornar o modelo aplicável.

Segundo BAILEY & OLLIS (1986) modelos cinéticos que consideram a natureza multicomponente (crescimento balanceado) da célula e a heterogeneidade da população são chamados de estruturados e segregados, enquanto que modelos cinéticos que ignoram a natureza multicomponente das células e sua heterogeneidade populacional, considerando uma 'célula média' são denominados de não estruturados e não segregados.

Na Figura 3.2 METCALF & EDDY (1979) descrevem a forma geral de como as bactérias crescem em um cultivo descontínuo.

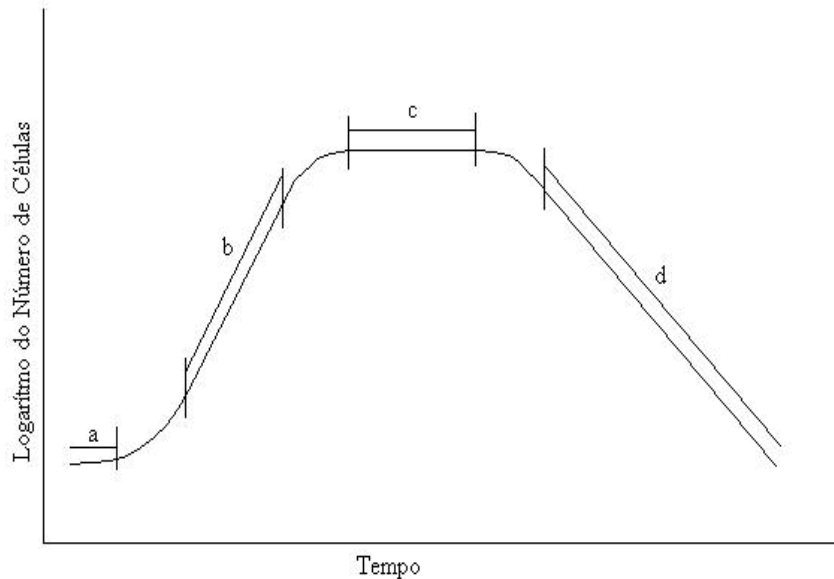


Figura 3.2: Variação do número de microrganismos em um cultivo descontínuo de células em função do tempo.(METCALF & EDDY, 1979)

a) Fase de Lag: Traz a adição de um inóculo a um meio de cultura, a fase de retardo representa o tempo requerido para que os organismos se aclimatem a suas novas condições ambientais.

b) Fase de Crescimento Logarítmico: Durante este período a célula se divide a uma velocidade determinada pelo seu tempo de geração e por sua capacidade de processar substrato (taxa constante de crescimento percentual).

c) Fase Estacionária: Nesta fase a população permanece estacionária. As razões que apontam para este fenômeno são: i) que os nutrientes para o crescimento das células tenham se esgotado e ii) que a taxa de crescimento de novas células seja igual à taxa de mortalidade das células velhas.

d) Fase de Decaimento Endógeno: Durante esta fase, a taxa de morte dos microrganismos excede a produção de novas células. A taxa de morte geralmente é função da população microbiana viável e das características ambientais. Em

alguns casos, a fase de morte logarítmica é o inverso da fase de crescimento logarítmico.

FORESTI *et al.* (1999) destacam o trabalho de MONOD que pesquisou a fermentação alcoólica de açúcares em sistemas alimentados continuamente, propondo um modelo que pode ser resumido em três equações básicas:

- 1) A velocidade de crescimento de microrganismos é proporcional à velocidade de utilização do substrato:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_c = Y_{x/s} \left(\frac{dS}{dt}\right)_u \quad (3.63)$$

Na qual X é a concentração de microrganismos, S é a concentração de substrato, t é o tempo, $Y_{x/s}$ é o fator de crescimento ou produção de bactérias por unidade de massa de substrato, c é o índice que representa o crescimento de bactérias e u representa a utilização do substrato.

- 2) A velocidade de crescimento de microrganismos é proporcional a concentração dos mesmos e depende da concentração de substrato:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{cx} = X\mu = \frac{\mu_m SX}{K_s + S} \quad (3.64)$$

Em que μ é a velocidade específica de crescimento, μ_m é a velocidade específica máxima de crescimento celular (constante) e K_s é a constante de saturação do substrato e tem o valor da concentração de substrato na qual μ atinge metade do seu valor máximo.

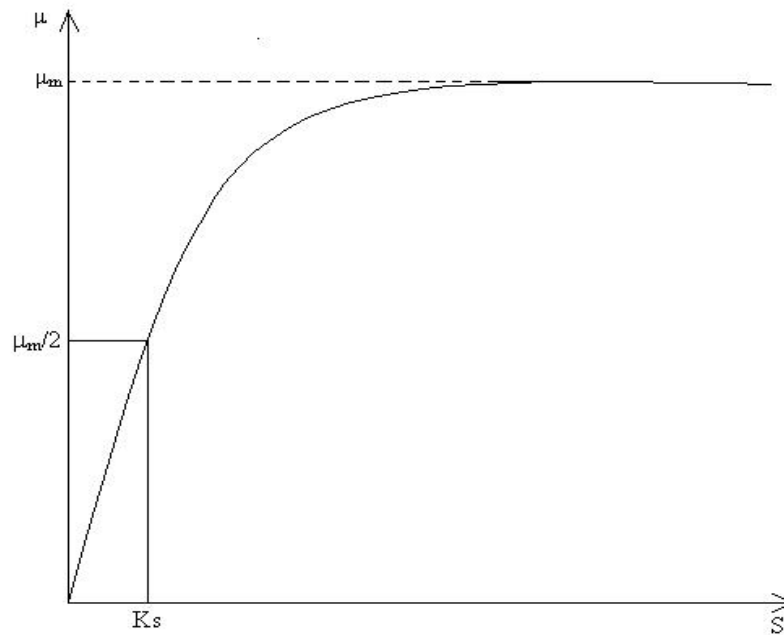


Figura 3.3: Representação Gráfica do modelo cinético de Monod.

3) Devido à atividade anabólica, há também o decaimento devido à morte de células vivas. Pode-se formular a velocidade de decaimento como sendo cinética de primeira ordem.

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_d = -XK_d \quad (3.65)$$

Em que K_d é a constante cinética de decaimento ou de morte celular.

Como os processos de crescimento e decaimento de microrganismos acontecem paralelamente, podemos representar a variação da concentração de células da seguinte forma:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right) = \left(\frac{dX}{dt}\right)_c + \left(\frac{dX}{dt}\right)_d \quad (3.66)$$

Alguns trabalhos foram realizados por ZAIAT *et al.* (1996) e VIEIRA *et al.* (1997) para a estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos de utilização de

substrato por biomassa anaeróbica imobilizada. Estes parâmetros foram posteriormente utilizados no desenvolvimento do modelo do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF).

Em algumas ocasiões pode ocorrer a inibição do crescimento de microrganismos por compostos sintéticos. Nestes casos a taxa específica de crescimento microbiano alcançará um máximo e depois declina com o aumento da concentração de substrato. Portanto, a equação de Monod não é adequada para representar este comportamento, visto que ela não prevê esta inibição de crescimento pelo substrato.

GRADY *et al.* (1999) apresentam uma equação conhecida como equação de Andrews, sendo esta uma modificação na equação de Monod para representar a variação da taxa específica de crescimento microbiano em condições onde algum substrato de caráter inibitório está presente no meio de cultura.

$$\mu = \frac{\mu_m S_s}{K_s + S_s + \frac{S_s^2}{K_i}} \quad (3.67)$$

Nesta equação o parâmetro K_i conhecido como coeficiente de inibição é acrescentado à equação de Monod.

As constantes μ_m e K_s são as mesmas utilizadas na equação Monod e nesta equação são constantes hipotéticas, calculadas como se não ocorresse a inibição pelo substrato.

A Figura 3.4 apresenta a taxa específica de crescimento celular em relação à concentração de substrato retirada de GRADY *et al.* (1999).

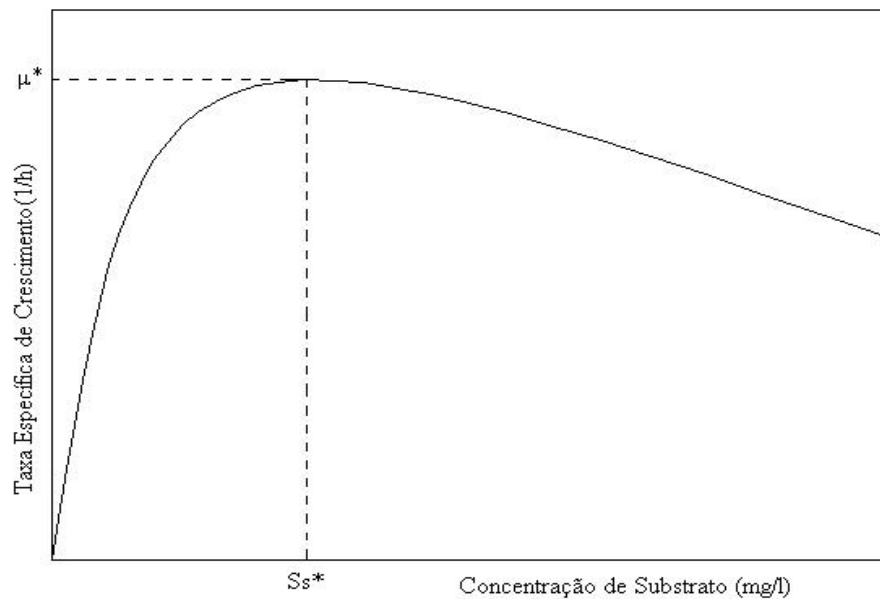


Figura 3.4: Representação da taxa específica de crescimento em relação a concentração de substrato inibitório.(GRADY *et al.*, 1999)

Uma taxa máxima específica de crescimento microbiano (μ^*) é observada na curva a uma concentração (S_s^*) de substrato onde duas relações, uma contendo μ^* e outra contendo S_s^* são utilizadas para calcular K_i .

$$\mu^* = \frac{\mu_m}{2 \left(\frac{K_s}{K_i} \right)^{0,5} + 1} \quad (3.68)$$

$$S_s^* = (K_s K_i)^{0,5} \quad (3.69)$$

ZAIAT *et al.* (1997) modelaram o RAHLF utilizando a equação cinética de primeira ordem com parâmetro cinético intrínseco determinado experimentalmente por VIEIRA *et al.* (1996a).

A equação cinética de primeira ordem é apresentada a seguir:

$$r_A = k_1 S_{Ap} \quad (3.70)$$

Onde r_A é a taxa de consumo de substrato, k_1 o parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem e S_{Ap} a concentração de reagente (matéria orgânica) no interior da partícula.

O modelo refere-se a um pseudo-homogêneo, isto é, apesar do sistema consistir de duas fases, o reator é modelado como se fosse constituído apenas da fase líquida, e para representar o reator desta forma é necessário que na equação que descreve a variação do reagente no sistema, a parte referente a reação deve ser multiplicada por um fator, que é conhecido como fator de efetividade global. Isto por que a equação cinética real ocorre na partícula e é função da concentração na partícula, na equação do reator o que varia é a concentração na fase líquida, assim, utilizando o fator de efetividade global (Ω) pode-se escrever a parte da equação referente a reação em termos da concentração na fase líquida.

$$r_A = \Omega k_1 S_A \quad (3.71)$$

3.5 Transferência de massa em leitos empacotados.

Constituídos de apenas uma fase, os sistemas homogêneos são mais fáceis de analisar os fenômenos que estão ocorrendo. Já a análise dos fenômenos em sistemas heterogêneos, constituídos de duas ou mais fases, são mais complexas devido às transferências de material de uma fase para outra.

Os reatores anaeróbios com biomassa imobilizada são exemplos de sistemas heterogêneos, e por isso, estão sujeitos aos fenômenos de transferência de massa. Nestes sistemas ocorre um transporte de substrato da fase líquida até a

superfície sólida do biofilme, o que chamamos de transporte de massa externa, e conseqüentemente ocorrerá o transporte de substrato da superfície pelo interior do biofilme ou biopartícula como mostra a Figura 3.5 retirada de PATRY & CHAPMAN (1989).

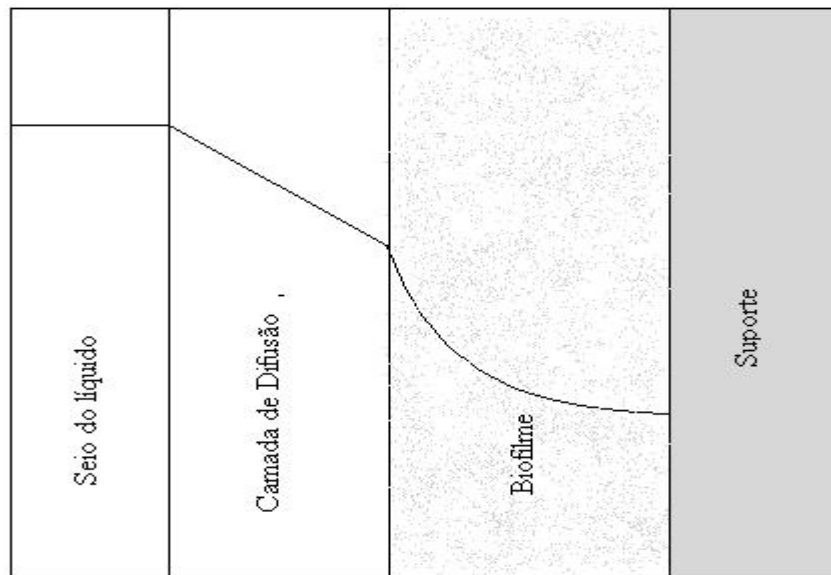


Figura 3.5: Perfil de concentração de substrato: transferência de massa externa e interna.(PATRY & CHAPMAN, 1989)

GUPTA *et al.* (1997) modelaram o metabolismo anaeróbio da camada de biofilme consistindo de duas camadas de microrganismos em um reator de filme fixo. Consideraram a primeira camada era constituída de microrganismos acidogênicos e a segunda de microrganismos metanogênicos.

O modelo considera condições de estado estacionário e se baseia na cinética de utilização de substrato e nos fenômenos de transferência de massa. As equações de difusão foram resolvidas simultaneamente utilizando uma modificação da técnica da colocação ortogonal.

Os fenômenos de transferência de massa em um reator anaeróbio horizontal de leito fixo foram estudados por ZAIAT *et al.* (2000a) e SARTI *et al.* (2001) verificando a influência da transferência de massa na taxa global da reação. Os estudos de ZAIAT *et al.* (2000a) apontaram a transferência de massa externa como o principal fenômeno que limita a taxa global de reação em um RAHLF em escala de bancada tratando substrato sintético a base de glicose. Já SARTI *et al.* (2001) avaliaram os efeitos da transferência de massa externa, submetendo o RAHLF tratando substrato sintético de baixa carga a diferentes velocidades superficiais, verificando a melhora da eficiência na remoção do material orgânico com o aumento da velocidade superficial devido à diminuição na resistência a transferência de massa externa quantificada pelo coeficiente de transferência de massa (k_c).

3.5.1 Transferência de massa entre as fases líquida e sólida.

A transferência de massa entre as fases líquida e sólida se dá através de uma camada de líquido que é normalmente modelada tratando a camada de fluido próxima ao contorno do sólido como um filme estagnado de espessura δ .

A camada hidrodinâmica é usualmente definida como a distância do objeto sólido até onde a velocidade é igual a 99% da velocidade do líquido no seio do reator. Similarmente, a espessura da camada ao redor da partícula de transferência de massa é definida como a distância do objeto sólido para onde a concentração de reagente alcance 99% da concentração no seio do fluido.

Uma representação razoável para o perfil de concentração do reagente difundindo para a superfície externa do pellet é apresentada na Figura 3.6. Nesta ilustração, a mudança na concentração do reagente A no seio do fluido (C_{A0}) para a superfície da partícula (C_{As}) acontece em uma camada de fluido muito estreita próxima a superfície externa da partícula esférica. Quase toda a resistência à transferência de massa é encontrada nesta camada hipotética de filme estagnado FOGLER (1986).

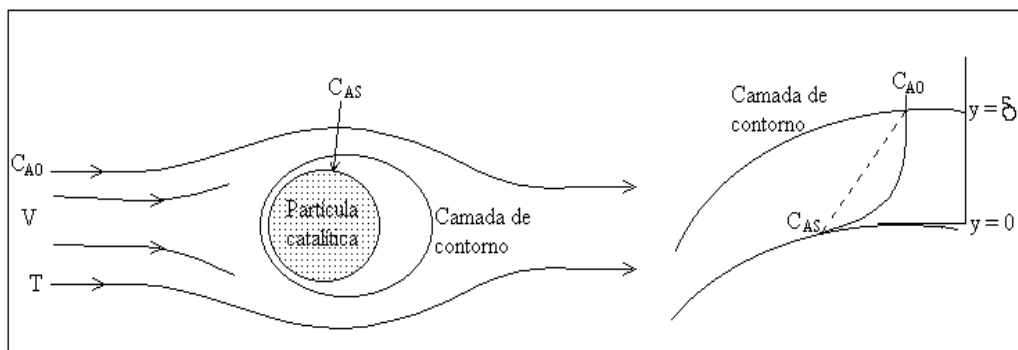


Figura 3.6: Camada de líquido estagnado em volta da partícula catalítica. (adaptado de FOGLER, 1986)

Se a espessura do filme for bem menor que o raio da partícula e para soluções diluídas o fluxo em um ponto específico da esfera é:

$$W_{Ar}(P) = \frac{D_{AB}}{\delta} (C_{A0} - C_{As}) \quad (3.72)$$

A razão entre a difusividade e a espessura do filme (δ) no ponto P é denominado coeficiente de transferência de massa local (\tilde{k}_c),

$$\tilde{k}_c = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (3.73)$$

onde D_{AB} é a difusividade molecular do reagente A no meio B .

O coeficiente de transferência de massa médio sobre a superfície de área A é dado como

$$k_c = \frac{\int \tilde{k}_c dA}{A} \quad (3.74)$$

Portanto o fluxo médio de reagente do seio do fluido para a superfície é apresentado como

$$W_{Ar} = k_c (C_{A0} - C_{As}) \quad (3.75)$$

Para estado estacionário o fluxo do reagente para a superfície da partícula é igual à taxa de desaparecimento de reagente na superfície, isto é:

$$-r_A'' = W_{Ar} \quad (3.76)$$

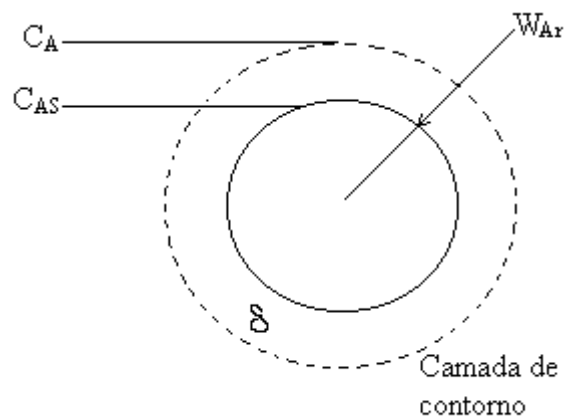


Figura 3.7: Difusão através do filme estagnado em volta da partícula catalítica. (adaptado de FOGLER, 1986)

Na seqüência os reagentes então difundem da superfície externa para dentro e atravessam os poros internos do pellet, com reação acontecendo apenas na superfície catalítica dos poros.

