

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

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DINÂMICA DE REATORES DE
LEITO FIXO**

Caroline Rodrigues

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

2011

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

R696ms

Rodrigues, Caroline.

Modelagem e simulação dinâmica de reatores de leito fixo / Caroline Rodrigues. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
60 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Reatores químicos (Engenharia química). 2. Modelos matemáticos. 3. Reator de leito fixo. 4. RAHLF. 5. Método da seqüência. 6. Método dos volumes finitos. I. Título.

CDD: 660.283 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
CAROLINE RODRIGUES APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 25 DE FEVEREIRO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:

Wu Hong Kwong

Wu Hong Kwong
Orientador, UFSCar

Maressa Fabiano Cuel

Maressa Fabiano Cuel
Pentagro Soluções Tecnológicas

Marcelo Zaiat

Marcelo Zaiat
DHS/EESC/USP

À Deus e minha Família

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, que me iluminou durante estes anos de pesquisa;

Aos meus pais Marco e Carmem, pela formação do meu caráter, exemplos de vida e coragem, os quais haverão de nortear minha vida e carreira;

Ao meu orientador prof. Dr. Wu Hong Kwong, pela paciência em me orientar, pelas discussões e incentivos;

Aos meus avós Ruth, Jacyr, Alfredo e Cyriaco (*in memoriam*), pelo estímulo e sincero afeto;

Às minhas irmãs Natália e Brígida, à todos meus tios, tias, primos e primas, pelo carinho e amizade;

Ao meu namorado José Artur, pelo incentivo e amor;

Aos companheiros do grupo de pesquisa no DEQ, pela colaboração e atenção dada no decorrer dos estudos;

A todos os professores e funcionários do DEQ;

Aos meus amigos e companheiros desta jornada, em especial Samira, Luana, Maraíssa, Rodrigo, João Victor, Gau, Dani, Fran, Ferzinha, Álvaro, Bruno, Paulo, Cristine, Sandrinha, Ana María, Anny, Thiago, Mirella, Claudinha, Diogo, cujas lembranças guardarei, a fim de que permaneçam vivos para sempre em meu coração;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de pesquisa de mestrado;

E para todos aqueles que de alguma forma auxiliaram na realização desta pesquisa.

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Lista de Figuras | IV |
| Lista de Tabelas | V |
| Nomenclatura | VI |
| Siglas..... | VIII |
| Resumo | IX |
| Abstract | X |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 11 |
| | |
| 2. OBJETIVOS..... | 14 |
| | |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 15 |
| 3.1. Reatores de Leito Fixo..... | 15 |
| 3.2. Reator Anaeróbio Horizontal de Leito fixo (RAHLF) | 16 |
| 3.3. Modelagem Matemática | 19 |
| 3.3.1. Modelagem de Reator Pseudo-Homogêneo | 22 |
| 3.3.2. Modelagem Adimensional | 25 |
| 3.4. Métodos Numéricos | 30 |
| 3.4.1. Método das Diferenças Finitas (FDM) | 31 |
| 3.4.2. Método dos Volumes Finitos (FVM)..... | 33 |
| 3.4.3. Método da Seqüência (SM)..... | 34 |
| | |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 34 |
| 4.1. FVM | 34 |
| 4.2. SM..... | 38 |
| 4.2.1. Subsistema Convectivo..... | 39 |
| 4.2.2. Subsistema Difusivo | 39 |
| 4.2.3. Subsistema Reacional | 41 |

| | |
|--|-----------|
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 43 |
| 5.1. Estudo de caso 1 – Estudo comparativo entre FVM e SM..... | 44 |
| 5.2. Estudo de caso 2 – Simulação e dados experimentais do período da partida pelo SM..... | 48 |
| 5.3. Estudo de caso 3 – Simulação do período da partida de RAHLF pelo SM .. | 53 |
| | |
| 6. CONCLUSÕES..... | 57 |
| | |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 58 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 3.1: Esquema do RAHLF em escala de bancada | 16 |
| Figura 3.2: Diagrama esquemático de um biofilme anaeróbio mostrado na secção transversal | 18 |
| Figura 3.3: Esquema da abordagem para o processo da modelagem..... | 21 |
| Figura 3.4: Esboço de um reator tubular de leito empacotado | 22 |
| Figura 3.5: Espaço discretizado de uma função genérica | 31 |
| Figura 4.1: Malha unidimensional mostrando típico volume de controle | 35 |
| Figura 4.2: Código do Matlab para o caso linear | 42 |
| Figura 5.1: Efeito do parâmetro Bi sobre a conversão pelo FVM..... | 45 |
| Figura 5.2: Efeito do parâmetro Bi sobre a conversão pelo SM..... | 45 |
| Figura 5.3: Efeito do parâmetro Pe sobre a conversão pelo FVM..... | 46 |
| Figura 5.4: Efeito do parâmetro Pe sobre a conversão pelo FVM <i>upwind</i> | 47 |
| Figura 5.5: Efeito do parâmetro Pe sobre a conversão pelo SM | 47 |
| Figura 5.6: Dados experimentais e simulação da corrida 1 | 51 |
| Figura 5.7: Dados experimentais e simulação da corrida 2..... | 51 |
| Figura 5.8: Dados experimentais e simulação da corrida 3..... | 52 |
| Figura 5.9: Dados experimentais e simulação da corrida 4..... | 52 |
| Figura 5.10: Perfil espacial do reator em 50 malhas | 54 |
| Figura 5.11: Perfil espacial do reator em 100 malhas | 55 |
| Figura 5.12: Perfil espacial do reator em 400 malhas | 55 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| 7.1. Tabela 5.1: Valores dos parâmetros do estudo de caso 1 | 44 |
| 7.2. Tabela 5.2: Valores de Pe e Bi na fermentação do ácido láctico no período <i>startup</i> | 49 |
| 7.3. Tabela 5.3: Valores dos erros para cada corrida..... | 50 |
| 7.4. Tabela 5.4: Valores dos parâmetros utilizados na modelagem do RAHLF .. | 53 |
| 7.5. Tabela 5.5: Tempo requerido na execução do programa para as discretizações utilizadas | 56 |

NOMENCLATURA

| | |
|----------|---|
| A_c | área da secção transversal do reator tubular $[L]^2$ |
| Bi | número adimensional de Biot |
| C | concentração do substrato $[M] [L]^{-3}$ |
| C_0 | concentração do substrato na entrada do reator $[M] [L]^{-3}$ |
| C_i | concentração de substrato na interface sólido-fluido $[M] [L]^{-3}$ |
| C_{in} | concentração do substrato na entrada do reator $[M] [L]^{-3}$ |
| C_L | concentração do substrato na saída do reator $[M] [L]^{-3}$ |
| D | diâmetro interno do reator $[L]$ |
| D_z | coeficiente de dispersão axial $[L]^2 [T]^{-1}$ |
| h | passo da malha |
| k | coeficiente intrínseco de cinética de primeira ordem $[T]^{-1}$ |
| K | coeficiente aparente de cinética de primeira ordem $[T]^{-1}$ |
| k_1 | parâmetro cinético de primeira ordem $[T]^{-1}$ |
| k_L | coeficiente de transferência de massa fluido-filme $[T]^{-1}$ |
| L | comprimento do reator $[L]$ |
| L_f | comprimento do filme $[L]$ |
| n | número de malhas |
| Pe | número adimensional de Peclet |

| | |
|----------------|---|
| R | taxa de reação de primeira ordem [M] [L] ⁻³ [T] ⁻¹ |
| r'_A | taxa de reação global por massa de catalisador [M] [L] ⁻³ [T] ⁻¹ [M] ⁻¹ _{catalisador} |
| r'_{A0} | taxa de reação que existiria se toda superfície da partícula estivesse exposta [M] [L] ⁻³ [T] ⁻¹ [M] ⁻¹ _{catalisador} |
| S _b | concentração do substrato no meio [M] [L] ⁻³ |
| S _s | concentração do substrato ao longo do filme [M] [L] ⁻³ |
| t | tempo [T] |
| T | tempo adimensional |
| v | velocidade superficial [L] [T] ⁻¹ |
| X _p | concentração de lodo na partícula [M] [L] ⁻³ |
| X _r | concentração média de biomassa no reator [M] [L] ⁻³ |
| z | variável de distância na direção longitudinal do reator [L] |
| Z | comprimento adimensional da direção longitudinal do reator |
| ε | porosidade do leito |
| Ω | fator de efetividade global |
| τ | tempo de residência do reator [T] |

SIGLAS

| | |
|-------|---|
| CFD | dinâmica de fluidos computacional |
| DQO | demanda química de oxigênio |
| FDM | método das diferenças finitas |
| FEM | método dos volumes finitos |
| FVM | método dos volumes finitos |
| OCM | método da colocação ortogonal |
| PDE | equação diferencial parcial |
| RAHLF | reator anaeróbio horizontal de leito fixo |
| SM | método da seqüência |
| TDH | tempo de detenção hidráulica |
| TRC | tempo de retenção celular |

Resumo

Este trabalho investigou métodos numéricos na solução de modelos matemáticos para reatores de leito fixo. Para a modelagem e simulação dos reatores, foram utilizados dois métodos numéricos: método da seqüência (SM) e método dos volumes finitos (FVM). Foram propostos dois modelos matemáticos: o pseudo-homogêneo e o adimensional, sendo este último baseado nos números de Peclet (Pe) e Biot (Bi). Um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) desenvolvido inicialmente em escala de bancada e posterior aumento de escala na redução da DQO de águas residuárias foi simulado pelo método da seqüência, variando-se o número de malhas; um reator tubular de leito fixo com biomassa anaeróbia imobilizada no período da partida da fermentação de ácido láctico, também simulado pelo método da seqüência e comparado com dados experimentais; e avaliou-se a precisão dos métodos da seqüência e dos volumes finitos sobre o perfil da concentração de um reator, variando-se os valores de Peclet e Biot. O desenvolvimento dos modelos foi baseado em estudos sobre características hidrodinâmicas do sistema e de cinética bioquímica. Ambos os métodos descreveram satisfatoriamente o comportamento dos reatores nas simulações realizadas, porém em valores elevados de Peclet, o método dos volumes finitos gerou inadequações como respostas oscilatórias e superiores ao limite. Este trabalho foi uma elucidação ao método da seqüência, que apesar da sua grande abrangência e simplicidade, por ser um método recente, ainda é pouco estudado e conhecido.

Palavras-chave: modelos matemáticos, reator de leito fixo, RAHLF, método da seqüência, método dos volumes finitos.

Abstract

This work investigated numerical methods in the solution of mathematical models of fixed-bed reactors. For the reactors modeling and simulation, two numerical methods were used: sequencing method (SM) and finite volume method (FVM). There were also proposed two mathematical models: the pseudo-homogeneous model and the dimensionless one, which is based on the Peclet (Pe) and Biot (Bi) numbers. A horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor developed in bench scale and after a scale-up, reducing the COD in the wastewater treatment was simulated by sequencing method, varying the numbers of mesh; a tubular fixed-bed reactor with biomass immobilized for the startup period of lactic acid fermentation, also simulated by sequencing method and compared with experimental data; and was also evaluated the precision of sequencing and finite volume methods over the reactor's profile, varying the Peclet e Biot numbers. The models development was based on studies about hydrodynamics and biochemistry kinetics. Both methods described satisfactorily the behavior of the reactors in the performed simulations, but in high values of Peclet, the finite volume method generated inadequacies such as oscillatory responses and over the limit. This paper is an elucidation to sequencing method, which besides its huge range and simplicity, still is not so studied neither known, because it's a recent method.

Keywords: Mathematical model, fixed-bed reactor, horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor, sequencing method, finite volume method.