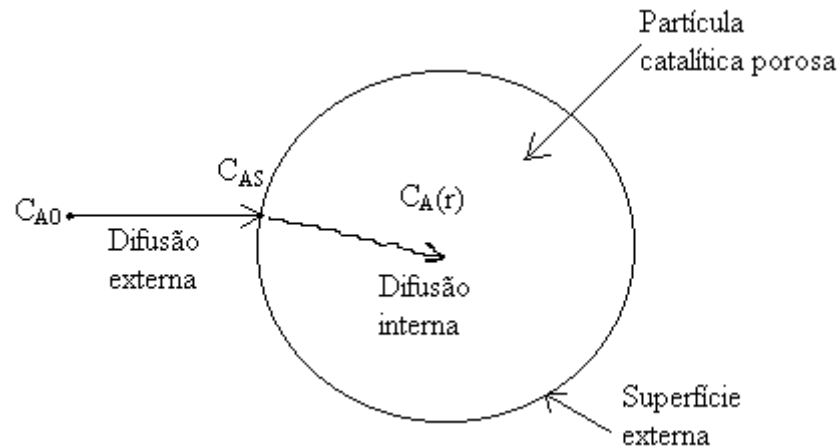


Figura 3.8: Transferência de massa e passos da reação na partícula catalítica.(adaptado de FOGLER, 1986)

Correlações são apresentadas em PERRY (1999), GEANKOPLIS (1972), BIRD *et al.* (1960), WELTY *et al.* (1984), FOGLER (1986), WAKAO & KAGUEI (1982) e BENNET & MYERS (1974), para a estimativa do coeficiente de transferência de massa (k_c) de líquidos em leitos empacotados.

3.5.2 Os fatores de efetividade.

Em leitos empacotados com pellets catalíticos, se considerarmos que 100 por cento da massa dos catalisadores estão contidos no pellet a taxa global de reação considerando reação de consumo de primeira ordem é

$$-r_A = k_1 C_A \quad (3.77)$$

k_1 é a constante cinética intrínseca de primeira ordem.

Para representar esta taxa em função da concentração do reagente na superfície da partícula é definido um fator chamado de fator de efetividade interna (η) que é razão da taxa de reação global atual e a taxa de reação que resultaria se toda a superfície interna do pellet estivesse exposta a concentração da superfície externa.

$$\eta = \frac{\text{taxa de reação global atual}}{\text{taxa de reação que resultaria se toda a superfície interna do pellet estivesse exposta a concentração da superfície externa}} \quad (3.78)$$

FROMENT & BISCHOFF (1990) fornecem a equação para o cálculo do fator de efetividade interna.

$$\eta = \frac{1}{\phi} \frac{(3\phi)\coth(3\phi) - 1}{3\phi} \quad (3.79)$$

onde ϕ é conhecido como módulo de Thiele definido pela expressão a seguir para geometria esférica.

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_1 \rho_s}{D_e}} \quad (3.80)$$

Se desejar representar a equação da taxa de reação em termos da concentração do reagente no seio do fluido um novo fator é definido, conhecido como fator de efetividade global que é a razão da taxa de reação global atual pela taxa de reação que existiria se toda a superfície do pellet estivesse exposta a concentração do reagente no fluido.

$$\Omega = \frac{\text{taxa de reação global atual}}{\text{taxa de reação que existiria se toda a superfície do pellet estivesse exposta a concentração do reagente no fluido}} \quad (3.81)$$

e pode ser calculado pela expressão retirada de ZAIAT *et al.* (1997).

$$\Omega = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\operatorname{tgh}(3\phi)} - \frac{1}{(3\phi)} \right) \left(\frac{Bi}{[(3\phi)/\operatorname{tgh}(3\phi)] + Bi - 1} \right) \quad (3.82)$$

onde Bi é o número de Biot para o transporte de massa e é calculado pela seguinte expressão

$$Bi = \frac{R k_s}{D_e} \quad (3.83)$$

O número de Biot relaciona a velocidade de transferência de massa através da camada de líquido que envolve o pellet pela velocidade de transferência de massa para o interior do pellet.

Nestas equações D_e é o coeficiente de difusão interna, R é o raio da partícula esférica e ρ_s a concentração de catalisador na partícula.

O fator de efetividade global é muito empregado quando modela-se a variação da concentração ao longo de um reator tubular empacotado com pellets catalíticos onde apenas o balanço de massa no reator é implementado. Utilizando o fator de efetividade global pode-se representar a taxa de reação na equação do reator em termos da concentração no seio do fluido e ter-se-á um modelo pseudo-homogêneo do reator.

Pode-se encontrar detalhadamente a dedução destes fatores em FOGLER (1986), LEVENSPIEL (1974), FROMENT & BISCHOFF (1990) E WAKAO & KAGUEI (1982).

3.6 Hidrodinâmica.

O reator de fluxo pistonado tubular e o reator de mistura perfeita são ditos reatores de escoamento ideal. Embora os reatores reais nunca sigam completamente esses padrões de escoamento, uma grande parte deles se aproxima, com erro desprezível, do comportamento ideal. Em outros casos, o desvio em relação ao ideal pode ser considerável. O desvio pode ser causado pela formação de canais ou pelo reciclo de fluido ou, ainda, pela criação de regiões estagnantes no recipiente. Em todos os tipos de equipamentos para processos, tais como trocadores de calor, colunas de enchimento e reatores, esse tipo de escoamento deve ser evitado, pois ele sempre prejudica o desempenho da unidade LEVENSPIEL (1974).

LEVENSPIEL (1974) também destaca que em muitos casos não é necessário saber tudo o que está acontecendo dentro do recipiente, isto é, ter um mapa completo da distribuição de velocidades para o fluido, basta saber por quanto tempo as moléculas individuais permanecem no recipiente ou, mais precisamente, qual a distribuição dos tempos de residência (DTR) do fluido que está escoando, que pode ser determinado facilmente por um método amplamente utilizado, conhecido como teste de estímulo e resposta.

Os elementos do fluido que percorrem diferentes caminhos no reator podem gastar diferentes tempos para passarem através do recipiente. A distribuição desses tempos para a corrente de fluido que deixa o recipiente é chamada de distribuição de idade de saída, E , ou distribuição de tempo de residência (DTR). A maneira mais usual de se representar esta distribuição é

através da normalização da distribuição, deste modo a área sobre a curva será unitária como ilustrado a seguir.

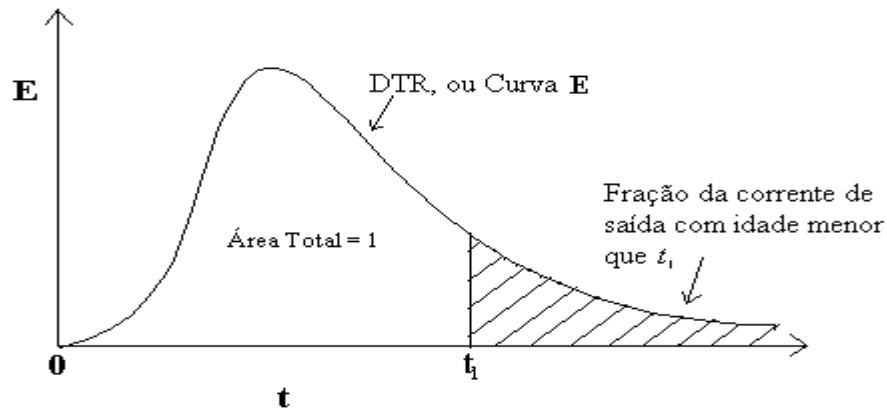


Figura 3.9: Curva E de distribuição de idade de um fluido escoando através de um vaso; também chamada de distribuição de tempo de residência. (LEVENSPIEL, 1974)

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 \quad (3.84)$$

Os testes consistem em fornecer à entrada da corrente de fluido um sinal de um traçador em degrau ou pulso e medir a concentração do traçador na corrente de saída do recipiente.

Ao fornecer um sinal pulsante, a resposta normalizada é chamada curva C, que conseguida dividindo-se a concentração medida na corrente de saída C, pela área sob a curva concentração tempo. A seguir o gráfico fornece a curva gerada pelo teste da perturbação pulso e a equação para a curva C.

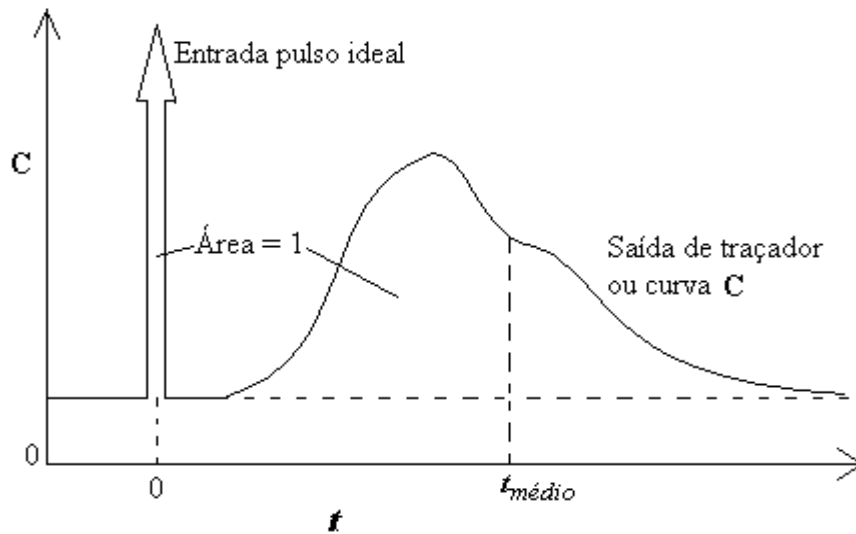


Figura 3.10: Sinal típico abaixo, chamado de curva C, como resposta a um sinal de entrada em pulso corrente acima. (LEVENSPIEL, 1974)

$$\int_0^{\infty} C dt = \int_0^{\infty} \frac{C}{Q} = 1, \quad \text{onde } Q = \int_0^{\infty} C dt \quad (3.85)$$

Desde que a curva C represente a DTR para aquele lote particular de fluido que entra, ela pode ser também a DTR para qualquer outro lote, em particular, qualquer outro lote da corrente de saída (LEVENSPIEL, 1974). Assim sendo, tem-se

$$C = E \quad (3.86)$$

Quando fornecido um sinal degrau de traçador na corrente de entrada com concentração C_0 , um registro de traçador na corrente de saída do reator medido como C/C_0 em função do tempo é denominado curva F.

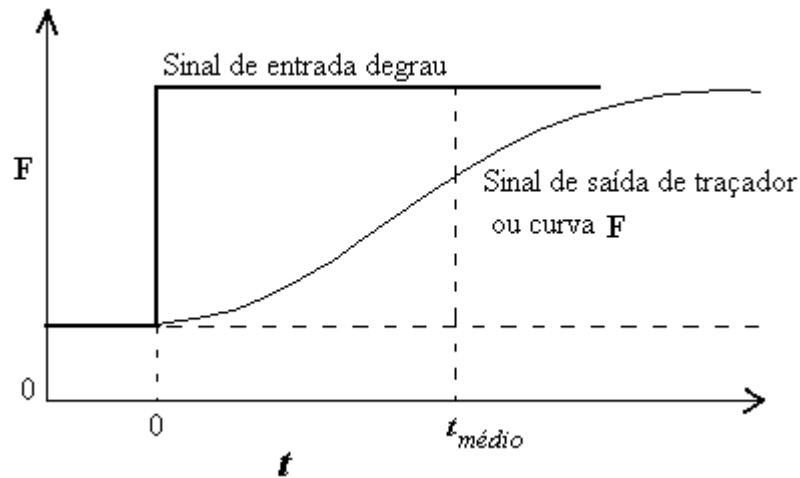


Figura 3.11: Sinal típico corrente abaixo, chamado de curva F, como resposta a um sinal de entrada em degrau corrente acima. (LEVENSPIEL, 1974)

No caso de se utilizar este teste a relação entre a curva F e a distribuição de tempos de residência é dado como

$$F = \int_0^t E dt = \int_0^t C dt \quad (3.87)$$

Pode-se considerar um tempo médio do fluido no recipiente que é dado por

$$\bar{t} = \frac{V}{v} \quad (3.88)$$

Este tempo pode ser chamado de tempo de detenção, tempo médio de residência ou tempo espacial.

O tempo médio de residência pode ser dado pela média da curva E

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t E dt = \bar{t}_E \quad (3.89)$$

ou para curva C versus t a média é dada por

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} tCdt}{\int_0^{\infty} Cdt} \quad (3.90)$$

e também na forma discreta

$$\bar{t} \cong \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad (3.91)$$

A dispersão da distribuição é dada pela variância definida na forma discreta como

$$\sigma^2 \cong \frac{\sum t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad (3.92)$$

A variância é bastante útil quando se quer ajustar curvas experimentais a um dos vários modelos para representar o escoamento não ideal.

Muitos tipos de modelos podem ser usados para caracterizar o escoamento não-ideal. Alguns se baseiam na analogia entre mistura no escoamento efetivo e um processo de difusão. Estes modelos são chamados de *modelos de dispersão* (LEVENSPIEL, 1974).

No modelo do reator tubular há uma dispersão axial de material, que é governada pela Lei da difusão de Fick, imposto ao fluido. Isto significa que em adição ao fluxo convectivo do leito, todos componentes na mistura são transportados através da secção transversal do reator em uma quantidade igual a $[-D_{ax}A_c(dC/dz)]$ resultado da difusão molecular e turbulenta (FOGLER, 1986).

O fluxo molar no reator por convecção e dispersão é

$$F_A = -D_{ax}A_c \frac{dC_A}{dz} + UA_c C_A \quad (3.93)$$

Na expressão D_{ax} é o coeficiente efetivo de dispersão, A_c é a área da secção transversal do reator, U a velocidade superficial considerando toda a secção transversal e z variável de espaço do comprimento do reator.

FOGLER (1986) fornece a equação do modelo de dispersão em um reator tubular apresentado a seguir

$$\frac{D_{ax}}{U} \frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{dC_A}{dz} + \frac{r_A}{U} = 0 \quad (3.94)$$

Para resolver esta equação duas condições de contorno são necessárias e elas são

$$C_{A0} = \frac{-D_{ax}}{U} \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0} + C_A(0) \quad \Rightarrow \quad z = 0 \quad (3.95)$$

$$\frac{dC_A}{dz} = 0 \quad \Rightarrow \quad z = L \quad (3.96)$$

Considerando uma reação de primeira ordem, pode-se escrever facilmente o modelo em termos de variáveis adimensionais dado por

$$\frac{1}{Pe_r} \frac{d^2 \varphi}{d\lambda^2} - \frac{d\varphi}{d\lambda} - Da\varphi = 0 \quad (3.97)$$

com condições de contorno

$$-\frac{1}{\text{Pe}_r} \frac{d\varphi}{d\lambda} \Big|_{z=0} + \varphi = 1 \quad \Rightarrow \quad \lambda = 0 \quad (3.98)$$

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda = 1 \quad (3.99)$$

onde Da é o número de Danmkoler e Pe_r é o número de Peclet do reator

O número de Peclet (Pe) é considerado como a razão entre a taxa de transporte por convecção e a taxa de transporte por difusão ou dispersão e é dado por

$$\text{Pe} = \frac{UZ}{D_e} \quad (3.100)$$

em que Z é um termo de comprimento. FOGLER (1986) descreve dois diferentes tipos do número de Peclet de uso comum. Um deles pode ser chamado de número de Peclet do reator, Pe_r ; usando o comprimento do reator como termo de comprimento. Este é o Peclet que aparece na equação adimensional do reator tubular com dispersão. O outro tipo do número de Peclet pode ser chamado de número de Peclet do fluido, Pe_f , usando o comprimento característico que determina o comportamento mecânico do fluido. Para leitos empacotados este comprimento é o diâmetro do pellet (d_p). Em tubos sem recheios o comportamento do fluido é determinado pelo diâmetro do tubo (d_t).

$$\text{Pe}_r \equiv \frac{UL}{D_e} \quad \Rightarrow \quad \text{Peclet do reator} \quad (3.101)$$

$$\text{Pe}_f \equiv \frac{Ud_p}{\varepsilon D_e} \Rightarrow \text{Peclet do fluido para leitos empacotados} \quad (3.102)$$

$$\text{Pe}_f \equiv \frac{Ud_t}{D_e} \Rightarrow \text{Peclet do fluido para leitos sem enchimento} \quad (3.103)$$

Para solucionar o modelo de dispersão deve-se conhecer o número de Peclet que pode ser encontrado utilizando DTR e ajustando a uns dos modelos apresentados a seguir por LEVENSPIEL (1974).

a) Modelo de pequena dispersão.

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \frac{1}{\text{Pe}_r} \quad (3.104)$$

b) Modelo de grande dispersão.

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \frac{1}{\text{Pe}_r} - 2 \left(\frac{1}{\text{Pe}_r} \right)^2 (1 - e^{-\text{Pe}_r}) \quad (3.105)$$

3.7 Reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF).

O Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo, proposto por ZAIAT *et al.* (1994), foi concebido para ser desenvolvido sobre bases racionais. Constituindo-se de um reator tubular de fluxo horizontal, contendo biomassa imobilizada estacionária de espuma de poliuretano, foi primeiramente analisado por FORESTI

et al. (1995) tratando resíduos de uma indústria de papel, obtendo bom rendimento na remoção da matéria orgânica, e baixo tempo para a partida do sistema.

Esta nova configuração vem sendo intensamente desenvolvida na Escola de Engenharia de São Carlos – USP, possivelmente sendo a mais nova geração de reatores modernos de alta taxa, no qual estudos vêm sendo realizados em seqüência seguindo bases racionais para projeto e otimização do reator.

A viabilidade na utilização da espuma de poliuretano como suporte estacionário para imobilização do lodo anaeróbio foi comprovada por ZAIAT *et al.* (1996), submetendo as partículas de poliuretano a diferentes velocidades superficiais, arrastando apenas 9% dos sólidos voláteis totais das matrizes na velocidade mais alta analisada. Relatam também a extrema dependência da resistência a transferência de massa em relação à velocidade superficial.

Os fenômenos de transferência de massa externa e interna também foram estudados por ZAIAT *et al.* (2000a) em dois RAHLF; um em escala de bancada tratando substrato sintético à base de glicose e outro em escala piloto tratando esgoto doméstico. Pôde-se observar diferentes características de transferência entre os reatores. A taxa de conversão global para o reator em escala de bancada foi principalmente afetada pela transferência de massa externa, enquanto que para o reator em escala piloto a etapa limitante foi a transferência de massa interna.

Estimativas de parâmetros cinéticos intrínsecos de utilização de substrato por células imobilizadas em espuma de poliuretano foram realizadas por VIEIRA *et al.* (1996), realizando seus experimentos em um shaker incubador em condições desprezíveis de transferência de massa. Uma posterior análise da variação dos

parâmetros cinéticos ao longo do reator foi descrita por VIEIRA *et al.* (1997) onde estes parâmetros assumiram diferentes valores ao longo do reator devido as mudanças na composição do substrato e nas características do lodo.

Utilizando um reator diferencial, ZAIAT *et al.* (1996b) geraram dados da taxa específica observada de utilização de substrato sobre diferentes condições de transferência de massa externa, submetendo este reator a uma variação na taxa de alimentação de substrato.

Vale ressaltar que os valores dos parâmetros variam de um substrato para outro e de uma cultura de microrganismos para outra, devido às características metabólicas dos microrganismos e de composição do substrato. Assim sendo, estes parâmetros sempre devem ser levantados antes de projetar um determinado sistema de tratamento, evitando desvios no rendimento do tratamento.

Variações nas características do lodo imobilizado e porosidade do suporte ao longo do reator são apontados por ZAIAT *et al.* (1997b), observando uma baixa performance ao utilizar um leito com porosidade de 0.24, devido à formação de canais preferenciais, em relação aos bons resultados obtidos com uma porosidade do leito (ϵ) de 0.4.

CABRAL (1995) estudou a hidrodinâmica do reator, observando seu comportamento como um reator tubular de fluxo pistonado podendo ser representado por um conjunto de trinta reatores CSTR em série. Posteriormente DE NARDI (1999) analisou a influência de vários traçadores para obtenção de curvas de distribuição de tempo de residência, sendo o traçador mais adequado para este tipo de reator heterogêneo a Dextrana azul, por não sofrer a interferência causada pela difusão nos poros.

Um modelo preliminar para projeto do RAHLF foi apresentado por ZAIAT *et al.* (2000b) utilizando os parâmetros e levando em conta as considerações dos trabalhos realizados anteriormente. A partir deste modelo foi projetado um reator em escala piloto com aproximadamente 14 metros de comprimento, 14 centímetros de diâmetro, preenchido com partículas cúbicas de espuma de poliuretano com 1 centímetro de aresta a qual continha biomassa anaeróbia imobilizada. Apesar dos desvios entre os dados teóricos e os experimentais o modelo foi considerado satisfatório na observação do comportamento do reator.

Uma avaliação da partida e performance do RAHLF em escala piloto por um período de 15 semanas foi realizada por ZAIAT *et al.* (2000c) confirmando o baixo tempo de partida, por volta de oito dias, e boa eficiência na remoção da DQO.

Posteriormente LIMA (2002) avaliou seu desempenho e suas demandas operacionais por um período de aproximadamente dois anos. Após longo período de operação foram verificados constantes entupimentos do leito devido a produção de polímeros extracelulares, reduzindo o volume útil reacional com conseqüente queda no desempenho. Devido a esses entupimentos foram necessárias paradas regulares para fazer a limpeza do reator.

Ressalta ainda a não reprodutibilidade do modelo matemático utilizado no projeto, por não contemplar a influência da retenção do material particulado, bem como, não suficientemente capaz de redirecionar as ações para o restabelecimento da operação otimizada ao longo dos experimentos.

Atualmente estudos da remoção de substâncias tóxicas vêm sendo realizados, destacando os trabalhos de RIBEIRO (2003) e DE NARDI (2002), que estudaram a performance do reator na degradação de compostos existentes em águas residuárias contaminadas por gasolina denominados BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos).

4 MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR ANAERÓBIO HORIZONTAL DE LEITO FIXO.

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) consiste de um reator tubular horizontal preenchido com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano. O reator foi inicialmente construído em escala de bancada na Escola de Engenharia de São Carlos – USP, com tubo de vidro de 1 m de comprimento, 0,05 m de diâmetro, perfazendo um comprimento adimensional (L/D) igual a 20, com volume total de 1991 ml contendo um tubo para coleta de gás em sua parte superior. A biomassa imobilizada em espuma de poliuretano de 0,5 cm de aresta foi retirada de um reator UASB segundo metodologia descrita por ZAIAT (1996).

Vários estudos empíricos para estimativa dos parâmetros cinéticos de utilização de substrato, transferência de massa e hidrodinâmica foram realizados, os quais posteriormente resultaram em um modelo matemático considerando o reator com fluxo pistonado ideal, e cinética de primeira ordem como descrita por VIEIRA (1996), o qual foi utilizado no projeto de uma unidade em escala piloto.

Esta unidade consiste de um reator de PVC com comprimento de aproximadamente 14 m, dividido em 5 módulos de 2,8 m cada, com diâmetro de 0,14 m e preenchido com biomassa imobilizada em partículas cúbicas de espuma de poliuretano de 1 cm de aresta.

Com o conhecimento das dimensões do modelo, dos valores dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa e das condições operacionais foi possível modelar o sistema e resolver as suas equações.

O modelo foi obtido através do balanço de massa em um elemento infinitesimal de volume em um reator empacotado com partículas esféricas.

Várias considerações devem ser inseridas para simplificação do modelo, em busca de um modelo que possa ser aplicável.

- 1) Reator atingiu o estado estacionário, isto é, a variável analisada não é dependente do tempo.
- 2) Temperatura constante.
- 3) Enchimento com partículas esféricas.
- 4) As características da biomassa não variam ao longo do reator (morfologia, concentração).
- 5) Considera-se a teoria da camada de líquido estagnado em volta da partícula.
- 6) Fluxo e concentração de substrato afluente constante.
- 7) Transporte de massa apenas na direção axial do reator.
- 8) Partícula porosa, sujeita ao transporte de massa para seu interior.
- 9) Toda a biomassa encontra-se imobilizada nas partículas cúbicas de espuma.
- 10) O sistema é constituído apenas de duas fases (fase líquida e sólida).
- 11) Considerou-se desprezível o volume de líquido no interior da partícula (nos poros da espuma), assim sendo, não há velocidade de líquido intrapartícula, ocorrendo apenas a transferência de matéria orgânica em seu interior.

Adotando essas considerações é modelado o reator através do balanço de massa no elemento infinitesimal de volume, considerando fluxo pistonado ideal

sem dispersão axial e fluxo pistonado com dispersão axial, utilizando o fator de efetividade para correção da cinética de degradação. Este modelo é considerado um modelo pseudo-homogêneo.

Através do balanço de massa não apenas no reator, mas também na partícula, considerando o transporte de massa do seio do fluido até a superfície da partícula através de um filme de líquido estagnado e da superfície da partícula para o interior da mesma é obtido o modelo heterogêneo do RAHLF com e sem dispersão na direção axial do reator.

4.1 Formulação do modelo pseudo-homogêneo do RAHLF.

Como citado anteriormente o modelo homogêneo consiste apenas da equação diferencial que descreve a variação da concentração de substrato na fase líquida, isto é considerando que o reator seja composto apenas de uma fase. A equação da taxa de reação que ocorre na partícula é corrigida através do fator de efetividade e assim utilizada na equação diferencial do reator. Este fator tem origem do balanço de massa na partícula.

Foi, então, realizado o balanço de massa no reator tubular empacotado para descrever a variação da concentração de matéria orgânica em termos de DQO (demanda química de oxigênio). Tem-se a seguir uma ilustração do elemento de volume onde é feito o balanço de massa no reator tubular com recheio, retirado de FOGLER (1986).

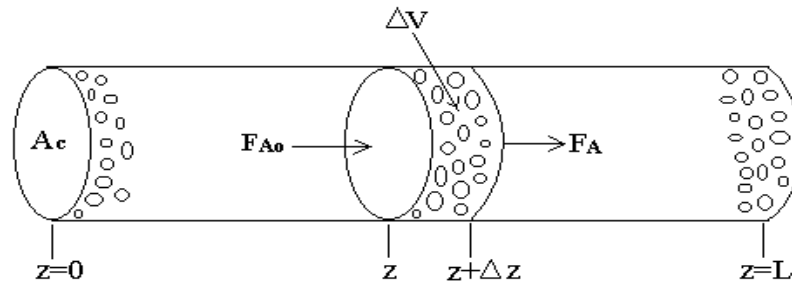


Figura 4.1: Esquema de um Reator Tubular com leito empacotado.(FOGLER, 1986)

Considerando que o sistema atingiu a condição de estado estacionário, o balanço de massa no elemento de volume do reator empacotado por onde flui a matéria orgânica a ser consumida pelo metabolismo anaeróbico é apresentado a seguir.

$$\left[\begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{matéria orgânica} \\ \text{entrando} \end{array} \right]_z - \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{matéria orgânica} \\ \text{saindo} \end{array} \right]_{z+\Delta z} + \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{formação de} \\ \text{matéria orgânica} \end{array} \right] = 0 \quad (4.1)$$

$$A_c W_{Az} |_z - A_c W_{Az} |_{z+\Delta z} + r'_A X_r A_c \Delta z = 0 \quad (4.2)$$

onde A_c é a área da secção transversal, W_{Az} é o fluxo de matéria orgânica na direção z , r'_A é a taxa de reação de primeira ordem por massa de catalisador e X_r é a concentração de biomassa no reator.

Dividindo a equação (4.2) por $(A_c \Delta z)$ e tomando o limite quando $\Delta z \rightarrow 0$, tem-se a equação diferencial que descreve a variação do fluxo de matéria orgânica na direção z do reator:

$$-\frac{dW_{Az}}{dz} + r'_A X_r = 0 \quad (4.3)$$

A equação para o transporte de matéria é dada por:

$$W_{Az} = J_{Az} + B_{Az} \quad (4.4)$$

O primeiro termo refere-se ao transporte de matéria devido a um gradiente de concentração, é o fluxo para o transporte difusivo no reator dado pela lei de Fick conforme BIRD *et al.* (1960).

$$J_{Az} = -D_{AB} \frac{dS_A}{dz} \quad (4.5)$$

O segundo termo é devido ao deslocamento do fluido no reator por convecção, é o fluxo convectivo de transporte de massa no reator.

$$B_{Az} = U S_A \quad (4.6)$$

U é a velocidade superficial do fluido considerando toda a área da secção transversal do reator.

Substituindo as equações (4.4) e (4.6) em (4.3) e posteriormente a equação (4.3) em (4.2) podemos reescrever a equação (4.2):

$$D_{ax} \frac{d^2 S_A}{dz^2} - U \frac{dS_A}{dz} + r'_A X_r = 0 \quad (4.7)$$

O termo da derivada segunda representa a dispersão axial. A taxa global de reação (r'_A) refere-se a taxa de reação que está ocorrendo na superfície e dentro da partícula. Esta taxa é função da concentração dentro da partícula e pode ser escrita como a taxa de reação que existiria se toda a superfície da partícula fosse exposta a concentração da fase líquida (r_{A0}), utilizando o fator o fator de efetividade global (Ω).

$$-r'_A = -r'_{A0} \Omega \quad (4.8)$$

A taxa de reação como uma cinética de primeira ordem foi adotada nessa modelagem

$$-r'_{A0} = k_1 S_A \quad (4.9)$$

Substituindo a equação (4.9) em (4.8), obteve-se a equação da taxa de reação de primeira ordem por unidade de massa de catalisador em termos da concentração de matéria orgânica no seio do fluido.

$$-r'_A = \Omega k_1 S_A \quad (4.10)$$

O parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem (k_1) é referente à concentração de biomassa na partícula e tem como unidades o volume de partícula por unidade de massa de catalisador (biomassa) por unidade de tempo: ($V_p/m_{cath.}$)

Substituindo a equação (4.10) em (4.7) obteremos a seguinte equação para o reator:

$$D_{ax} \frac{d^2 S_A}{dz^2} - U \frac{dS_A}{dz} - \Omega k_1 X_r S_A = 0 \quad (4.11)$$

O modelo resume-se em um sistema de equações com duas condições de contorno apresentadas em FROMENT & BISCHOFF (1990), conhecida como condições de contorno de Danckwerts:

$$U S_{in} = U S - D_{ax} \frac{dS}{dz} \quad \Rightarrow \quad z = 0 \quad (4.12)$$

$$\frac{dS}{dz} = 0 \quad \Rightarrow \quad z = L \quad (4.13)$$

Desprezando a dispersão axial, isto é, fazendo D_{ax} igual a zero, foi obtido o modelo do reator para fluxo pistonado ideal, apresentado a seguir:

$$-U \frac{dS_A}{dz} - \Omega k_1 X_r S_A = 0 \quad (4.14)$$

Este modelo consiste de uma equação diferencial ordinária de primeira ordem, tornando-se o sistema em um problema de valor inicial.

A condição inicial é dada em ($z = 0$), onde a concentração é igual à concentração inicial do afluente.

$$S = S_{in} \quad \Rightarrow \quad z = 0 \quad (4.15)$$

O fator de efetividade global foi calculado utilizando as equações (3.80), (3.82) e (3.83).

Para simplificação do modelo matemático, considera-se que as biopartículas são esféricas, assim, o raio (R_p) utilizado no cálculo do número de Biot e conseqüentemente no cálculo do fator de efetividade é equivalente ao raio da partícula esférica de mesmo volume que a partícula cúbica real.

Foi considerando uma concentração média de biomassa no reator e na partícula de acordo com ZAIAT *et al.* (1997), e a relação entre as duas concentrações é:

$$X_r = X_p(1 - \varepsilon) \quad (4.16)$$

onde X_p é a concentração média de biomassa na partícula.

4.2 Formulação do modelo heterogêneo do RAHLF.

Primeiramente foi realizado o balanço material em um elemento de volume no reator tubular como descrito no item anterior.

A equação da taxa neste caso é fornecida por BIRD *et al.* (1960), como o transporte de massa de uma determinada substância do seio do fluido através de

um filme de líquido estagnado em volta da partícula até a superfície da partícula e é dada por:

$$-r_A = k_c a (S_A - S_{Ap}^s) \quad (4.17)$$

onde k_c é o coeficiente de transferência de massa entre as fases líquidas e sólidas, a é a razão entre a área superficial externa da partícula e o volume do reator, S_A é concentração de matéria orgânica na fase líquida e S_{Ap}^s é a concentração de matéria orgânica na superfície da partícula.

Substituindo na equação da fase líquida tem-se.

$$D_{ax} \frac{d^2 S_A}{dz^2} - U \frac{dS_A}{dz} = k_c a (S_A - S_{Ap}^s) \quad (4.18)$$

As condições de contorno no reator são as mesmas empregadas no modelo pseudo-homogêneo pelas equações (4.12) e (4.13).

Considerando reator tubular com fluxo pistonado ideal a equação torna-se

$$-U \frac{dS_A}{dz} = k_c a (S_A - S_{Ap}^s) \quad (4.20)$$

A condição inicial é a mesma apresentada anteriormente para o modelo pseudo-homogêneo do reator tubular com fluxo pistonado ideal pela equação (4.15).

Após a formulação das equações da fase líquida, foi feito o balanço de massa no elemento infinitesimal de volume da partícula (“casca”) apresentado a seguir por FOGLER (1986):

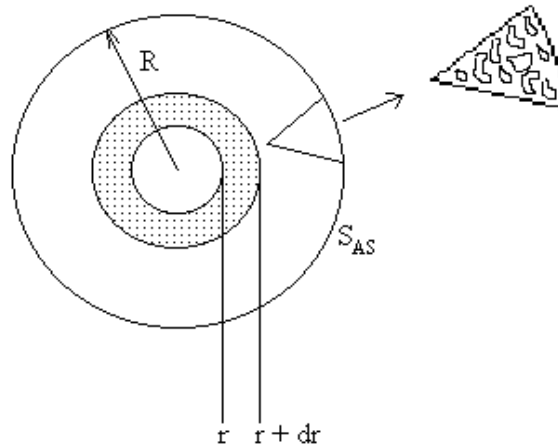


Figura 4.2: Balanço de massa na casca de uma partícula catalítica esférica.(FOGLER, 1986)

$$\text{taxa de matéria orgânica entrando em } r = W_{Ar} \cdot \text{área} = W_{Ar} \cdot 4\pi r^2 \Big|_r \quad (4.21)$$

$$\text{taxa de matéria orgânica saindo em } (r + \Delta r) = W_{Ar} \cdot \text{área} = W_{Ar} \cdot 4\pi r^2 \Big|_{r+\Delta r} \quad (4.22)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{taxa de geração} \\ \text{de matéria} \\ \text{orgânica em uma} \\ \text{casca de} \\ \text{espessura } dr \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{taxa de reação} \\ \text{unidade de massa} \\ \text{de catalisador} \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{l} \text{massa de} \\ \text{catalisador} \\ \text{unidade de volume} \\ \text{da partícula} \end{array} \right] \cdot [\text{volume da casca}]$$

$$= r'_A \cdot X_p \cdot 4\pi r_m^2 \Delta r \quad (4.23)$$

onde r_m é o raio médio entre r e $r + \Delta r$ usado para aproximar o volume da casca.

O balanço global sobre a casca de espessura Δr é

$$\left[\begin{array}{l} \text{taxa entrando} \\ \text{em } r \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{taxa saindo} \\ \text{em } r + \Delta r \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{geração no} \\ \text{interior de } \Delta r \end{array} \right] = 0 \quad (4.24)$$

$$\left(W_{Ar} \cdot 4\pi r^2 \Big|_r \right) - \left(W_{Ar} \cdot 4\pi r^2 \Big|_{r+\Delta r} \right) + r'_A \cdot X_p \cdot 4\pi r_m^2 \Delta r = 0 \quad (4.25)$$

Dividindo a equação (4.25) por $(-4\pi\Delta r)$ e tomando o limite de $\Delta r \rightarrow 0$ obtém-se a equação diferencial que descreve o fluxo de matéria orgânica na direção radial da partícula esférica (W_{Ar}).

$$\frac{d(W_{Ar}r^2)}{dr} - r'_A X_p r^2 = 0 \quad (4.26)$$

A equação da taxa foi considerada como cinética de primeira ordem

$$-r'_A = k_1 S_{Ap}^s \quad (4.27)$$

De acordo com BIRD *et al.* (1960) consideramos que 1 mol de matéria orgânica é consumido para formar 1 mol de produtos, portanto, o fluxo molar de matéria orgânica para o interior da partícula é

$$W_{Ar} = -D_e \frac{dS_{Ap}}{dr} \quad (4.28)$$

onde D_e é a difusividade efetiva de matéria orgânica no interior da partícula.