1. Introdução

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Observam-se tais problemas através de alterações na qualidade do solo, ar e água. O tratamento de efluentes tem apresentado importante crescimento no Brasil, apesar de estar longe do patamar ideal. Desta forma, surge a necessidade de investimento em pesquisas para o aperfeiçoamento de tecnologias mais eficientes e com menor custo.

Cada vez mais os processos biológicos anaeróbios vêm ganhando espaço no tratamento de águas residuárias. Com a crise energética da década de 70, começou a haver mais incentivos para o desenvolvimento deste tipo de processo, motivado principalmente pelo baixo custo e tem resultado em diversas configurações de reator usadas com sucesso nestes tratamentos (FORESTI *et al.*, 1995). Tais métodos têm se mostrado bastante convenientes em relação aos processos biológicos aeróbios, como:

- menor requerimento de nutrientes;
- menor produção de sólidos (lodo);
- baixo custo de implantação, operação e manutenção;
- alto grau de estabilização do excesso de lodo;
- baixo consumo de energia, pois dispensam o uso de aeradores mecânicos.
- baixa demanda de área
- aplicabilidade em pequenas e grandes escalas
- tolerância à elevadas cargas orgânicas (FONTOURA, 2004)

Paralelamente, a imobilização de microrganismos em processos contínuos também vem sendo cada vez mais estudada, surgindo novas concepções de reatores, como RAHLF (reator anaeróbio horizontal de leito fixo). O interesse em imobilização de células em processos contínuos surge devido aos problemas de arraste dos mesmos

juntamente com o efluente, sendo este processo também chamado de lavagem, causando uma série de problemas ao processo, inclusive a perda de eficiência do reator.

A imobilização propicia um aumento na faixa de tolerância à variações de temperatura, pH e substâncias inibidoras, sendo a capacidade de tratamento proporcional à área superficial do recheio (CABRAL *et al.*, 1998) e se aplicado a operações contínuas, pode resultar em elevada eficiência de conversão do substrato (DE NARDI, 1997).

Neste trabalho serão discutidas configurações de reatores, e para tal, será essencial o estudo de fenômenos de transportes, como transferência de massa na fase líquida e sólida, cinética química intrínseca e hidrodinâmica do reator para estabelecer os parâmetros para o controle e também possível otimização de futuras plantas do RAHLF, que podem resultar em menores custos de implantação e operação.

Estudos têm sido feitos para melhorar a eficiência do processo de remoção de poluentes e avaliar a viabilidade de tais processos, pois a eficiência diminui os custos operacionais. Nestes estudos, utiliza-se de modelos matemáticos, que são ferramentas fundamentais para descrever as características dinâmicas do sistema, fornecendo previsões, controle e comparações do processo. As variáveis do processo na modelagem são, entre outras: pH, temperatura, adaptabilidade e heterogeneidade da população microbiana, transferência de nutrientes no meio. Estas afetam a cinética e deixam mais complexo o desenvolvimento da modelagem e a heterogeneidade das águas residuárias geradas e a complexidade dos mecanismos e das reações anaeróbias microbianas têm limitado algumas descrições ao nível de simples empirismo (TAVARES, 2008). Por isso, algumas vezes são feitas algumas simplificações para facilitar os modelos.

Este trabalho investiga modelos matemáticos na descrição de reatores de leito fixo. As modelagens desenvolvidas foram duas: a de um reator pseudo-homogêneo, que apesar de se tratar de um reator heterogêneo, admite-se ser homogêneo com um fator de correção e a modelagem adimensional, que é baseada nos números adimensionais correlacionados com estado estacionário, que são Peclet e Biot.

Foram realizadas simulações de determinados processos, utilizando os métodos da seqüência (SM) e dos volumes finitos (FVM), mostrando os pontos fortes e fracos de cada um para determinadas situações, sendo que todos os casos citados neste trabalho se tratam de consumo de substrato em reatores tubulares, de leito fixo, na qual há resistência à transferência de massa e dispersão axial.

Uma parte deste trabalho é uma extensão do trabalho de Fabiano (2005), que também estudou modelos matemáticos, investigando qual representa melhor o comportamento do RAHLF sendo a simulação realizada pelo SM. O que o diferencia do atual trabalho é a condição de contorno de entrada do reator utilizada: Fabiano (2005) utilizou a condição de Danckwerts (1953), já neste trabalho foi utilizada a condição de contorno que Zheng e Gu (1996) utilizaram.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi elucidar o método da seqüência (SM), que por ser um método relativamente recente, ainda é pouco estudado e conhecido.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- i. Comparar os métodos SM e FVM na solução da equação convecção-difusão-reação, avaliando qual melhor descreve o comportamento do reator, variando-se os números de Peclet e Biot do processo, utilizando a modelagem adimensional;
- ii. Aplicar o método da seqüência na solução das equações diferenciais parciais que representam o modelo matemático que descreve o processo de fermentação de ácido láctico em reator tubular com células imobilizadas e compará-lo com dados experimentais;
- iii. Pelo SM, estimar o comportamento de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) na redução da DQO de um despejo, variando-se o número de malhas discretizadas.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Reatores de Leito Fixo

Os reatores de leito fixo são amplamente utilizados em reações catalíticas fluido-sólidos com catalisadores químicos ou bioquímicos (ZHENG e GU, 1996). Consistem em reatores contínuos, nas quais o tamanho do leito é praticamente constante. Assim, o leito fixo embora apresente maior resistência à transferência de massa, maiores possibilidades de obstrução parcial e caminhos preferencias, é de mais fácil desenvolvimento e modelagem (ZAIAT, 2003). Este tipo de reator é capaz de reter uma grande quantidade de biomassa, manter a taxa de crescimento bacteriano baixa e permanecerem estáveis sob condições adversas, como: flutuações na composição da vazão, mudanças nas condições de operação e até mesmo na presença de substancias tóxicas (ESCUDIÉ *et al.*, 2005). Segundo Moraes (2004), os reatores de leito fixo têm muitas vantagens valorizáveis em relação a outros tipos de configurações:

- simplicidade e conseqüentemente baixo custo de construção e manutenção,
- pouca necessidade de equipamentos auxiliares, graças à fixação das partículas no leito, o que não exige unidades custosas de separação a jusante,
- larga flexibilidade de operação, além de seu bom desempenho.