Substituindo as equações (4.27) e (4.28) em (4.26) chegaremos a equação diferencial final referente à partícula

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dS_{Ap}}{dr} \right) - \frac{X_p k_1}{D_e} S_{Ap} = 0 \quad (4.29)$$

As condições de contorno na partícula de acordo com FROMENT & BISCHOFF (1990) são apresentadas a seguir.

$$k_c (S_{Ap}^s - S_A) = -D_e \frac{dS_{Ap}}{dr} \quad \Rightarrow \quad r = R \quad (4.30)$$

$$\frac{dS_{Ap}}{dr} = 0 \quad \Rightarrow \quad r = 0 \quad (4.31)$$

A primeira condição diz que no estado estacionário a taxa de matéria orgânica que chega por convecção na superfície da partícula é igual ao fluxo difusivo de matéria orgânica para o interior da partícula. A segunda condição de contorno diz que não há variação da concentração de matéria orgânica no centro da partícula.

5 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO.

A solução dos modelos matemáticos foi através da aplicação de métodos numéricos.

Para o modelo pseudo-homogêneo do RAHLF sem dispersão foi utilizado o método de Runge-Kutta de quarta ordem e passo fixo. Para o modelo com dispersão foi utilizado a rotina `bvp4c` do MATLAB® 6.0 Release 12, para resolução de problemas de duas condições de contorno. Neste caso também foi utilizado o comando "fminbnd" para a minimização da função objetivo e estimativa do parâmetro D_{ax} .

Na resolução do modelo heterogêneo o método de Runge-Kutta de quarta ordem e passo fixo foi aplicado na solução da equação da fase líquida. A equação da fase sólida foi resolvida primeiramente pelo método da colocação ortogonal e posteriormente aplicando o método das diferenças finitas, o qual foi aplicado apenas para o modelo heterogêneo sem dispersão axial.

Para a convergência da solução no caso do modelo heterogêneo com dispersão axial foi necessário integrar a equação da fase líquida a partir do ponto final ($z = L$) do reator para o ponto inicial ($z = 0$). Neste caso o coeficiente de dispersão axial não foi um parâmetro ajustado, utilizando o valor do coeficiente de

dispersão axial estimado na solução do modelo pseudo-homogêneo com dispersão.

Para iniciar a resolução do modelo heterogêneo com dispersão, formado por um sistema de equações composto pela equação da fase líquida, equação da fase sólida e suas condições de contorno, foi necessário um chute inicial de concentração no ponto final. O sistema foi resolvido e verificado a condição de contorno no último ponto de integração, isto é, a condição no início do reator. Os valores de concentração no ponto inicial da integração foram atribuídos até a condição de contorno no final da integração fosse verdadeira.

5.1 Metodologia de resolução aplicada ao modelo pseudo-homogêneo com fluxo pistonado.

No modelo pseudo-homogêneo com fluxo pistonado foi utilizado o método de Runge-Kutta de quarta ordem e passo simples

$$S_{A_{i+1}} = S_{A_i} + \frac{1}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \quad (5.1)$$

$$K_1 = hf(z_i, S_{A_i}) \quad (5.2)$$

$$K_2 = hf\left(z_i + \frac{h}{2}, S_{A_i} + \frac{K_1}{2}\right) \quad (5.3)$$

$$K_3 = hf\left(z_i + \frac{h}{2}, S_{A_i} + \frac{K_2}{2}\right) \quad (5.4)$$

$$K_4 = hf(z_i + h, S_{A_i} + K_3) \quad (5.5)$$

onde

$$f(z, S_A) = \frac{dS_A}{dz} = \frac{-\Omega k_1 X_r S_A}{U} \quad (5.6)$$

e

$$h = \frac{z_f - z_i}{n} \quad (5.7)$$

temos que h é o passo de integração, z_i é o valor do ponto inicial, z_f é o valor do ponto final e n é o número de pontos que se deseja obter ou que será obtido.

5.2 Metodologia de resolução do modelo pseudo-homogêneo com dispersão axial.

O modelo pseudo-homogêneo foi resolvido utilizando a "ToolBox" do software MATLAB[®] 6.0 Release 12 para resolução de problemas de valor de contorno. O software utiliza o método da colocação ortogonal para resolver o problema de valor de contorno e a fórmula de quadratura de Lobatto para fornecer os valores da variável dependente e pontos específicos. Os comandos utilizados foram o "bvp4c", "bvpinit", "bvpval".

Por não possuir dados do coeficiente de dispersão foi necessário utilizar o comando "fminbnd" para minimizar a função objetivo da somatória dos mínimos quadrados e assim estimar o coeficiente de dispersão axial D_{ax} . Este coeficiente estimado foi posteriormente utilizado na solução do modelo heterogêneo com dispersão axial.

A função objetivo utilizada na estimativa do parâmetro (D_{ax}) foi a somatória dos mínimos quadrados descrita por BONOMI & SCHMIDELL (2001) apresentada a seguir.

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{S_{\text{exp}} - S_M}{S_{\text{exp}}} \right)_i^2 = \left(\frac{S_{\text{exp}} - S_M}{S_{\text{exp}}} \right)_1^2 + \left(\frac{S_{\text{exp}} - S_M}{S_{\text{exp}}} \right)_2^2 + \dots + \left(\frac{S_{\text{exp}} - S_M}{S_{\text{exp}}} \right)_n^2 \quad (5.8)$$

onde S_{exp} é a concentração de matéria orgânica experimental, S_M é a concentração de matéria orgânica prevista pelo modelo, i é o ponto de análise e n o número de pontos de análise.

A função objetivo escolhida tende a dar um peso igual a todos os pontos, tentando assim não favorecer nenhum deles.

5.3 Metodologia de resolução das equações do modelo heterogêneo para fluxo pistonado ideal.

Foi aplicado o método de Runge-Kutta de quarta ordem e passo simples nas equações da fase líquida é o método da colocação ortogonal e diferenças finitas na equação da fase sólida.

5.3.1 Fase líquida

A equação da fase líquida foi integrada aplicando o método Runge-Kutta como apresentado na sessão 5.1 apenas modificando a função para a forma.

$$f(z, S_A) = \frac{dS_A}{dz} = \frac{k_c a (S_A - S_{Ap}^s)}{U} \quad (5.9)$$

5.3.2 Fase sólida

Na discretização da equação da fase sólida pelo método da colocação ortogonal tem-se a necessidade de adimensionalizar a equação e suas condições de contorno, pois, o método é aplicável ao intervalo [0,1]. A forma adimensionalizada também foi utilizada quando aplicado o método das diferenças finitas.

Fazendo

$$\varphi = \frac{S_{Ap}}{S_A} \quad \Rightarrow \quad S_{Ap} = \varphi S_A \quad (5.10)$$

$$\xi = \frac{r}{R} \quad \Rightarrow \quad r = \xi R \quad (5.11)$$

Adimensionalizando as equações (4.29), (4.30) e (4.31), obteve-se as equações adimensionalizadas referentes a fase sólida a seguir

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\varphi}{d\xi} \right) - \frac{X_p k_1 R^2}{D_e} \varphi = 0 \quad (5.12)$$

$$\left. \frac{d\varphi}{d\xi} \right|_s = \frac{k_c R}{D_e} (1 - \varphi^s) \quad \Rightarrow \quad \xi = 1 \quad (5.13)$$

$$\left. \frac{d\varphi}{d\xi} \right|_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad \xi = 0 \quad (5.14)$$

e por definição

$$\nabla^2 \varphi = \frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\varphi}{d\xi} \right) \quad (5.15)$$

$$\phi_1^2 = \frac{X_p k_1 R^2}{D_e} \quad (5.16)$$

$$Bi = \frac{k_c R}{D_e} \quad (5.17)$$

finalmente

$$\nabla^2 \varphi - \phi_1^2 \varphi = 0 \quad (5.18)$$

$$\left. \frac{d\varphi}{d\xi} \right|^s = Bi(1 - \varphi^s) \quad (5.19)$$

5.3.2.1 Aplicação do método da colocação ortogonal.

A difusão de massa em pellets catalíticos são sistemas físicos que tem uma propriedade simétrica natural. Portanto é utilizado o método da colocação ortogonal em sistemas simétricos, onde a metodologia foi apresentada na seção 3.2.4. As derivadas em qualquer ponto são expressas em termos dos valores das funções nos pontos de colocação e o problema foi reduzido em um conjunto de equações matriciais, onde:

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \mathbf{A}\varphi \quad (5.20)$$

$$\nabla^2 \varphi = \frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\varphi}{d\xi} \right) = \mathbf{B}\varphi \quad (5.21)$$

As matrizes de colocação **A** e **B** foram determinadas utilizando as equações (3.60), (3.61) e (3.62) onde os valores da variável independente são as raízes do polinômio ortogonal de Jacobi de grau N calculado pela formula de Rodrigues, com $\alpha = 0$ e $a = 3$.

Para N pontos internos de colocação obteve-se o sistema de equações discretizadas.

$$\sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} \varphi_i - \phi_1^2 \varphi_j = 0 \quad j = 1 \dots N \quad (5.22)$$

$$\sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} \varphi_i = Bi(1 - \varphi_{N+1}) \quad j = N+1 \quad (5.23)$$

A escolha do número de pontos de colocação foi feita atribuindo valores a N . Quando não mais variou a solução em relação a solução anterior o N correspondente foi considerado o número de pontos internos de colocação aplicado na resolução.

O método da colocação ortogonal gerou um sistema de equações lineares que foi resolvido através da inversão das matrizes.

Através do método de Runge-Kutta de quarta ordem e passo simples foi calculada a concentração de substrato no seio do fluido (S_A). O método necessita das informações do ponto anterior para calcular o ponto atual. No ponto inicial do reator a concentração S_0 é igual a concentração afluyente.

Desta forma tem-se a concentração S_A no inicio do reator, que foi utilizada para calcular a concentração de substrato na superfície da partícula no início ao utilizar o método da colocação ortogonal.

5.3.2.2 Aplicação do método das diferenças finitas.

Para aplicação do método das diferenças finitas foi necessário derivar o primeiro termo da equação, referente ao Laplaciano em geometria esférica, para obtenção da derivada primeira e segunda de modo que fossem aproximadas por diferenças finitas. A equação utilizada foi a equação adimensional como mostrado a seguir

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\varphi}{d\xi} \right) - \phi_1^2 \varphi = 0 \tag{5.24}$$

Derivando a equação obteve-se

$$\frac{d^2 \varphi}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{d\varphi}{d\xi} - \phi_1^2 \varphi = 0 \tag{5.25}$$

Aproximando a equação por diferenças finitas

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{\varphi_{i+1} - \varphi_i}{\Delta\xi} + O(h) = \frac{\varphi_{i+1} - \varphi_{i-1}}{2\Delta\xi} + O(h) \tag{5.26}$$

e

$$\frac{d^2 \varphi}{d\xi^2} = \frac{\varphi_{i+1} - 2\varphi_i + \varphi_{i-1}}{(\Delta\xi)^2} + O(h^2) \tag{5.27}$$

onde

$$\Delta\xi = \xi_{i+1} - \xi_i \tag{5.28}$$

Substituindo as aproximações na equação da partícula

$$\frac{\varphi_{i+1} - 2\varphi_i + \varphi_{i-1}}{(\Delta\xi)^2} + \frac{2}{\xi_i} \frac{\varphi_{i+1} - \varphi_i}{\Delta\xi} - \phi_1^2 \varphi_i = 0 \tag{5.29}$$

Multiplicando por $2(\Delta\xi)^2$ e agrupando os termos em i obteve-se

$$\varphi_{i-1} \left(2 - \frac{2\Delta\xi}{\xi_i} \right) + \varphi_i \left(-4 - 2(\Delta\xi)^2 \phi_1^2 \right) + \varphi_{i+1} \left(2 + \frac{2\Delta\xi}{\xi_i} \right) = 0 \quad (5.30)$$

e fazendo

$$c_1 = \left(2 - \frac{2\Delta\xi}{\xi_i} \right) \quad (5.31)$$

$$c_2 = \left(-4 - 2(\Delta\xi)^2 \phi_1^2 \right) \quad (5.32)$$

$$c_3 = \left(2 + \frac{2\Delta\xi}{\xi_i} \right) \quad (5.33)$$

podemos escrever a equação da seguinte maneira

$$\varphi_{i-1}c_1 + \varphi_i c_2 + \varphi_{i+1}c_3 = 0 \quad (5.34)$$

As condições de contorno também foram aproximadas por diferenças finitas como apresentado a seguir.

A condição em $\xi = 0$ é a referente ao ponto $i = 1$ e é dada por

$$\frac{\varphi_2 - \varphi_{-2}}{\Delta\xi} = 0 \quad \Rightarrow \quad i = 1 \quad (5.35)$$

e portanto neste ponto

$$\varphi_2 = \varphi_{-2} \quad (5.36)$$

Substituindo esta condição na equação da partícula no ponto $i = 1$ tem-se

$$\varphi_1 c_2 + \varphi_2 (c_1 + c_3) = 0 \quad \Rightarrow \quad i = 1 \quad (5.37)$$

A condição em $\xi = 1$ é a referente ao ponto $i = n$ e é dada por

$$\frac{1}{Bi} \left(\frac{\varphi_{n+1} - \varphi_{n-1}}{2\Delta\xi} \right) + \varphi_n = 1 \quad \Rightarrow \quad i = n \quad (5.38)$$

e portanto

$$\varphi_{n+1} = 2\Delta\xi Bi(1 - \varphi_n) + \varphi_{n-1} \quad \Rightarrow \quad i = n \quad (5.39)$$

Substituindo esta condição na equação da partícula no ponto $i = n$ tem-se

$$(c_1 + c_3)\varphi_{n-1} + (c_2 - c_3 2\Delta\xi Bi)\varphi_n = -c_3 2\Delta\xi Bi \quad \Rightarrow \quad i = n \quad (5.40)$$

Finalmente obteve-se o sistema de equações lineares

$$\varphi_1 c_2 + \varphi_2 (c_1 + c_3) = 0 \quad \Rightarrow \quad i = 1$$

$$\varphi_{i-1} \left(2 - \frac{2\Delta\xi}{\xi_i} \right) + \varphi_i \left(-4 - 2(\Delta\xi)^2 \phi_1^2 \right) + \varphi_{i+1} \left(2 + \frac{2\Delta\xi}{\xi_i} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad i = 2 \dots n-1$$

$$(c_1 + c_3)\varphi_{n-1} + (c_2 - c_3 2\Delta\xi Bi)\varphi_n = -c_3 2\Delta\xi Bi \quad \Rightarrow \quad i = n \quad (5.41)$$

Foi gerado um sistema $n \times n$ resolvido pelo método da inversão das matrizes. A dimensão n foi escolhida aquela onde a solução a partir deste valor fosse constante.

5.4 Metodologia de resolução das equações para o modelo heterogêneo considerando a dispersão na direção axial.

Como visto anteriormente a equação da fase sólida do modelo heterogêneo considerando a dispersão é a mesma para o modelo sem dispersão axial, já que a dispersão é um fenômeno que ocorre na parte fluida do reator. As equações da fase sólida foram discretizadas pelo método da colocação ortogonal para sistemas simétricos de simetria esférica e utilizando o mesmo número de pontos internos de colocação utilizado na resolução do modelo sem dispersão.

Na resolução da fase sólida necessita-se do valor da concentração no seio do fluido (S_A), pois a adimensionalização da fase sólida foi feita em relação a esta

variável. Esta adimensionalização foi necessária devido ao método da colocação ortogonal ser aplicado a um intervalo entre 0 e 1.

A resolução da fase sólida forneceu o valor da concentração na superfície do pellet. Este valor é adimensional, mas multiplicando-o por S_A ter-se-á o valor real da concentração.

A equação da fase líquida foi resolvida pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem e passo simples usando um chute da concentração (S_A) no ponto $z = L$. Foi necessária a integração a partir do ponto final para o ponto inicial do reator, afim de que ocorresse a convergência da solução. No último ponto de integração ($z = 0$) foi verificada a condição de contorno. Se a condição de contorno foi atingida encerrou-se a simulação e os resultado impressos, senão escolheu-se um novo valor de S_A até obter o valor desejado da condição de contorno dentro de uma tolerância igual a 0,01.

A condição verificada no ponto inicial do reator após a ultima integração foi

$$\left| U(S_A - S_{in}) - D_{ax} \frac{dS_A}{dz} \right| = \pm 0,01 \quad (5.42)$$

5.5 Obtenção da função da variação do parâmetro cinético ao longo do comprimento do reator e verificação desta variação na melhoria do modelo.

Após investigar o sistema resolvendo os modelos utilizando o parâmetro cinético intrínseco constante, foi avaliado a variação deste parâmetro ao longo do reator.

Uma equação foi ajustada aos valores experimentais do parâmetro ao longo do reator fornecendo uma função matemática da variação do parâmetro cinético em função do comprimento do reator.

Os valores experimentais foram retirados de VIEIRA *et. al.* (1997) que estudaram uma técnica de obtenção deste parâmetro, medindo-o em cinco pontos do reator. Os autores verificaram que este parâmetro não é constante e que diminui ao longo do sistema.

Após ajustar uma curva aos valores experimentais e obter a equação que descreve a variação do parâmetro em função do comprimento do reator, o modelo matemático pseudo-homogêneo com fluxo pistonado foi resolvido simultaneamente com esta equação para investigar a influência da variação do parâmetro no sistema estudado.

5.6 Condições utilizadas na resolução dos modelos.

Os modelos foram avaliados em dois RAHLFs em escalas diferentes, tratando diferentes substratos.

Primeiramente foram utilizados os dados do RAHLF em escala piloto tratando esgoto sanitário doméstico e posteriormente o RAHLF em escala de bancada tratando substrato à base de glicose na resolução das equações do modelo.

As difusividades efetivas (D_e) foram consideradas aproximadamente iguais as difusividades moleculares da matéria orgânica no meio, visto que a partícula é macro-porosa e desprezou-se o efeito das características da partícula na difusividade interna.

O coeficiente de transferência de massa (k_c) para o sistema em escala piloto foi estimado através da correlação apresentada em GEANKOPLIS (1974), para transferência de massa de soluções líquidas em reatores tubulares de leito empacotado, apresentado a seguir.

$$\varepsilon J_d = 1,09 Re^{\frac{2}{3}} \quad (5.43)$$

onde,

$$J_d = \frac{Sh}{Sc^{\frac{1}{3}} Re} \quad (5.44)$$

$$Re = \frac{d_p U \rho_L}{\mu_L} \quad (5.45)$$

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_L} \quad (5.46)$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \quad (5.47)$$

Nesta equação J_d é o fator de Colburn, Re é o número de Reynolds da partícula, Sh é o número de Sherwood e Sc o número de Schmidt.

Esta correlação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa é válida para a porosidade (ϵ) com valor entre 0,35 e 0,75, número de Reynolds entre 0,0016 e 55 e número de Schmidt entre 165 e 70600.

No sistema em escala de bancada o valor do coeficiente de transferência de massa foi retirado do trabalho de ZAIAT *et al.* (2000a)

Os valores da densidade (ρ_L), viscosidade (μ_L), velocidade superficial do fluido (U) e as dimensões do reator em escala piloto e do recheio foram retirados do trabalho de ZAIAT *et al.* (2000b). Para o reator em escala de bancada os dados foram retirados de ZAIAT *et al.* (2000a)

O raio equivalente da partícula foi calculado sendo o raio da partícula esférica de igual volume que a partícula cúbica real. As dimensões das partículas fornecem uma porosidade de leito igual a 0,4. Esta porosidade refere-se ao volume ocupado pelo fluido no leito, não considerando o volume de fluido contido na espuma.

A Tabela 5.1 apresenta os valores dos dados utilizados na resolução dos modelos.

Tabela 5.1: Dados utilizados na resolução dos modelos do RAHLF

Dados	Símbolo	Valor p/ reator em escala Piloto	Valor p/ reator em escala de bancada	Unidade
Diâmetro do reator	d_t	14,5	5	cm
Comprimento do reator	L	14,4	1	m
Raio equivalente da partícula	R_p	0,62	0,31	cm
Porosidade do leito	ε	0,4	0,4	adimensional
Densidade do fluido	ρ_L	1,19	...	g mL ⁻¹
Viscosidade do fluido	μ_L	0,0089	...	P
Difusividade molecular da matéria orgânica	D_L	4,97 x 10 ⁻³	2,7 x 10 ⁻²	cm ² h ⁻¹
Constante cinética intrínseca	k_I	7,51 x 10 ⁻⁵	7,10 x 10 ⁻⁵	L mgSSV ⁻¹ h ⁻¹
Concentração de biomassa na partícula	X_r	13800	13800	mgSSV L ⁻¹
Velocidade superficial do fluido no leito	U	0,04	0,0014	cm s ⁻¹
Concentração afluente	S_{in}	341	2090	mgDQO L ⁻¹
Coeficiente de transferência de massa.	k_c	estimado pela correlação retirada Geankoplis (1974)	3,40 x 10 ⁻²	cm h ⁻¹

Fonte: ZAIAT *et al.* (2000a) para reator em escala de bancada e ZAIAT *et al.* (2000b) para reator em escala piloto.

A temperatura considerada na obtenção dos dados é igual a 25°C.

O parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem (k_I) fornecido por ZAIAT *et al.* (2000a,b) é em relação à concentração de biomassa no reator e tem

como unidades o volume de reator por unidade de massa de catalisador (biomassa) por unidade de tempo, ($V_r.m_{cat}^{-1}.h^{-1}$). Portanto, foi necessário multiplicar este parâmetro por $(1-\varepsilon)$ para obter o parâmetro em relação a concentração de biomassa na partícula, o qual é utilizado no modelo.

Os dados experimentais de concentração ao longo dos reatores são apresentados na tabela 5.2

Tabela 5.2: Dados experimentais de concentração ao longo dos reatores

Extensão Escala Piloto (L/D) Escala de bancada (cm)	Concentração no reator em escala Piloto mgDQOI⁻¹	Concentração no reator em escala de bancada mgDQOI⁻¹
0	341	2090
20	147	582
40	110	206
60	91	108
80	79	55
100	71	41

Na Tabela 5.2 o valor da extensão do reator em escala piloto é adimensional e o valor para o reator em escala de bancada está em centímetros.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados das simulações realizadas no decorrer do trabalho.

O valor do coeficiente de dispersão axial (D_{ax}) foi ajustado apenas para o modelo pseudo-homogêneo do reator, pois, este modelo para ser resolvido apresenta um menor tempo. Para a estimativa do coeficiente de dispersão foi utilizado o comando "fminbnd" do software MATLAB® 6 RELEASE 12.

O número de pontos internos de colocação (N) utilizados no método da colocação ortogonal foi igual a 6, e o número de subdomínios utilizados no método das diferenças finitas (n) foi igual a 50. O passo utilizado no método de Runge-Kutta na integração numérica da equação da fase líquida foi de 0,025. O método da colocação ortogonal e das diferenças finitas foram aplicados na resolução do modelo heterogêneo sem dispersão axial com os dados do reator em escala piloto. Foi verificado o menor esforço computacional do método da colocação ortogonal, o qual foi posteriormente utilizado na resolução do modelo heterogêneo com dispersão axial para o reator em escala piloto e na resolução do modelo heterogêneo sem dispersão para o reator em escala de bancada.

A resolução utilizando os dados do reator em escala bancada não foi realizada para o modelo heterogêneo com dispersão axial. Esta resolução não foi feita pelo fato de que o ajuste do modelo pseudo-homogêneo aos dados deste reator resultou em um número de Peclet muito alto. Portanto, o ajuste forneceu um perfil igual ao modelo pseudo-homogêneo sem dispersão.

6.1 Modelo pseudo-homogêneo sem dispersão axial.

O modelo pseudo-homogêneo sem dispersão axial foi resolvido para os reatores em escala de bancada e escala piloto.

a) RAHLF escala de bancada.

A Figura 6.1 fornece o perfil de concentração de matéria orgânica ao longo do comprimento do reator.

A concentração no final do reator fornecida pelo modelo foi de 129 mgDQO.l⁻¹, superior ao valor experimental de 41 mgDQO.l⁻¹.

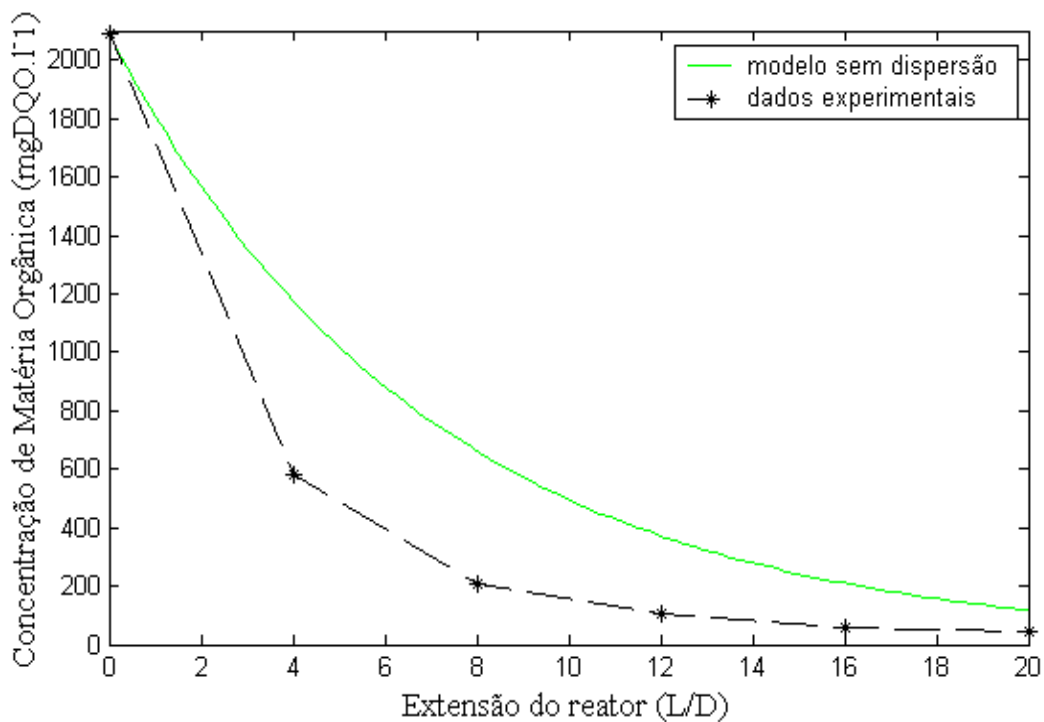


Figura 6.1: Perfil de concentração de matéria orgânica ao longo do RAHLF em escala piloto para o modelo pseudo-homogêneo e dados experimentais.

A diferença entre os dados experimentais deve-se as simplificações e considerações na modelagem, a erros decorrentes do método de resolução e erros na estimativa dos parâmetros do sistema.

Também de acordo com os estudos de VIEIRA (1996a) o parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem varia ao longo do reator. Ele é maior no início diminuindo em direção ao ponto final do reator. O autor descreve que esta variação no parâmetro cinético é consequência da variação morfológica do lodo no reator apesar da concentração de biomassa ser praticamente constante.

b) RAHLF escala de piloto

Uma concentração na saída do reator de 74 mgDQO.l^{-1} foi a previsão do modelo pseudo-homogêneo sem dispersão aplicado ao reator em escala piloto. A concentração experimental de 71 mgDQO.l^{-1} é próxima a concentração fornecida pelo modelo, mas as concentrações nos pontos anteriores distanciaram-se muito.

A Figura 6.2 fornece o perfil de concentração de matéria orgânica ao longo do RAHLF em escala piloto fornecido pelo modelo pseudo-homogêneo sem dispersão axial em comparação com os dados experimentais.

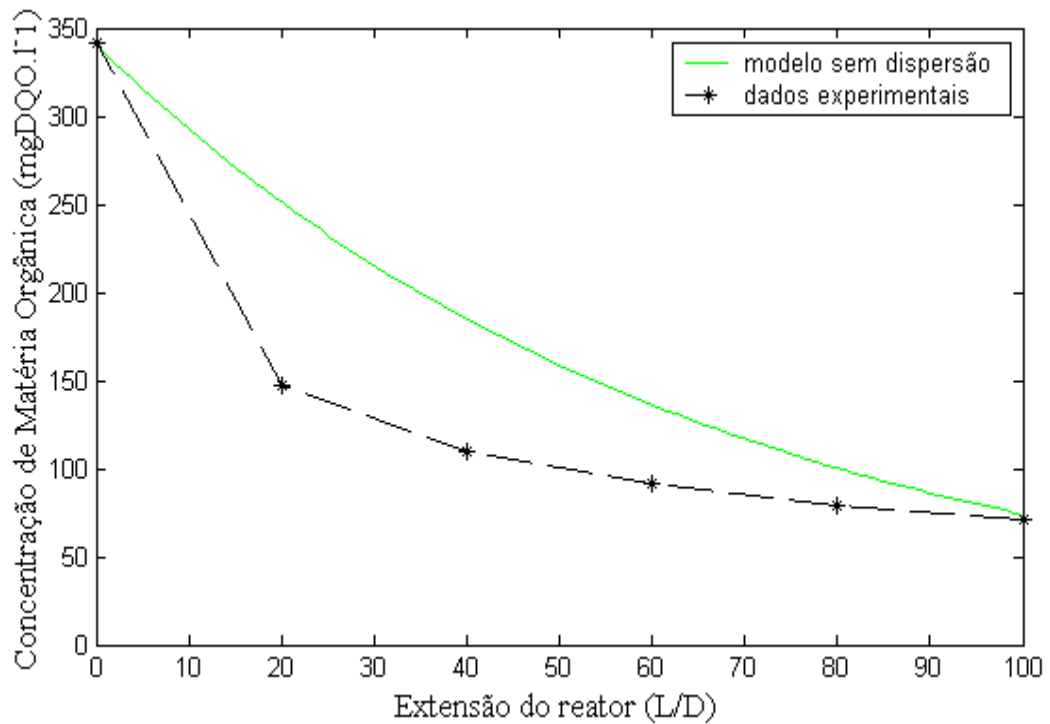


Figura 6.2: Perfil de concentração de matéria orgânica ao longo do RAHLF em escala piloto.

Este modelo foi anteriormente apresentado por ZAIAT *et al.* (2000b) considerando na resolução deste modelo o parâmetro cinético constante ao longo do reator.

Os valores obtidos por ZAIAT *et al.* (2000b) e os obtidos neste trabalho são apresentados na Tabela 6.1 a seguir:

Tabela 6.1: Valores de concentração ao longo do RAHLF prevista pelo modelo pseudo-homogêneo sem dispersão nos trabalhos de ZAIAT *et al.* (2000b) e neste trabalho.

Extensão do RAHLF (L/D)	Experimental (mgDQO.l ⁻¹)	Teórico - ZAIAT <i>et al.</i> (2000b) (mgDQO.l ⁻¹)	Neste trabalho (mgDQO.l ⁻¹)
0	341	341	341
20	147	222	251
40	110	143	185
60	91	95	136
80	79	61	100
100	71	41	74

Observa-se que os valores teóricos de concentração ao longo do reator previstos neste trabalho e os obtidos por ZAIAT *et al.* (2000b) não foram os mesmo. Neste trabalho o parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem (k_1) utilizado é dado como volume da partícula por massa de catalisador na partícula por tempo ($V_p.m_{cat}^{-1}.h^{-1}$.) enquanto ZAIAT *et al.*(2000b) utilizaram o parâmetro cinético como volume de reator por massa de catalisador no reator por tempo ($V_r.m_{cat}^{-1}.h^{-1}$).

6.2 Modelo pseudo-homogêneo com dispersão axial.

O modelo foi resolvido utilizando os dados dos RAHLFs em escala de bancada e escala piloto, fazendo a estimativa do coeficiente de dispersão axial ajustando o modelo aos dados experimentais de concentração em pontos de amostragem ao longo do reator. Os resultados são apresentados a seguir.

a) RAHLF escala de bancada

A Figura 6.3 fornece o perfil de concentração de matéria orgânica ao longo do reator em escala de bancada após o ajuste aos dados experimentais.

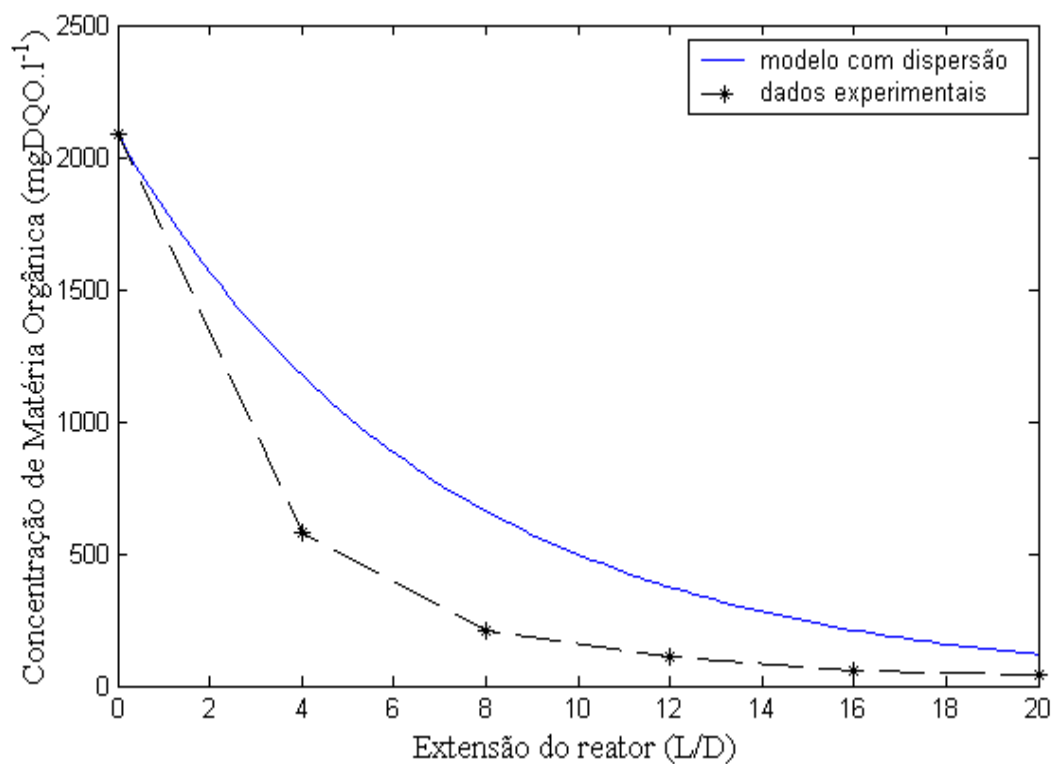


Figura 6.3: Modelo pseudo-homogêneo ajustado aos dados experimentais do RAHLF em escala de bancada.

Verificou-se que este perfil foi idêntico ao perfil do modelo sem dispersão axial, indicando que o melhor ajuste do modelo seria um modelo com escoamento pistonado ideal, isto é, o número de Peclet ajustado foi muito alto onde o coeficiente de dispersão axial tendeu a zero ($D_{ax} \Rightarrow 0$).

Mesmo assim não pode-se afirmar que o escoamento seja considerado pistonado ideal, pois para isso deve-se comparar com dados de DTR experimental usando um traçador adequado para poder fazer uma melhor análise do escoamento no reator em questão.

b) RAHLF escala de piloto

O ajuste do modelo aos dados do reator em escala piloto forneceram uma estimativa para coeficiente de dispersão axial (D_{ax}) igual a $1,65 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O número de Peclet foi igual a 3,4. Analisando o Peclet o modelo matemático sugere que o reator tenha um escoamento de grande dispersão.

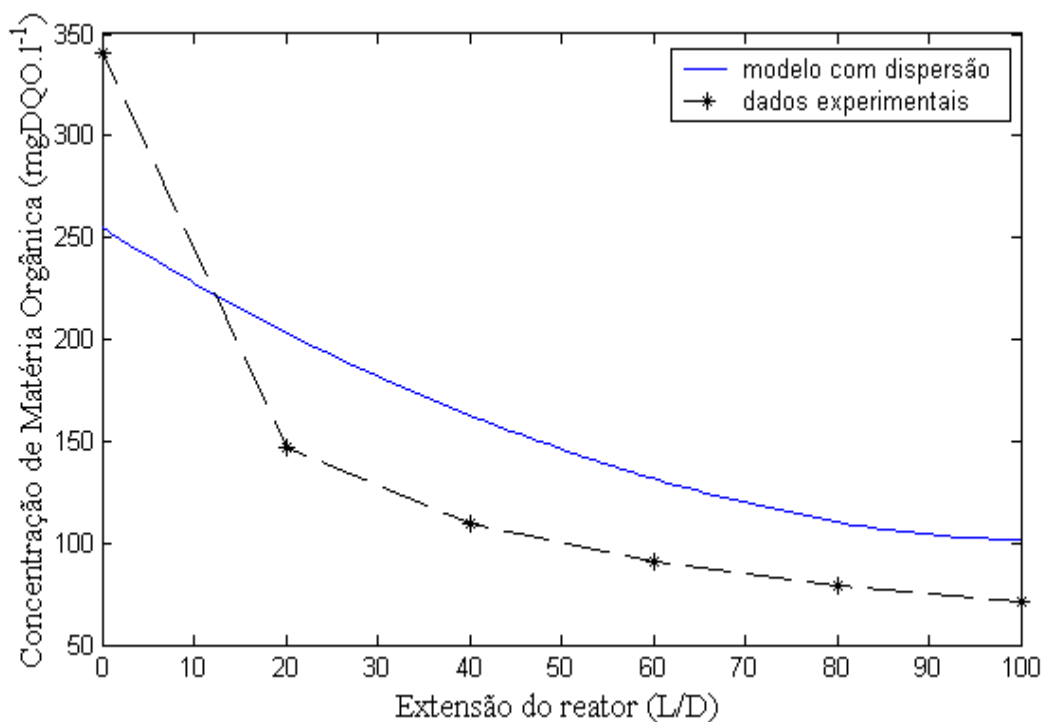


Figura 6.4: Perfil de concentração de matéria orgânica ao longo do RAHLF em escala piloto.