A análise e a modelagem matemática de reatores heterogêneos de leito fixo devem abranger a compreensão dos aspectos fenomenológicos, sendo eles o mecanismo convectivo, a cinética de reação e o processo difusivo entre as fases, conduzindo à equações do tipo convecção-difusão-reação.

3.2. Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF)

O RAHLF consiste em um reator tubular horizontal, contínuo e preenchido com biomassa aderida a um meio suporte. Este reator forma, ao longo de seu comprimento, leitos catalíticos empacotados, que é por onde flui o substrato, que é consumido via metabolismo anaeróbio. A Figura 3.1 esboça o esquema de um RAHLF.

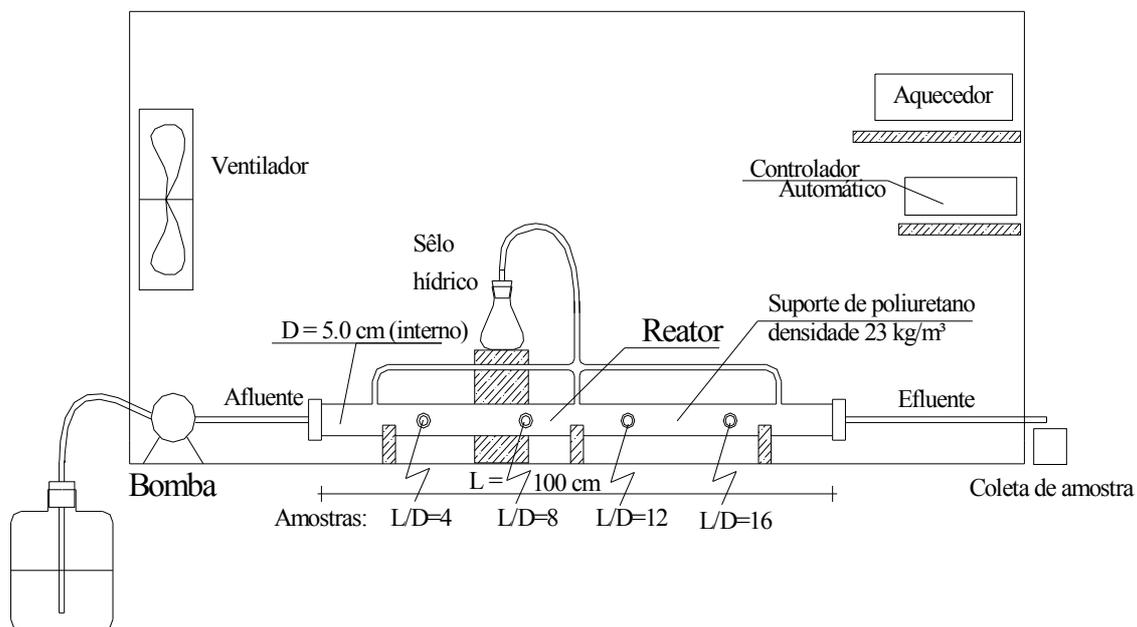


Figura 3.1 – Esquema do RAHLF em escala de bancada (RODRIGUEZ e ZAIAT, 2007).

Estes reatores também apresentam maior tempo de retenção celular (TRC) e baixo tempo de detenção hidráulica (TDH), combinando eficiência com estabilidade do processo, sendo estes fatores afetados pela porosidade do leito (ϵ). Estudos conduzidos por Zaiat *et al.* (1997) mostraram que a baixa porosidade do leito diminui o TDH, ajudando na formação de canais preferencias no reator, aumentando assim a instabilidade e diminuindo o desempenho do mesmo. Uma grande relação

comprimento-diâmetro aproxima o escoamento ao de um reator tubular ideal (TAVARES, 2008).

Foresti *et al.* (1995) estudaram o RAHLF com lodo imobilizado em matrizes de poliuretano em efluente de indústria de papel e observaram um curto período de partida e o reator atingiu o estado estacionário em oito dias e uma remoção de 82% da DQO. Cabral *et al.* (1998), estudaram a estabilidade do RAHLF submetido à variações de concentração na entrada e carga de choque orgânica, apresentando remoção de DQO superior a 90%.

Uma série de experimentos conduzidos por Zaiat *et al.* (1996) avaliaram o efeito da lavagem da biomassa nas matrizes de poliuretano e concluíram que estas são adequadas para imobilização de lodo anaeróbio, pois apenas 9% dos sólidos voláteis em suspensão foram lavados em velocidades superficiais de até 2,2 cm/s. Os autores também concluíram que a resistência à transferência de massa exerce uma influência muito grande, sendo este um dos maiores fatores limitantes da taxa de reação em reatores anaeróbios com biomassa imobilizada.

Por se tratar de transferência de massa entre fases (líquida-sólida), certas variações de condições operacionais que ocorrem podem afetar os parâmetros cinéticos da reação envolvida. Por isso, o uso da taxa de reação aparente na simulação, otimização e *scale-up* pode conduzir a erros consideráveis, pois a resistência à transferência de massa diminui a concentração de substrato disponível no meio, fazendo com que a taxa aparente seja menor do que a prevista cineticamente. Entretanto, parâmetros cinéticos intrínsecos devem ser avaliados para posterior uso em modelagens.

Estudos hidrodinâmicos mostram que RAHLF pode ser simulado como 30 reatores de mistura contínuos em série, que reflete em comportamento similar ao reator pistonado. Portanto as variações espaciais dos parâmetros monitorados são de extrema importância e nos dão informações da conversão do substrato ao longo do reator. (ZAIAT *et al.*, 1997).