A concentração de matéria orgânica na saída do reator foi de 102 mgDQO.l⁻¹ valor este maior que o fornecido pelo modelo sem dispersão, entretanto os valores referentes aos pontos internos do reator foram mais próximos.

Verifica-se que os resultados obtidos pelo modelo não se sobrepõem aos dados experimentais. O desvio observado entre os dados obtidos pelo modelo e os valores experimentais deve-se as considerações adotadas na modelagem.

O modelo considera um sistema bifásico, enquanto na realidade o sistema é trifásico. Também o parâmetro cinético intrínseco de primeira ordem é considerado constante, sendo que, nos estudos de VIEIRA (1996) este parâmetro varia ao longo do reator.

Outros motivos que poderiam ter contribuído para este desvio são: a utilização de valores de difusividade molecular de carboidratos com peso molecular médio variando de 1000 até 10000 e não o valor da difusividade molecular da matéria orgânica no meio em questão; a consideração de uma porosidade média constante e que toda a matéria orgânica medida em concentração de DQO fosse convertida em metano e dióxido de carbono, não produzindo os compostos intermediários da digestão anaeróbia.

O modelo considera também uma partícula porosa onde ocorre um consumo de substrato em seu interior, mas não considera o volume de líquido retido no interior dos poros, que provavelmente não está estático, possuindo uma velocidade de líquido através dos poros da partícula, visto que a espuma de poliuretano é macro-porosa ocorrendo convecção nos poros. Esta suposição pode ser um dos principais motivos que contribuíram para o desvio observado.

O efeito da convecção forçada em reações heterogêneas com partículas catalíticas porosas foi estudada por NIR & PISMEN (1997).

6.3 Modelo heterogêneo sem dispersão axial.

Na resolução do modelo heterogêneo sem dispersão axial o método da colocação ortogonal aplicado na equação da partícula necessitou de menor esforço computacional que o método das diferenças finitas.

Os dois métodos foram aplicados na discretização da equação da fase sólida na resolução do modelo do RAHLF em escala piloto. Após verificar a melhor performance computacional do método da colocação ortogonal em relação ao método das diferenças finitas, este foi adotado na discretização da equação da fase sólida na resolução do modelo do RAHLF em escala de bancada.

A seguir são apresentados os perfis de concentração no interior da partícula e no meio fluido do reator.

a) RAHLF escala de bancada

A Figura 6.5 apresenta o perfil de concentração de matéria orgânica ao longo do reator no seio do fluido e na superfície da biopartícula em relação aos dados experimentais.

Verificou-se que a concentração de matéria orgânica na superfície da partícula foi de aproximadamente 29 por cento do valor da concentração no seio do fluido.

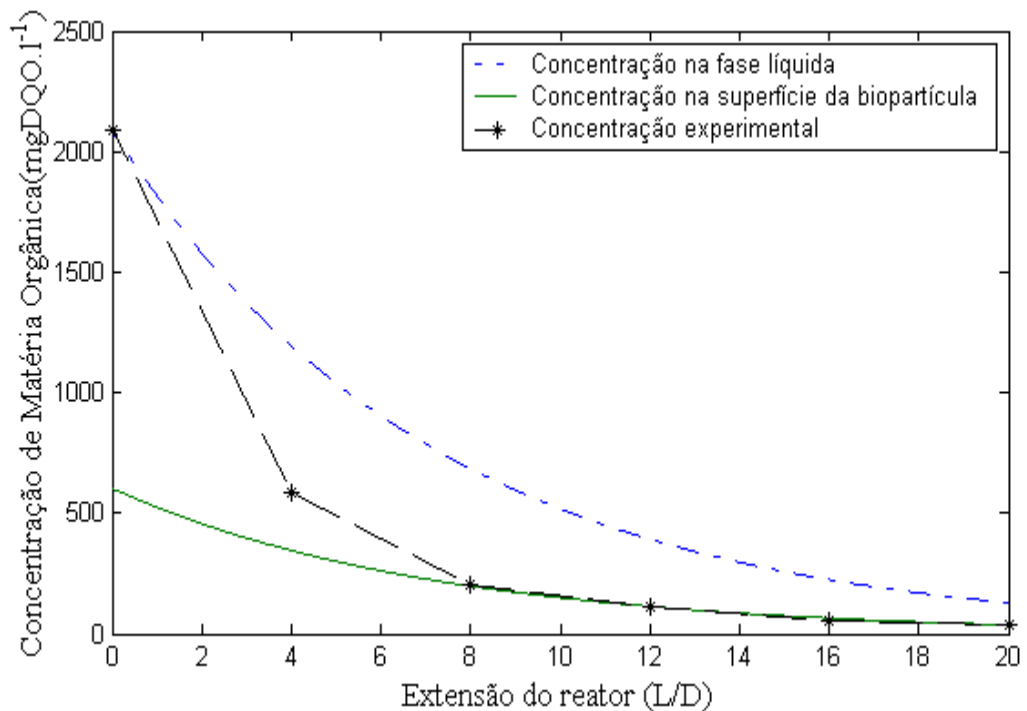


Figura 6.5: Perfis de concentração de matéria orgânica no seio do fluido e na superfície da partícula em relação aos dados experimentais.

Tanto o modelo heterogêneo quanto o modelo pseudo-homogêneo fornecem o mesmo resultado de concentração na fase líquida ao longo do reator, como esperado. O modelo pseudo-homogêneo descreve apenas a variação de concentração na fase líquida ao longo do reator, sendo necessário a utilização do fator de efetividade global. O modelo heterogêneo além de prever a concentração na fase líquida ao longo do reator descreve também a variação na superfície da partícula ao longo do reator e no interior da partícula, pois é um modelo constituído de equações adquiridas através do balanço de massa no reator e na partícula.

A Figura 6.6 ilustra a variação de concentração adimensionalizada na direção radial da partícula.

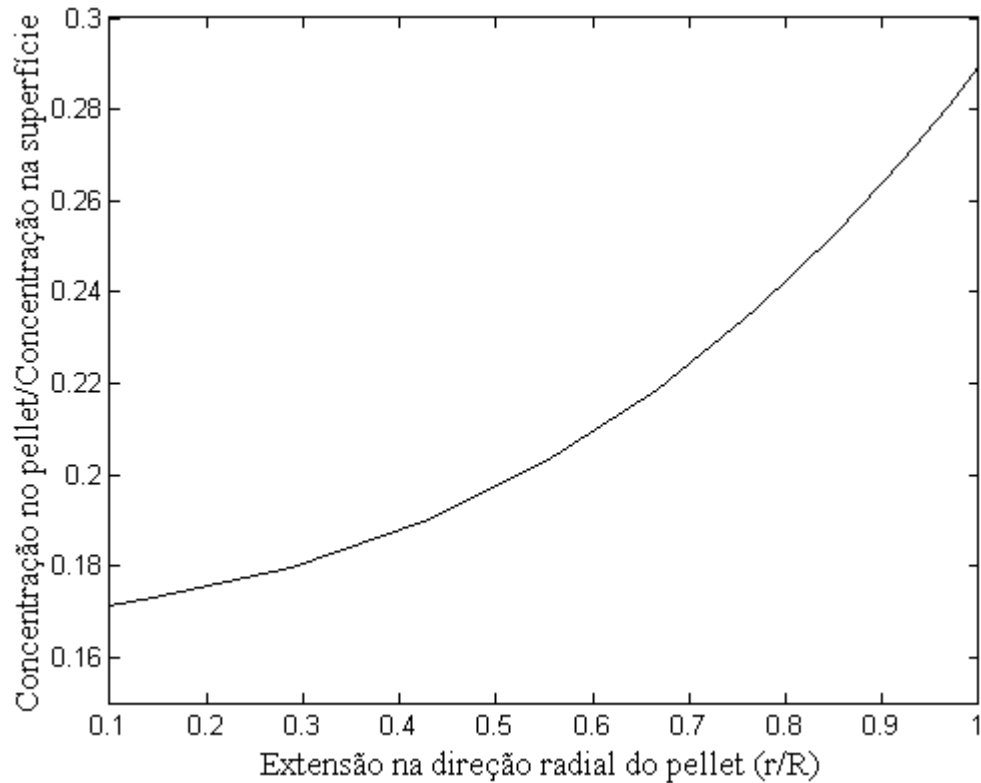


Figura 6.6: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula.

O resultado foi expresso em termos adimensionais, pois, desta forma o perfil de concentração no interior da partícula é o mesmo em qualquer posição do reator.

Pode-se observar que a taxa global de reação é principalmente afetada pelo transporte da massa da fase líquida, como citado no trabalho de ZAIAT *et al.* (2000a).

b.(1) RAHLF escala de piloto resolvido discretizando a equação da partícula pelo método da colocação ortogonal.

A Figura 6.7 apresenta os perfis de concentração de matéria orgânica ao longo da extensão do reator em escala piloto em relação aos dados experimentais.

A concentração na superfície da partícula foi aproximadamente 85 por cento do valor da concentração no seio do fluido.

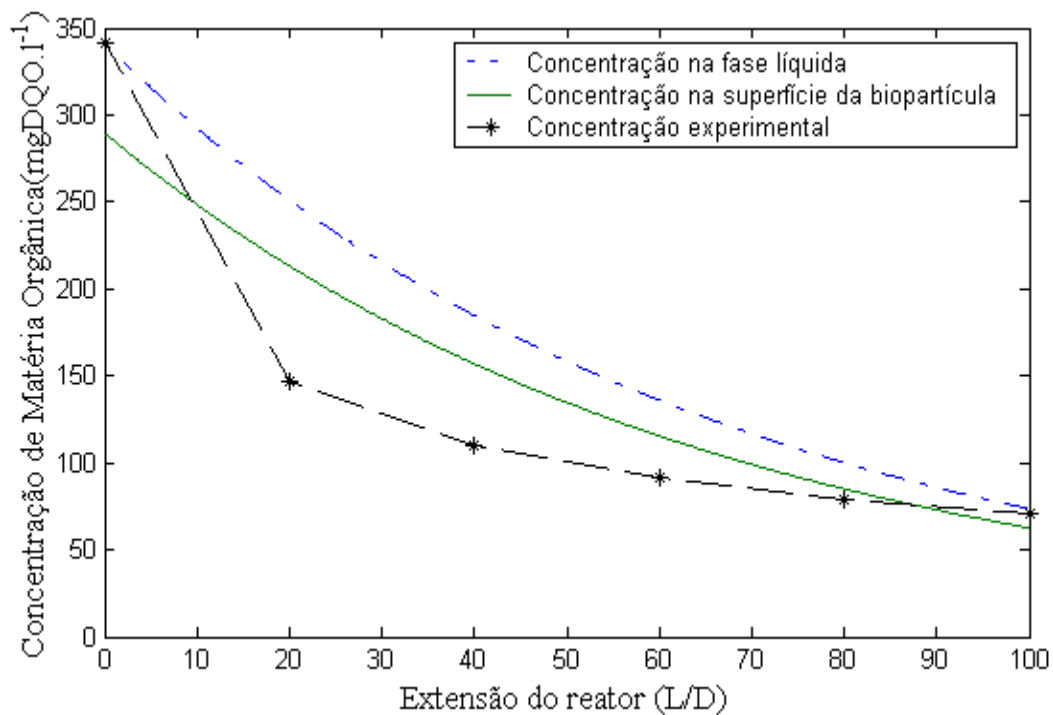


Figura 6.7: Perfis de concentração de matéria orgânica no seio do fluido e na superfície da partícula ao longo do RAHLF em escala piloto - Modelo resolvido com a equação da partícula discretizada pelo método da colocação ortogonal.

A Figura 6.8 apresenta o perfil adimensional de concentração no interior da partícula no RAHLF em escala piloto.

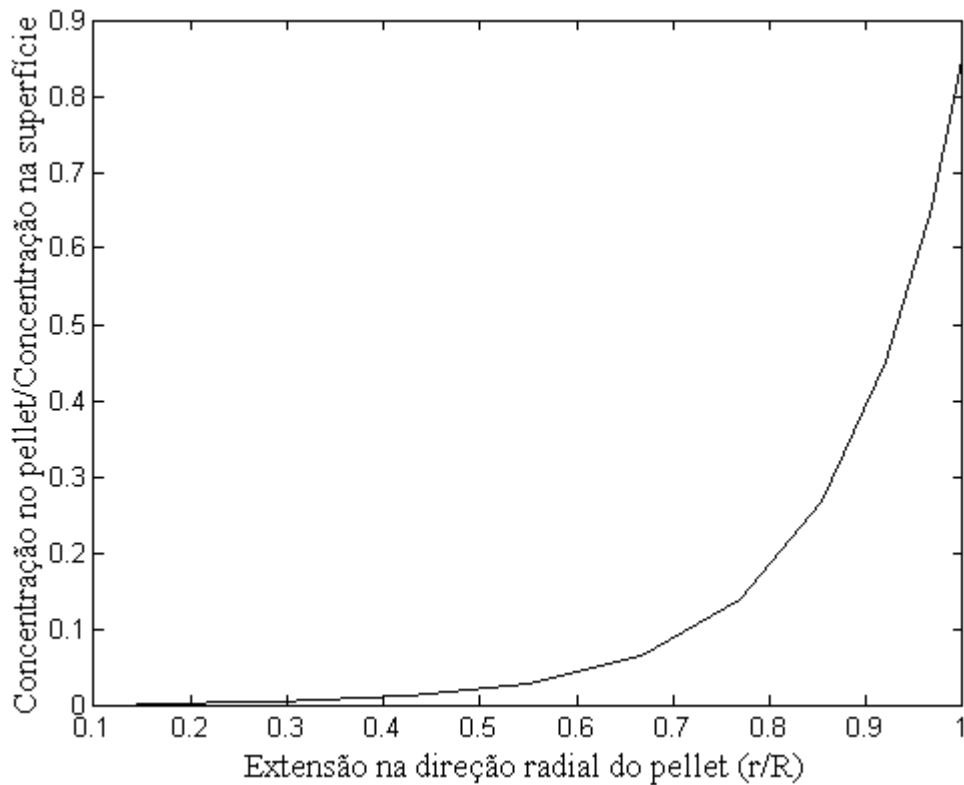


Figura 6.8: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula.

A concentração de matéria orgânica é praticamente zero a partir do valor 0,3 do raio adimensional. Isto sugere que as partículas de enchimento possuem um diâmetro maior que o necessário.

b.(2) RAHLF escala de piloto resolvido discretizando a equação da partícula pelo método das diferenças finitas.

Os resultados utilizando o método das diferenças finitas na discretização da equação da fase sólida foram aproximadamente iguais quando discretizado pelo método da colocação ortogonal. A diferença foi na primeira unidade após decimal.

Como os dados da concentração medidos como mgDQO.l^{-1} é um número inteiro, os dois métodos produziram o mesmo resultado na casa das unidades.

A Figura 6.9 fornece o perfil de concentração no seio do fluido e na superfície da partícula ao longo de um RAHLF em escala piloto onde a equação da fase sólida foi discretizada pelo método das diferenças finitas.

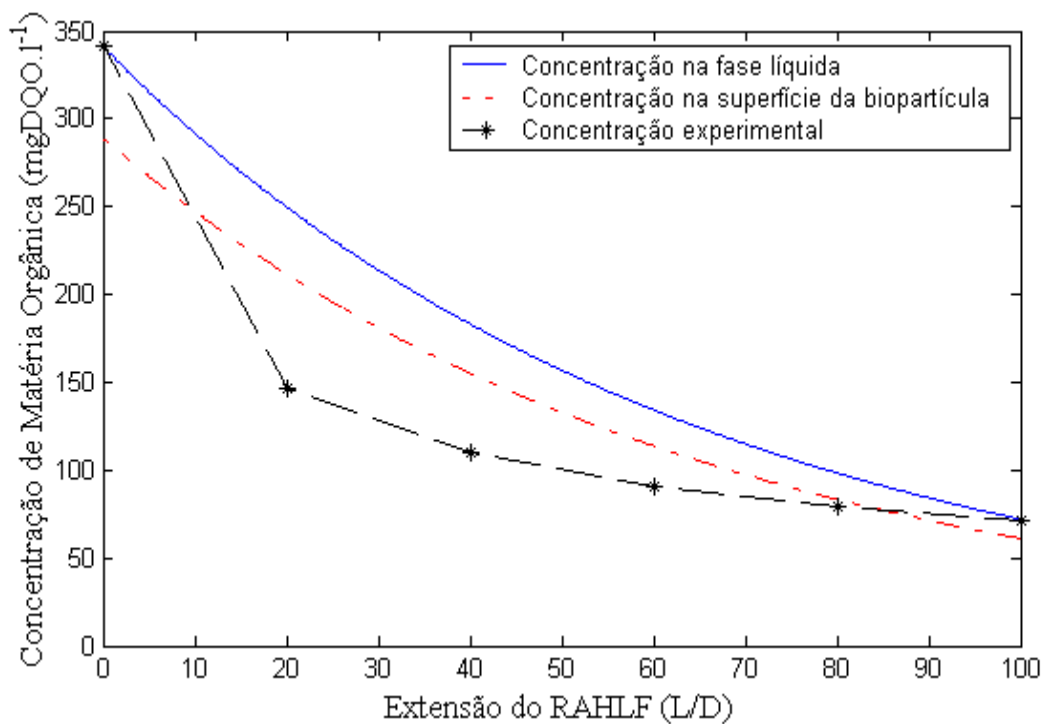


Figura 6.9: Perfis de concentração de matéria orgânica no seio do fluido e na superfície da partícula ao longo do RAHLF em escala piloto - Modelo resolvido com a equação da partícula discretizada pelo método da colocação ortogonal.

O perfil de concentração adimensional no interior da partícula fornecido pelo método das diferenças finitas é apresentado na Figura 6.10.