Os modelos matemáticos que serão usados minimizam o efeito de aumento de escala no desempenho do reator, pois relacionam parâmetros hidráulicos e cinéticos envolvidos no processo.

Em reações de biofilme, a taxa de reação observada é menor do que a cinética, devido à concentração do substrato disponível para as células ser menor do que o do meio, como ilustrado na Figura 3.2.

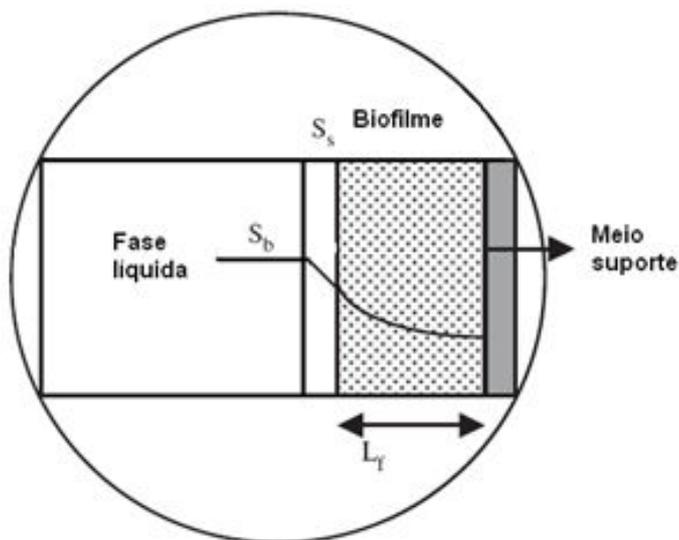


Figura 3.2 – Diagrama esquemático de um biofilme anaeróbio mostrado na seção transversal (SARAVANAN e SREEKRISHNAN, 2006).

A transferência de massa do substrato desde o meio líquido até a biomassa presente no meio suporte se dá em três etapas: transporte do substrato do meio líquido para a superfície da camada estagnada ao redor da partícula, a difusão do substrato através da camada estagnada do líquido para a superfície da partícula contendo os microrganismos e a difusão do substrato da superfície da partícula no biofilme, sendo S_b o perfil de concentração do substrato no meio e S_s a concentração longo do biofilme de comprimento L_f . Para minimizar este efeito, operar o reator em maiores velocidades superficiais pode ser uma opção.

Pereira (2008) estudou a resolução de problemas de valor de contorno gerados na modelagem de reação e difusão no interior de partículas, considerou a concentração de substrato no limite da superfície estagnada igual à do meio reacional, desprezando a primeira etapa.

Através da modelagem matemática e com o conhecimento das condições operacionais, foi possível um aumento de escala (*scale-up*), análise e controle de um novo sistema.

3.3. Modelagem Matemática

Um modelo é qualquer objeto, concreto ou abstrato, utilizado para explicar algum tipo de fenômeno. Na visão da engenharia, consiste num certo conjunto de dados e idéias abstratas para explicar um fenômeno de interesse e relacionar a variáveis do problema. Um modelo de engenharia se torna matemático quando atinge seu ápice, sendo possível estabelecer relações quantitativas precisas entre as variáveis de problemas (PINTO e LAGE, 2001). Quando o problema é posto em termos quantitativos, deve-se relacionar as variáveis dependentes com uma ou mais variáveis independentes, o que resultará em uma fórmula matemática elementar ou uma solução numérica (RICE e DO, 1995).

A modelagem matemática é uma ferramenta basal para a compreensão dos mecanismos e comportamento dos reatores sujeitos a diferentes condições de operação. O desenvolvimento de modelos matemáticos para unidades de tratamento biológico de águas residuárias se faz necessário, na medida em que os avanços tecnológicos refletem em menores custos de implantação e operação. Através da modelagem é possível a compreensão dos fenômenos envolvidos no funcionamento do reator, pois fornecem interpretações, possibilitam previsões de desempenho, otimizações de processo e auxiliam na escolha de condições de operação.

Os modelos matemáticos são classificados em distribuídos, concentrado, mecanístico, empírico, estacionário, dinâmico, determinísticos ou estocásticos. Nos

modelos distribuídos, admite-se que as propriedades de um constituinte variam com as coordenadas espaciais, sendo exemplificado o reator tubular, que apresenta perfil uniforme de propriedades numa seção transversal. Nos modelos concentrados, as propriedades são assumidas independentes da posição, exemplificado pelo reator de mistura perfeita, que apresenta composição uniforme dentro do reator. Segundo Pinto e Lage (2001), os modelos mecanísticos, desenvolvem-se de forma fundamentada os vários aspectos envolvidos no problema à partir dos pressupostos teóricos. Já os modelos empíricos não buscam referências do processo, apenas enfocam ao que é mensurável: as variáveis de entrada e saída do modelo. Os modelos estacionários são usados para descrever processos contínuos, sendo um modelo mais simplificado, pois as propriedades são constantes ao longo do tempo. Já os modelos dinâmicos consideram as variações temporais e espaciais das variáveis, sendo que podem ser aplicados a uma gama maior de problemas e são fundamentais no desenvolvimento de operações descontínuas. Nos modelos estocásticos, é levado em conta a probabilidade de ocorrência das variáveis. Se a probabilidade não é levada em conta, o modelo é determinístico (TAVARES, 2008).

Segundo Himmelblau e Bischoff (1968), para a construção de um modelo, o analista constrói uma série de relações matemáticas, impõe condições de contorno e relaciona as variáveis de processo, seguindo uma estratégia geral como rotina para aprimorar a modelagem, pois desta maneira, é possível avaliar até que ponto o modelo é similar ao sistema, como esboçado no diagrama da Figura 3.3, que mostra um fluxograma da seqüência do desenvolvimento de um modelo matemático. Nota-se um caráter iterativo do processo, com possíveis retornos à etapas anteriores, para reajustes e implementações na estrutura do modelo.