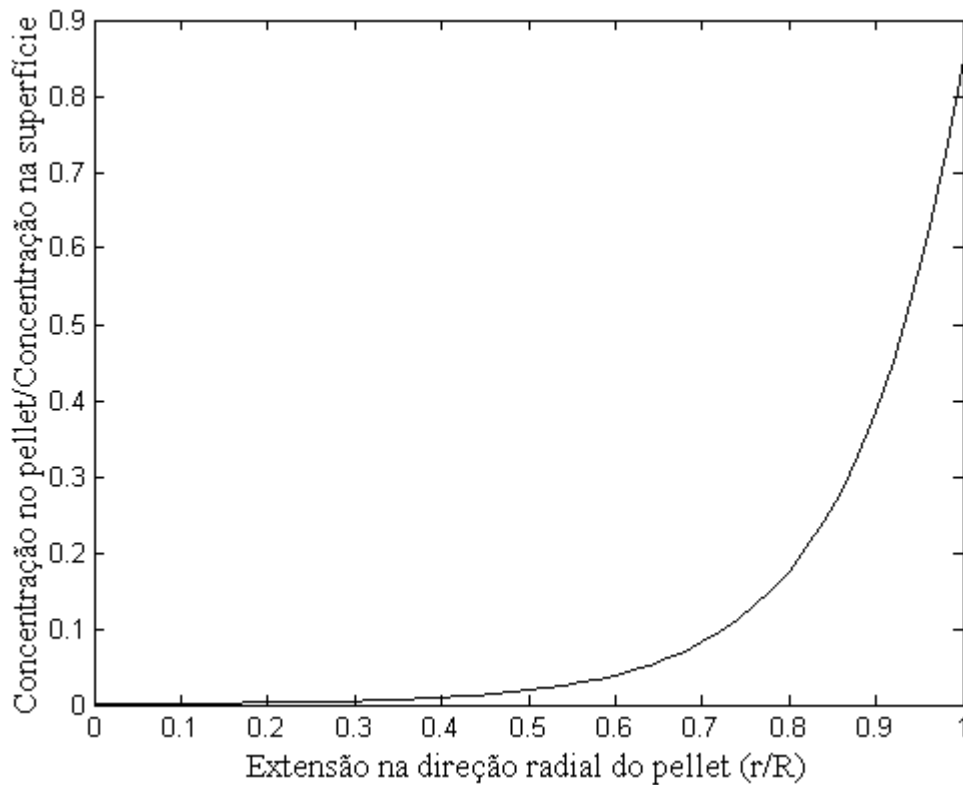


Figura 6.10: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula.

6.4 Modelo heterogêneo com dispersão axial.

Foi utilizando o coeficiente de dispersão axial (D_{ax}) igual a $1,65 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ estimado no ajuste do modelo homogêneo com dispersão axial.

A Figura 6.11 fornece os perfis de concentração ao longo do reator para o modelo heterogêneo com dispersão axial.

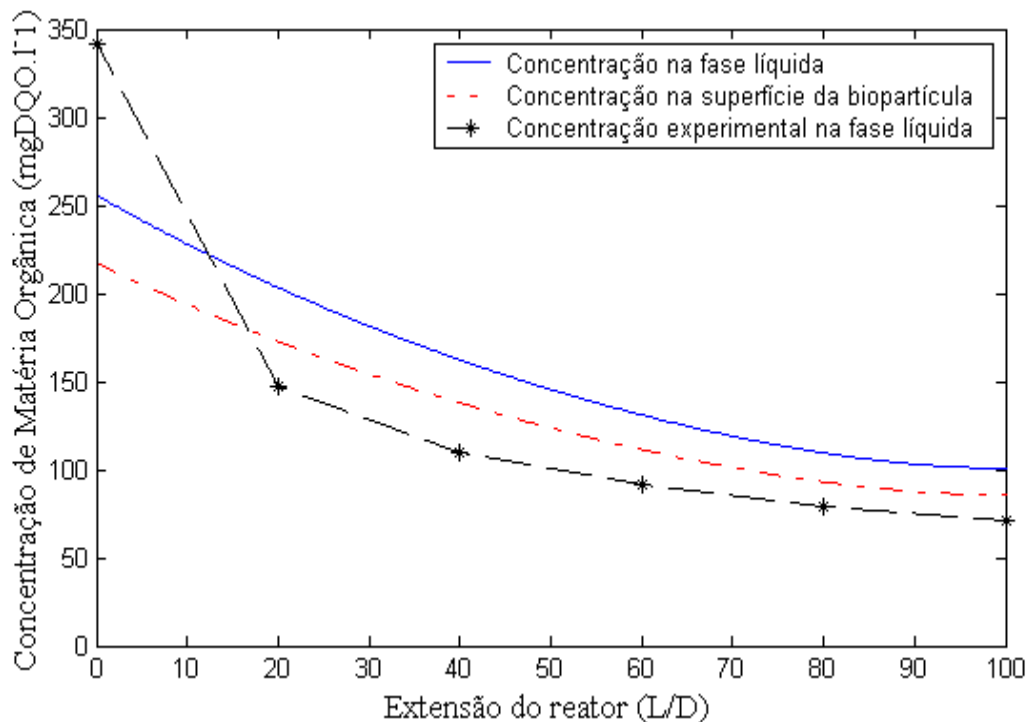


Figura 6.11: Perfis de concentração de matéria orgânica no seio do fluido e na superfície da biopartícula em relação aos dados experimentais ao longo de um RAHLF em escala piloto de acordo com o modelo heterogêneo com dispersão axial.

A concentração na superfície da partícula foi igual a aproximadamente 85 por cento do valor da concentração no seio do fluido.

Verifica-se que o valor de concentração do primeiro ponto (início do reator) não é o mesmo que o observado experimentalmente, pois este, corresponde a concentração na alimentação do reator. Este desvio deve-se a condição de contorno no início do reator para o modelo com dispersão axial, onde neste ponto não apenas ocorra a convecção, mas também iniciará uma dispersão no fluxo.

A Figura 6.12 fornece o perfil adimensional de concentração na direção radial da partícula.

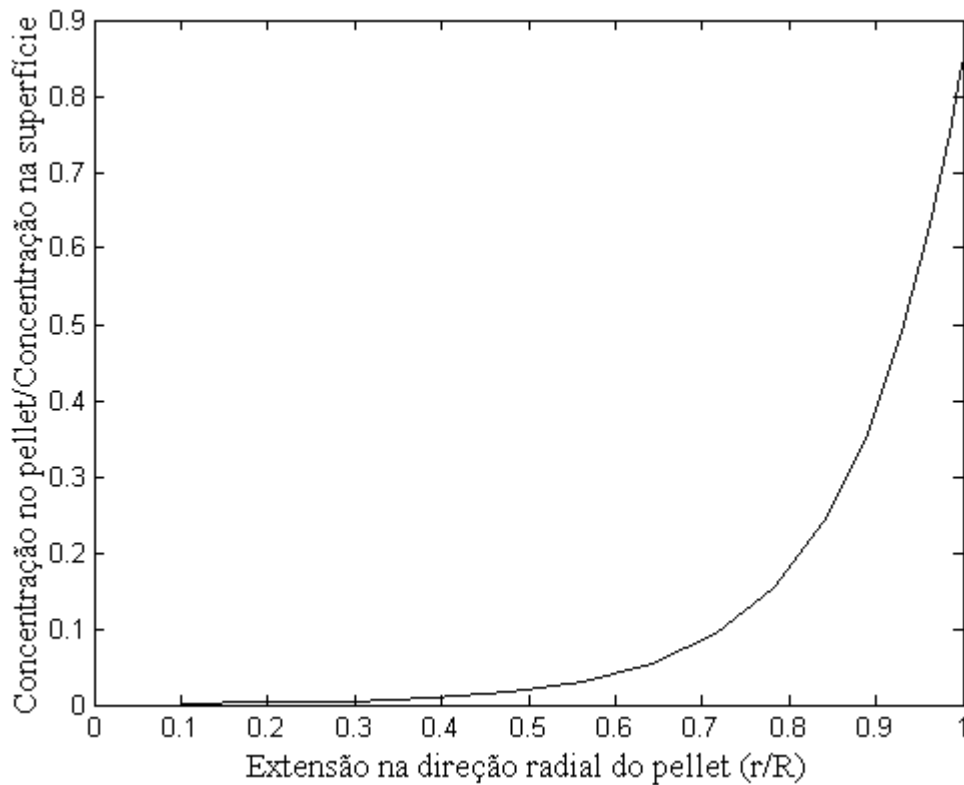


Figura 6.12: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula.

O perfil de concentração adimensional no interior da partícula foi igual ao obtido anteriormente para o modelo heterogêneo sem dispersão axial, o que já era esperado, pois a dispersão axial é um fenômeno que ocorre na fase líquida do reator e por isso o perfil adimensional é o mesmo.

6.5 Resultados da investigação da variação do parâmetro cinético intrínseco ao longo do reator.

Algumas funções matemáticas foram testadas na tentativa de um ajuste do parâmetro cinético aos dados experimentais. Os dois melhores ajustes foram observados quando utilizado uma função gaussiana e uma função parabólica.

A função parabólica tem a seguinte forma.

$$y = a.x^2 + b \quad (6.1)$$

Onde a e b são coeficientes da equação da parábola, os quais após o ajuste ficaram com os seguintes valores:

$$a = -1,29 \times 10^{-8}$$

$$b = 9,8 \times 10^{-5}$$

A equação da parábola que descreve a variação do parâmetro cinético ao longo do reator é dada a seguir.

$$k_1 = -1,29 \cdot 10^{-8} z^2 + 9,8 \cdot 10^{-5} \quad (6.2)$$

A Figura 6.13 apresenta a curva da parábola ajustada aos cinco pontos experimentais.

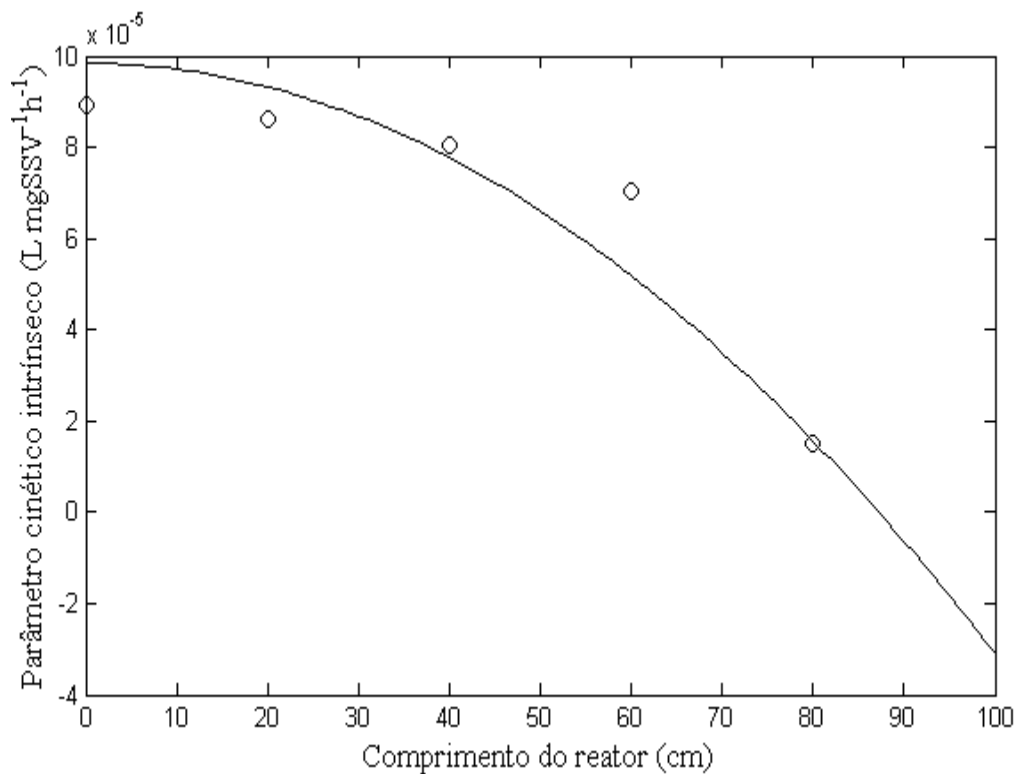


Figura 6.13: Variação do parâmetro cinético ao longo do reator: - função parabólica ajustada com todos os pontos; o dados experimentais.

Nota-se por este ajuste que por volta da posição 87 centímetros a função ajustada aos cinco pontos indica um parâmetro cinético negativo, isto é, ao invés do reator estar consumindo a matéria orgânica, ele estaria produzindo, o que não ocorre como já presenciado através de experimentos realizados em laboratório.

Verifica-se que no início do reator o parâmetro cinético tem uma leve queda, que por volta da metade do reator a tendência de queda é maior, e talvez o parâmetro cinético não varie mais a partir do quinto ponto. Mas para concluir isso necessitaria de valores no ponto final do reator.

Devido à incerteza da variação deste parâmetro a partir de 60 centímetros foi ajustada uma parábola apenas utilizando os quatro primeiros valores do parâmetro cinético, obtendo os seguintes valores dos coeficientes da equação da parábola:

$$a = -5,39 \times 10^{-9}$$

$$b = 8,8 \times 10^{-5}$$

A função parabólica ajustada que representa o parâmetro cinético em função do comprimento do reator é:

$$k_1 = -5,039 \cdot 10^{-9} z^2 + 8,8 \cdot 10^{-5} \quad (6.3)$$

A Figura 6.14 apresenta função parabólica da variação do parâmetro cinético em função do comprimento, ajustada com os primeiros quatro pontos experimentais.

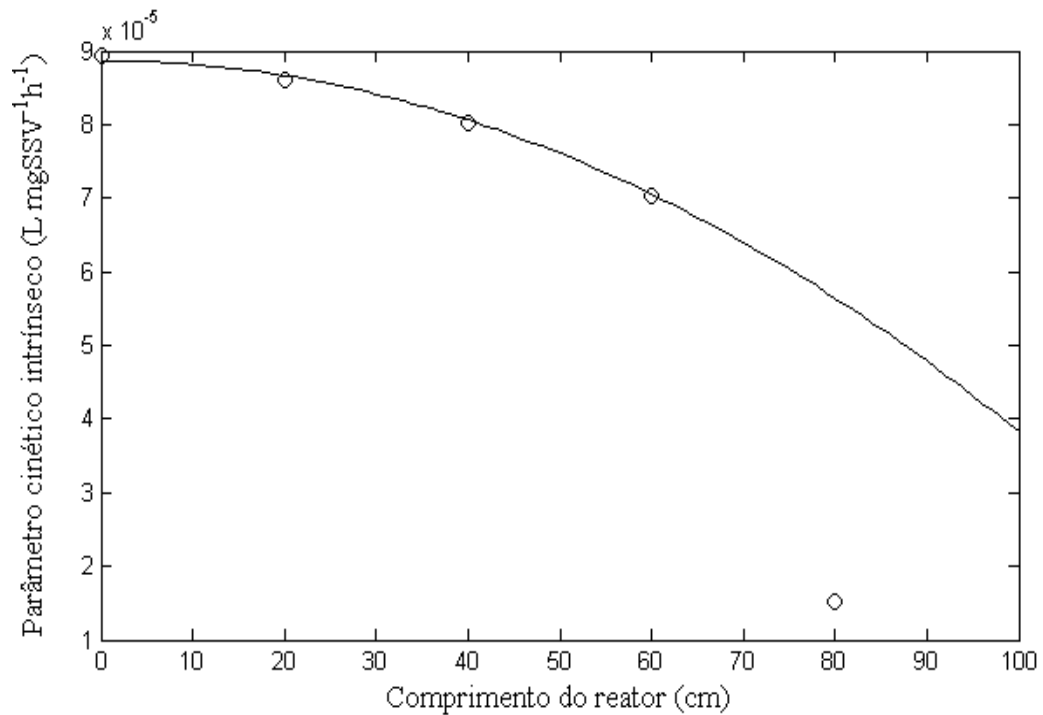


Figura 6.14: Variação do parâmetro cinético ao longo do reator: - função parabólica ajustada com os quatro primeiros pontos; o dados experimentais.

Ajustado com apenas os primeiros quatro pontos o parâmetro cinético representado pela equação ajustada terá valores positivos indicando consumo de matéria orgânica até o ponto final do reator.

Os valores fornecidos pela equação ajustada são próximos aos valores experimentais dos primeiros quatro pontos, representando muito bem a tendência de queda até 60 centímetros de comprimento. A partir deste ponto a curva ajustada tem um grande desvio em relação ao valor experimental do parâmetro cinético em 80 centímetros de comprimento.

VIEIRA *et al.* (1996) descrevem que esta tendência decrescente do parâmetro cinético ao longo do RAHLF pode ser explicada pela alta atividade acidogênica observada no primeiro segmento do reator, por um equilíbrio entre acidogênese e metanogênese no em seguimentos intermediários e predomínio de atividade metanogênica no último segmento.

Portando esta descontinuidade a partir de 60 centímetros segundo estes autores, pode ser devido ao predomínio da etapa metanogênica que ocorre após os 60 cm de reator devido à queda brusca do parâmetro após este ponto.

Posteriormente foi resolvido o modelo pseudo-homogêneo de fluxo pistonado simultaneamente com a função parabólica ajustada aos quatro pontos onde os resultados são ilustrados pela Figura 6.15.

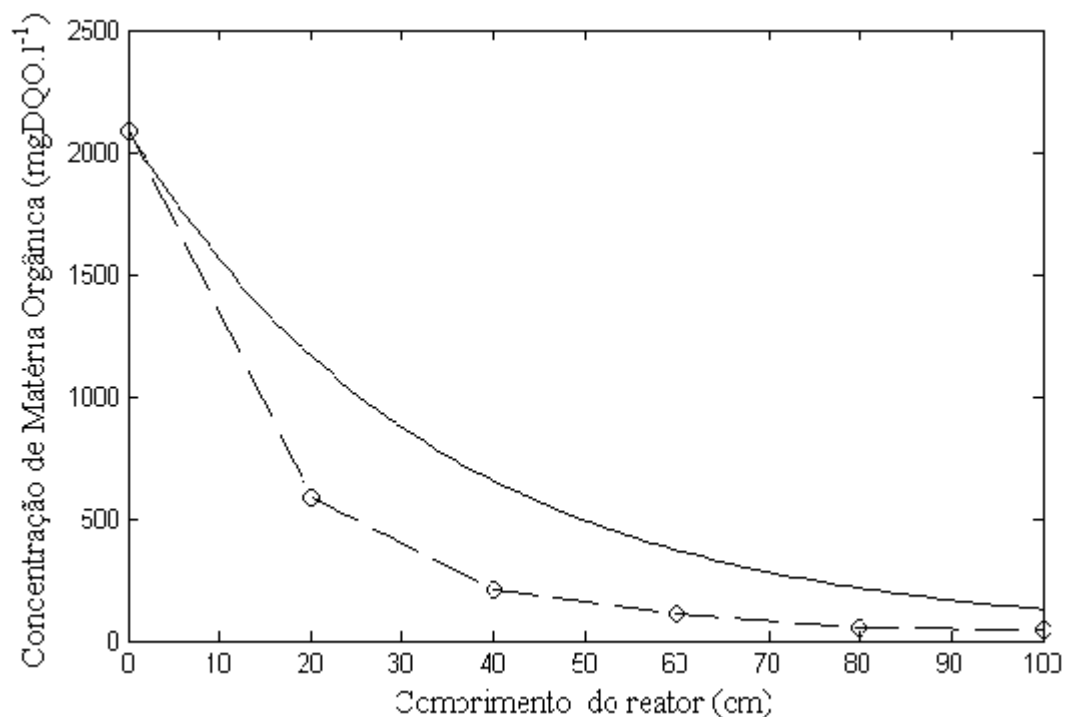


Figura 6.15: Perfil da concentração de matéria orgânica ao longo do reator descrita pelo modelo pseudo-homogêneo com parâmetro cinético variável ao longo do reator e função ajustada aos quatro primeiros pontos experimentais.

Nota-se um perfil de concentração ao longo do reator parecido com o perfil de concentração do modelo pseudo-homogêneo de fluxo pistonado considerando parâmetro cinético constante.

O modelo pseudo-homogêneo resolvido considerando parâmetro cinético intrínseco variando ao longo do reator, forneceu valores mais próximos dos valores experimentais em quase todos os pontos, em relação ao modelo que utilizou parâmetro constante, o qual obteve resultado mais próximo ao experimental apenas no último ponto.

A Tabela 6.1 fornece, os valores experimentais de concentração, em mgDQO.l^{-1} , ao longo do reator e previstos pelo modelo pseudo-homogêneo considerando o parâmetro cinético constante e variável.

Tabela 6.2: Valores de concentração em mgDQO.l^{-1} ao longo do reator fornecidos pelo modelo pseudo-homogêneo sem dispersão axial resolvido considerando parâmetro cinético constante e variável ao longo do reator.

z	Concentração experimental em mgDQO.l^{-1}	Concentração prevista com k_1 constante em mgDQO.l^{-1}	Concentração prevista com k_1 variável em mgDQO.l^{-1}
0	2090	2090	2090
20	582	1198	1166
40	206	686	654
60	108	393	372
80	55	225	217
100	41	129	132

Em alguns pontos houve uma melhora de até aproximadamente 20 por cento em relação aos dados experimentais, e a resolução do modelo através do software inserindo mais a equação da variação do parâmetro com o comprimento

do reator foi de fácil aplicação não exigindo uma capacidade muito maior de cálculo através do computador.

Posteriormente buscando abranger todos os pontos experimentais na tentativa de um ajuste, foi utilizada uma função Gaussiana com a seguinte forma:

$$y = a \exp\left(\frac{-bx^2}{2}\right) \quad (6.4)$$

Após o ajuste obtiveram-se os valores dos coeficientes a e b ;

$$a = 8,94 \times 10^{-5}$$

$$b = 5,073 \times 10^{-4}$$

A função Gaussiana ajustada aos pontos experimentais ficou

$$k_1 = 8,94 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-5,073 \cdot 10^{-4} x^2}{2}\right) \quad (6.5)$$

A Figura 6.16 ilustra a função gaussiana que corresponde a variação do parâmetro cinético ao longo do reator.

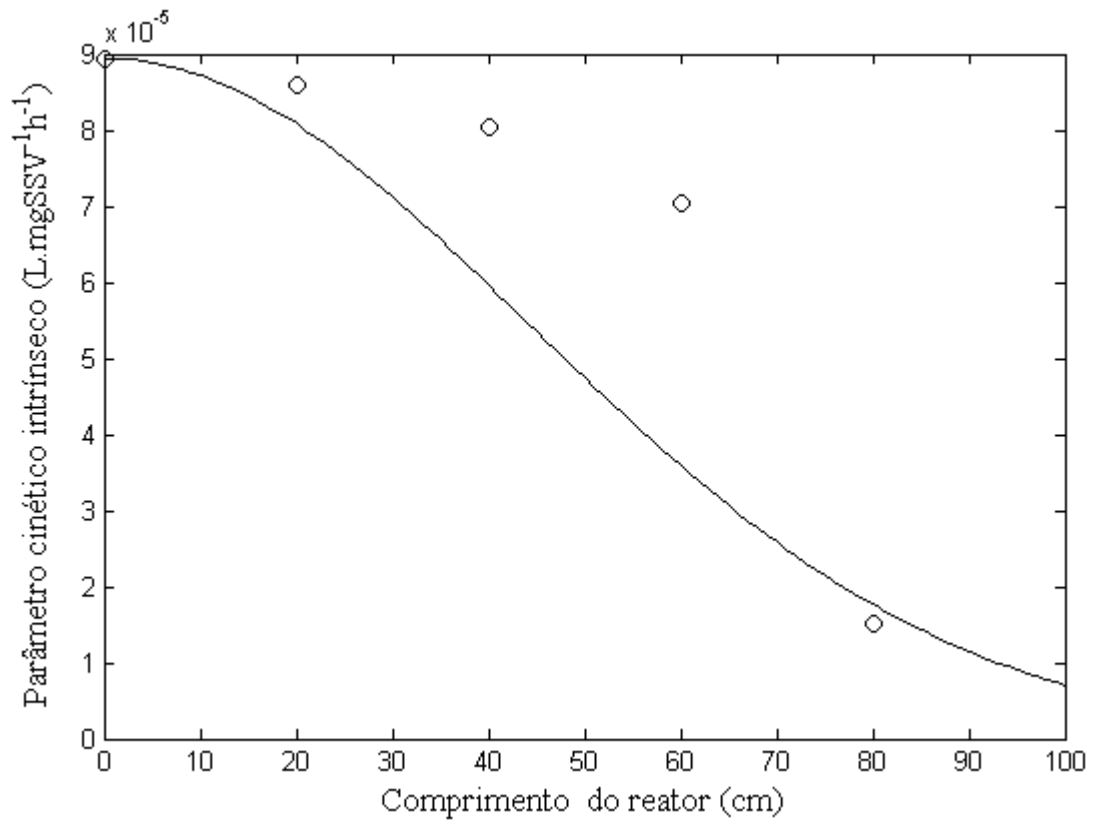


Figura 6.16: Variação do parâmetro cinético ajustado como uma função gaussiana ao longo do reator.

Utilizando esta função gaussiana ajustada aos dados experimentais do parâmetro cinético ao longo do reator na resolução do modelo pseudo-homogêneo sem dispersão axial obteve-se o perfil de concentração ao longo do reator ilustrado pela Figura 6.17 a seguir.

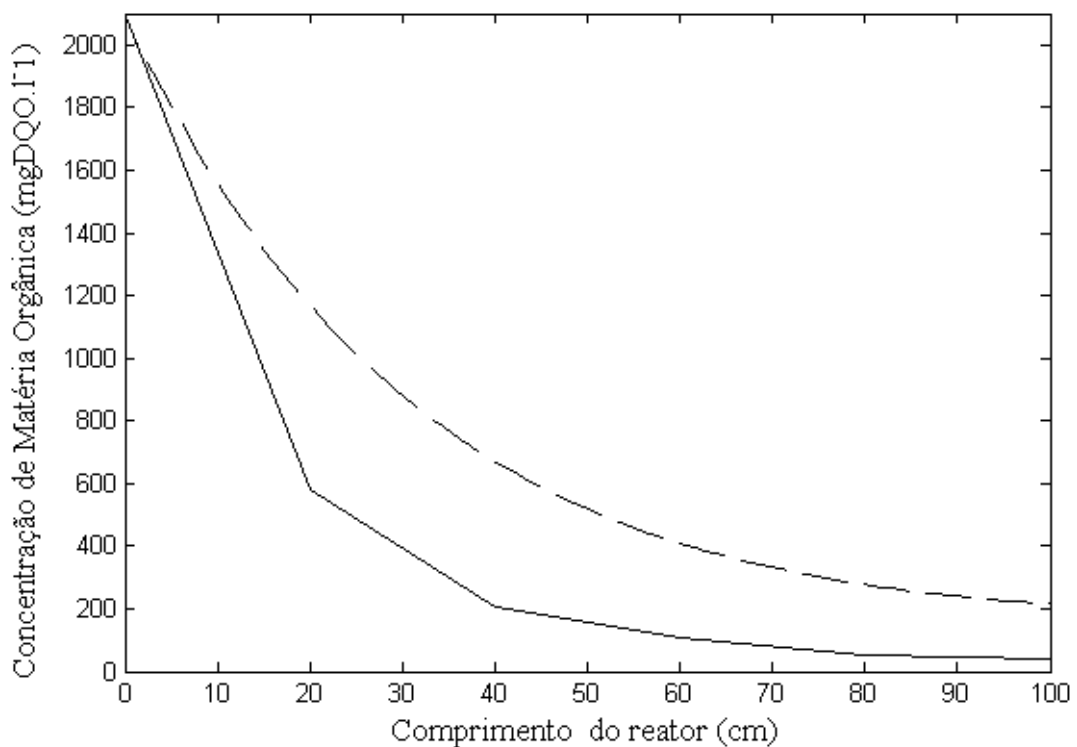


Figura 6.17: Variação da concentração de matéria orgânica ao longo do reator utilizando na resolução do modelo uma função gaussiana que descreve a variação do parâmetro cinético.

Pôde-se observar que os valores preditos pelo modelo, utilizando a função gaussiana ajustada, distanciaram-se ainda mais dos valores experimentais do que os observados utilizando na resolução o parâmetro cinético constante. Isto ocorre devido ao valor do parâmetro obtido pela função gaussiana na resolução do modelo é menor que o utilizado quando resolvido considerando-o constante.

O modelo resolvido utilizando o parâmetro cinético intrínseco variável ao longo do reator forneceu valores com desvios muito altos em relação aos dados experimentais. Assim sendo pode-se dizer que a utilização deste parâmetro constante nas resoluções dos modelos matemáticos anteriormente estudados não foi o único fator para os desvios observados entre os valores previstos pelo modelo e os experimentais como antes citado.

7 CONCLUSÕES

Foi possível a convergência da solução através de todos os métodos numéricos empregados neste trabalho.

No caso da resolução do modelo heterogêneo com dispersão axial foi necessária a integração do final do reator para o início para que ocorresse a convergência da solução.

O número de pontos de colocação utilizado no método da colocação ortogonal encontrado como ótimo na solução das equações da partícula foi igual a 6. Enquanto o número de subdomínios utilizados na discretização das equações da partícula, através do método de diferenças finitas, foi igual a 50.

O método da colocação ortogonal demonstrou ser um método que necessita de menor esforço computacional na resolução do problema.

O passo de integração do método de Runge-Kutta foi de 0,025, sendo satisfatório na integração numérica das equações da fase líquida.

Os modelos descreveram bem a tendência da concentração ao longo do reator, apesar da solução ter ficado um pouco distante dos dados experimentais. Os desvios dos modelos em relação aos dados experimentais devem principalmente as considerações adotadas na formulação do problema.

O ajuste do modelo pseudo-homogêneo com dispersão axial investigando o reator em escala de piloto estimou o parâmetro de dispersão igual a $1,65 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e o Peclet igual a 3,4, indicando que este reator possui grande dispersão do escoamento. No caso do reator em escala de bancada o modelo prevê uma

dispersão quase nula com Peclet muito grande, onde se comportou como um reator tubular com fluxo pistonado.

Mesmo utilizando o parâmetro cinético variável na resolução do modelo os desvios foram consideráveis. Portanto, a consideração deste parâmetro como variável não resolveu o problema do grande desvio entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo.

8 SUGESTÕES

Uma outra sugestão seria construir um protótipo que possibilite obter mais dados de concentração ao longo do reator para investigar melhor os fenômenos que ocorrem em cada parte do reator, e também a realização de um maior número de experimentos para estudar os fenômenos isoladamente.

O reator neste trabalho foi considerado um sistema bifásico, constituído apenas da fase líquida representada pelo substrato e fase sólida, constituída pelas biopartículas de lodo anaeróbio immobilizado em espuma de poliuretano. Mas a produção de gases dióxido de carbono e metano é considerável e o volume desses gases poderia ser considerado em modelagens futuras.

Neste trabalho considerou-se na modelagem que todas as substâncias presentes no substrato fossem medidas como uma única substância em termos de concentração em mgDQO.l^{-1} . A sugestão para trabalhos futuros seria considerar as substâncias de maior presença no substrato e fazer o balanço de massa no reator para cada uma delas.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. (1986). *Biochemical Engineering Fundamentals*. 2.ed. New York, McGraw-Hill.

BENNETT, C.O.; MYERS, J.E., (1974). *Momentum, Heat and Mass-Transfer*. 1st edition. New York: McGraw-Hill.

BIRD, B. R.,(1960). *Transport Phenomena*, New York, John, Wiley & Sons.

BONOMI, A.; SCHMIDELL, W. (2001). Modelagem matemática e simulação de processos fermentativos. In: SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W., coord. *Biotecnologia Industrial*, vol.2. Edgar Blucher, São Paulo, SP.

CABRAL, A.K.A. (1995). *Caracterização hidrodinâmica de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo*. São Carlos. 86p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CARRARA, R. C.; MAMMARELLA, E. J.; RUBIOLO, A.C. (2003). Prediction of the fixed-bed reactor behaviour using dispersion and plug-flow models with different kinetics for immobilised enzyme. *Chemical Engineering Journal*, vol. 92, p. 123-129.

DE NARDI, I. R. (2002). *Degradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em reator anaeróbio horizontal de leito fixo*. São Carlos. 165p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

DE NARDI, I. R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (1999). Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors. *Bioprocess Engineering*, v.21, p. 469-476.

FINLAYSON, B.A. (1980). *Nonlinear Analysis in chemical engineering*. Chemical Engineering Series. USA. McGraw-Hill Inc.

FOGLER, H. S. (1986). *Elements of chemical reaction engineering*. 1^o edition. New Jersey. Prentice-Hall, Inc.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. (1999). Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In: CAMPOS, J.R., coord. *Tratamento de esgotos sanitários por processos anaeróbios e disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Cap.2, p.29-52.

- FORESTI, E.; ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A. AND DEL NERY, V. (1995). Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor for Paper Industry Wastewater Treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.12, p.235-9.
- FROMENT, G. F.; BISHOFF, K. B. (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2° ed. New York. John Wiley & Sons.
- GEANKOPLIS, C. J. (1972). *Mass Transport Phenomena*. 1° ed. Columbus, Ohio. Edwards Brothers, Inc.
- GRADY, C.P.L.; DAIGGER, G.T.; LIM, H.C. (1999). *Biological Wastewater Treatment*. 1.ed. New York, Macel Dekker.
- GUPTA, N.; GUPTA, S.K.; RAMACHANDRAN, K.B. (1997). Modelling and simulation of anaerobic stratified biofilm for methane production and prediction of multiple steady states. *The Chemical Engineering Journal*, v.65, p.37-46.
- KWONG, W. H. (1995). Método da colocação ortogonal: introdução a teoria e a prática., São Carlos-Brasil: DEQ-UFSCar. Edição do autor.
- LEVENSPIEL, O. (1974). *Engenharia das reações químicas*. Brasil. Editora Edgar Blücher.
- LIMA, C.A.A. (2002). *Tratamento de Esgoto Sanitário em Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) – Escala Piloto*. São Carlos. 165p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- LUYBEN, W.L.(1990). *Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers*. 2.ed. Singapore, McGraw-Hill.
- METCALF & EDDY, INC (1991). *Wastewater Engineering : Treatment, Disposal, Reuse*. 3rd edition, Singapore, McGraw-Hill.
- NIR, A. & PISMEN, L.M. (1977). Simultaneous Intraparticle Forced Convection, Diffusion and Reaction in a Porous Catalyst. *Chemical Engineering Science*, vol. 32, pp. 35-41.
- OGATA, K. (1970). *Engenharia de Controle Moderno*. 1.ed. Rio de Janeiro, Editora Prentice/Hall do Brasil Ltda.
- OGUNNAIKE, B.B.; RAY, W.H. (1994). *Process Dynamics, Modeling, and Control*. 1.ed. New York, Oxford University Press.

- PATRY, G.G.; CHAPMAN, D. (1989). *Dynamic Modeling and Expert Systems in Wastewater Engineering*. 2.ed.. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers.
- PERRY, R.H.; CHILTON, C.C. (1985). *Chemical Engineers Handbook*, 50.ed.. McGraw-Hill, New York.
- PINTO, J. C. & LAGE, P. L. C. (2001). Métodos numéricos em problemas de Engenharia Química. 1º edição. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda.
- RIBEIRO, R.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2003). *Degradação de efluentes contaminados com gasolina em reator anaeróbio horizontal de leito fixo*. Anais do segundo seminário do projeto temático: Desenvolvimento, análise, aprimoramento e otimização de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias. p.25-32. UFSCar. São Carlos, SP.
- RICE, G. R. & DO, D.D. (1995). *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*. 1º edition. John Wiley & Sons, Inc.
- SARTI, A.; VIEIRA, L.G.T.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2001). Influence of the liquid-phase mass transfer on the performance of a packed-bed bioreactor for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v.78, p.231-238.
- SPEECE, R.E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment*. Nashville, Archae Press.
- VIEIRA, L.G.T. (1996a). *Estimação dos parâmetros cinéticos intrínsecos de utilização de substrato por biomassa anaeróbia*. São Carlos. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- VIEIRA, L.G.T.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (1996b). Estimation of Intrinsic Kinetic Parameters in Immobilized Cell Systems for Anaerobic Wastewater Treatment. *Biotechnology Techniques*, v.10, p. 635-638.
- VIEIRA, L.G.T.; ZAIAT, M; FORESTI, E. (1997). Intrinsic Kinetic Parameters of Substrate Utilization by Anaerobic Sludge Along the horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor. *Environmental Technology*, v.18, p. 953-957.
- VILLADSEN, J. V. & STEWART, W. E. (1967). Solution de boundary value problems by orthogonal collocation method. *Chemical Engineering Science*, vol 2, pag 1483-1501.
- WAKAO,N. & KAGUEI S. (1982). *Heat and mass transfer in packed beds*. New York. Gordon and Breach, Science Publishers, Inc.

- ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. (1994). Reator Anaeróbio de Leito Fixo para Tratamento de Águas Residuárias: Concepção e Avaliação Preliminar de Desempenho. *Revista Brasileira de Engenharia – Caderno de Engenharia Química* 11, 33-42.
- ZAIAT, M.; CABRAL, A.K.A.; FORESTI, E. (1996) Cell wash-out and external mass transfer resistance in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor, *Water Research*, v.10,p.2435-2439.
- ZAIAT, M.; PASSIG, F.H.; FORESTI, E. (2000b). A Mathematical Model and Criteria for Designing Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Biomass (HAIB) Reactors. In *Bioresource Technology*, no. 3, 71:235-243.
- ZAIAT, M.; PASSIG, F.H.; FORESTI, E. (2000c). Treatment of Domestic Sewage in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Biomass (HAIB) Reactor. *Environmental Technology*, v. 21, p. 1139-1145.
- ZAIAT, M.; RODRIGUES, J.A.D.; FORESTI, E. (2000a). External and internal mass transfer effects in an anaerobic fixed-bed reactor for wastewater treatment. *Process Biochemistry*, v.35, p. 943-949.
- ZAIAT, M; VIEIRA, L.G.T.; FORESTI, E. (1997a). Intrinsic Kinetic Parameters of Substrate Utilization by Immobilized Anaerobic Sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, v.53, p. 220-225.
- ZAIAT, M; VIEIRA, L.G.T.; FORESTI, E. (1997b). Spatial and temporal variations in monitoring performance parameters in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor. *Water Research*, v. 31,