Lembrando que apesar de não representarem exatamente a realidade, o sistema de equações conduz à soluções bastante próximas. Para estudar, projetar e analisar um reator, bem como realizar otimizações, é fundamental dispor de um modelo matemático suficientemente representativo do processo, o qual constitui importante ferramenta, pois facilita o entendimento sobre o comportamento estacionário e dinâmico do sistema, e possibilita testar diferentes condições operacionais de maneira mais rápida, barata e segura do que se fossem testadas diretamente sobre o processo industrial.

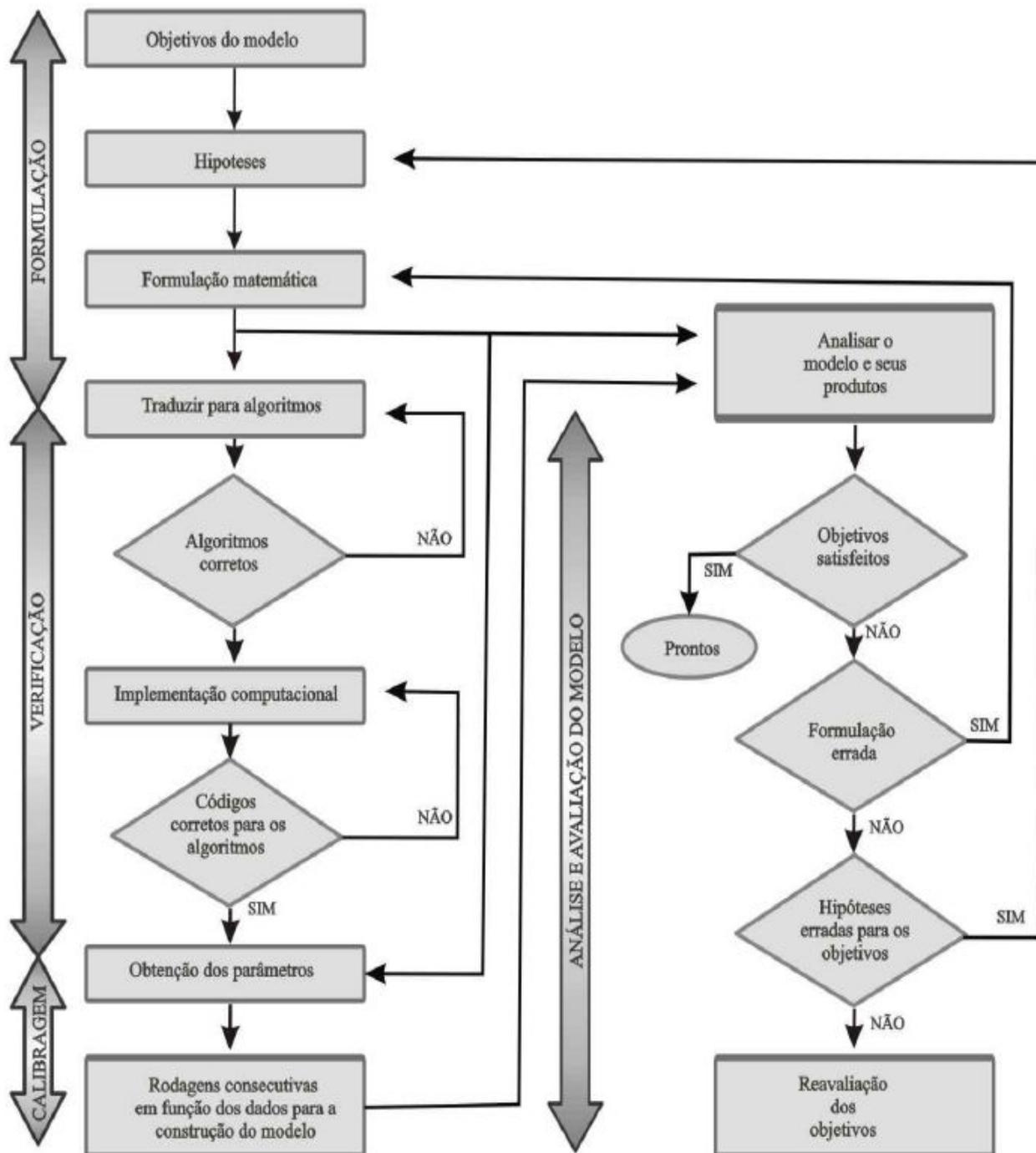


Figura 3.3 – Esquema da abordagem para o processo da modelagem (CHRISTOFOLETTI, 1999).

Os modelos matemáticos às vezes podem ser insuficientes em detalhes, podendo conduzir a um modelo incapaz de representar precisamente a resposta do reator a mudanças nas variáveis de operação. Do mesmo modo o excessivo detalhamento pode levar a modelos que são computacionalmente impraticáveis ou contenham

parâmetros cujos valores não podem ser determinados precisamente pelos dados de operação. Portanto, o tipo de modelo e seu nível de complexidade na representação do sistema depende do uso para o qual o modelo será desenvolvido (MORAES, 2004).

3.3.1. Modelagem do reator pseudo-homogêneo

O modelo homogêneo consiste apenas na equação diferencial que descreve a variação da concentração de substrato na fase líquida, pois o reator é composto apenas por uma fase. Já para o modelo pseudo-homogêneo, admite-se também um modelo homogêneo e a equação da taxa de reação é corrigida através do fator de efetividade e assim utilizada na equação diferencial do reator. Este fator tem origem no balanço de massa da partícula.

Segundo Fogler (2006), realizando-se um balanço de massa para um elemento infinitesimal de volume no reator tubular empacotado, como ilustrado pela Figura 3.4, admitindo-se as seguintes hipóteses: fluxo pistonado com dispersão axial apenas, operando em regime transiente e à temperatura constante, toda biomassa encontra-se imobilizada nas partículas cúbicas de poliuretano e considera-se a teoria da camada de líquido estagnada sobre a partícula e vazão e concentração do afluyente constantes, tem-se o seguinte sistema de equações diferenciais parciais do tipo convecção-difusão-reação, que serão definidas a seguir.

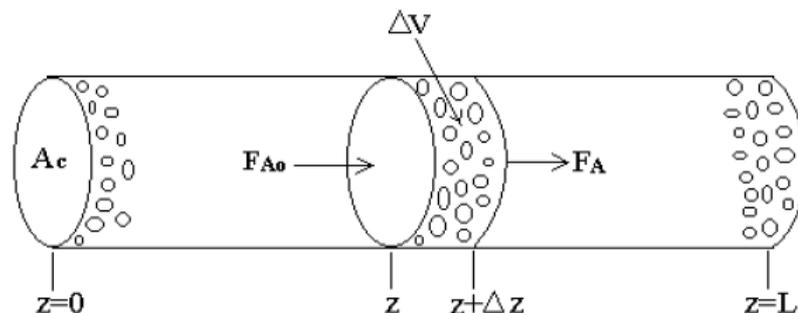


Figura 3.4: Esboço de um reator tubular de leito empacotado (FOGLER, 2006).

O balanço de massa no elemento de volume por onde flui o substrato é apresentado a seguir:

$$\text{ACÚMULO} = \text{ENTRA} - \text{SAI} \pm \text{REAGE}$$

$$\frac{\partial(A_c \cdot C \cdot \Delta z)}{\partial t} = A_c W_{AZ}|_z - A_c W_{AZ}|_{z+\Delta z} - r'_A X_r A_c \Delta z \quad (3.1)$$

Em que A_c é a área da secção transversal, W_{AZ} é o fluxo do substrato na direcção z , r'_A é a taxa de reacção de primeira ordem por massa de catalisador e X_r é a concentração de biomassa no reator. Por se tratar de consumo de substrato, o termo REAGE possui sinal negativo. Dividindo a Equação 3.1 por $(A_c \Delta z)$ e tomando limite para $\Delta z \rightarrow 0$, tem-se a equação diferencial que descreve a variação de fluxo do substrato na direcção z do reator, descrita pela Equação 3.2:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial W_{AZ}}{\partial z} - r'_A X_r \quad (3.2)$$

O fluxo do substrato engloba os transportes difusivo e convectivo, respectivamente na Equação 3.3. O transporte difusivo que existe devido ao gradiente de concentração, representa a dispersão na direcção axial, sendo D_z o coeficiente de dispersão axial baseado na área de secção transversal. Já o transporte convectivo é devido ao movimento do fluido no reator, na qual v é a velocidade superficial do fluido.

$$W_{AZ} = -D_z \frac{\partial C}{\partial z} + v \cdot C \quad (3.3)$$

Substituindo a Equação 3.3 na equação 3.2, tem-se a Equação 3.4:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - r'_A X_r \quad (3.4)$$

Sendo r'_A a taxa global de reação por massa de catalisador, que consiste na reação que está ocorrendo na superfície e dentro da partícula. Esta taxa é função da concentração interna da partícula, e pode ser escrita como se fosse a taxa de reação que existiria se toda superfície da partícula fosse exposta à concentração da fase líquida (r'_{A0}), utilizando o fator de efetividade global (Ω), que é função do raio da partícula e da difusividade efetiva, como mostrado na Equação 3.5:

$$r'_A = r'_{A0} \Omega \quad (3.5)$$

Fontoura (2004) e Fabiano (2005), que simularam este mesmo processo, adotaram cinética de primeira ordem abordando a remoção de DQO de águas residuárias em RAHLF, obtendo um bom ajuste, portanto foi adotada esta mesma cinética, sendo k_1 o coeficiente cinético intrínseco:

$$r'_{A0} = k_1 C \quad (3.6)$$

Combinando as Equações 3.5 e 3.6, teremos a Equação 3.7:

$$r'_A = \Omega k_1 C \quad (3.7)$$

Finalmente a Equação 3.4 finalmente pode ser escrita pela Equação 3.8:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - \Omega X_r k_1 C (z, t) \quad (3.8)$$

Aplicando-se as seguintes condições de contorno, que Zheng e Gu (1996) utilizaram na modelagem para o período *startup*, sendo que a condição da Equação 3.9, significa que na entrada do reator, a concentração de substrato é exatamente igual à concentração inicial do afluente, e a Equação 3.10 que não há fluxo difusivo na saída do reator, a mesma condição defendida por Danckwerts (1953).

$$C(0, t) = C_{in}(t) \quad (3.9)$$

$$\left. \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (3.10)$$

Foi considerada uma concentração média de biomassa no reator (X_r) na partícula de acordo com a Equação 3.11.

$$X_r = X_p(1 - \varepsilon) \quad (3.11)$$

Na qual X_p é a concentração média da biomassa no grânulo e ε a porosidade do leito, que consiste na razão entre o volume de líquido drenado da zona do leito preenchida com material suporte e o volume de líquido drenado da zona do leito sem preenchimento, variando de zero a um.

3.3.2. Modelagem adimensional

Para um reator de leito fixo com fluxo unidimensional e dispersão axial, com resistência ao transporte de massa, segundo Zheng e Gu (1996), adota-se o seguinte balanço de massa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - R \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (3.12)$$

Em que R é a taxa de consumo de substrato, sendo definido pela Equação 3.13, na qual desprezou a resistência à difusão do poro. Como será feito um estudo de caso similar ao de Zheng e Gu (1996), que admitiram cinética de 1ª ordem para esta reação, o mesmo foi admitido. Para sólidos homogêneos, a taxa de transferência de massa ao longo do filme é expressa pelo modelo de força motriz-linear:

$$R = k \cdot C_i = k_L(C - C_i) \quad (3.13)$$

Sendo C_i a concentração de substrato na interface fluido-sólido, k é o coeficiente intrínseco de cinética de primeira ordem e k_L o coeficiente de transferência de massa fluido-filme. Isolando-se C_i tem-se:

$$C_i = C - \frac{R}{k_L} \quad (3.14)$$

Substituindo a Equação 3.14 na Equação 3.13:

$$R = k \left(C - \frac{R}{k_L} \right) \quad (3.15)$$

Rearranjando a Equação 3.15, chega-se nas Equações 3.16 e 3.17:

$$kC = R \left(1 + \frac{k}{k_L} \right) = R \left(\frac{k + k_L}{k_L} \right) \quad (3.16)$$

$$R = \left(\frac{k \cdot k_L}{k + k_L} \right) C \quad (3.17)$$

Como já ilustrado anteriormente, pela Figura 3.2, quando há resistência à transferência de massa, a taxa de reação observada é menor do que a prevista cineticamente, pela menor concentração de substrato disponível para as células, sendo a cinética regida pela constante aparente de reação, K , definida pela Equação 3.18:

$$K = \frac{k \cdot k_L}{k + k_L} \quad (3.18)$$

Combinando as Equações 3.17 e 3.18, tem-se a Equação 3.19:

$$R = K \cdot C \quad (3.19)$$

Desta maneira, a Equação 3.12 se torna na Equação 3.20:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - (K \cdot C) \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \quad (3.20)$$

Agora esta equação será posta em termos adimensionais, começando a definir o comprimento adimensional Z como:

$$Z = \frac{z}{L} \quad (3.21)$$

A Equação 3.20 fica escrita da seguinte maneira:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_z}{L^2} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{v}{L} \frac{\partial C}{\partial Z} - (K.C) \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \quad (3.22)$$

Rearranjando alguns parâmetros, teremos:

$$\frac{L^2}{D_z} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{v.L}{D_z} \frac{\partial C}{\partial Z} - \frac{K.L^2}{D_z} C \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \quad (3.23)$$

Definindo os números adimensionais, assim como Zheng e Gu (1996) definiram em seu trabalho, Peclet e Biot, que entre outras palavras exprimem a natureza convectiva-difusiva e reacional-difusiva, respectivamente.

$$Pe = \frac{v.L}{D_z} \quad (3.24)$$

$$Bi = \frac{K.L^2}{D_z} \quad (3.25)$$

Na realidade, a Equação 3.25 não corresponde exatamente à definição do número de Biot, que consiste na razão existente entre a resistência interna e a externa à transferência de massa por difusão. O número de Biot utilizado foi uma adaptação

utilizada pelos autores, que pelo fato do coeficiente aparente de reação (K) englobar o coeficiente de transferência de massa fluido-filme (k_L) na sua definição (vide Equação 3.18), o mesmo foi utilizado na definição de Biot, ao invés de ser utilizado o próprio k_L . Assim sendo, a Equação 3.23 equivale à Equação 3.26.

$$\frac{L^2}{D_z} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - Pe \frac{\partial C}{\partial Z} - Bi \cdot C \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (3.26)$$

Sendo τ o período de residência no reator e T o tempo adimensional, definidos pelas Equações 3.27 e 3.28, tem-se as Equações 3.29 e 3.30:

$$\tau = \frac{L}{v} \quad (3.27)$$

$$T = \frac{t}{\tau} = \frac{t \cdot v}{L} \quad (3.28)$$

$$\frac{L^2}{\tau D_z} \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - Pe \frac{\partial C}{\partial Z} - Bi \cdot C \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (3.29)$$

$$\frac{v \cdot L^2}{L \cdot D_z} \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - Pe \frac{\partial C}{\partial Z} - Bi \cdot C \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (3.30)$$

Que equivale à:

$$Pe \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - Pe \frac{\partial C}{\partial Z} - Bi \cdot C \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (3.31)$$

Que rearranjando, conduz finalmente à Equação 3.32:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} - \frac{Bi}{Pe} C \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (3.32)$$

Foram aplicadas as mesmas condições de contorno utilizadas na modelagem anterior.

$$C(0, T) = C_{in} \quad (3.33)$$

$$\left. \frac{\partial C(Z, T)}{\partial Z} \right|_{Z=1} = 0 \quad (3.34)$$

3.4. Métodos Numéricos

Para a simulação do comportamento destes reatores será necessário o entendimento de alguns métodos numéricos, os quais serão discutidos em seguida. Como alguns problemas reais podem não ser solucionados através de fórmulas exatas, ou seja, sem solução analítica, surgem os métodos numéricos, que são ferramentas utilizadas na engenharia para uma solução aproximada de problemas de processos químicos, pois estabelecem uma relação funcional entre as variáveis de processo.

A solução de um problema de engenharia pode ser obtida por três maneiras: por métodos analíticos, experimentos em laboratório e por métodos numéricos. Geralmente a solução analítica é restrita a geometrias e condições de contorno simples, fatos que podem distar o problema da realidade. Porém, esta é muito utilizada por vários autores na validação de casos limite de modelos numéricos (as variáveis do modelo são separadas e resolvidas analiticamente uma a uma) e tem a vantagem de obter a solução na forma fechada, requerendo baixos tempos de computação. A experimentação em laboratório trata dos dados reais, porém pode ser de alto custo e de difícil reprodução das condições reais. Já os métodos numéricos praticamente não

possuem restrições, sendo capazes de resolver problemas com condições de contorno complexas, definidos em geometrias arbitrárias. Porém, se faz necessária a validação da metodologia, comparando com resultados já existentes (CUEL, 2009).

O interesse na modelagem matemática de operações em regime transiente tem crescido significativamente devido à sua importância no projeto de reatores de leito fixo e controle de processos (SIMEONOV e STOYANOV, 2003). Vários métodos numéricos têm sido propostos para aproximar equações diferenciais parciais em equações diferenciais ordinárias: método das diferenças finitas (FDM, finite difference method), método dos elementos finitos (FEM, finite element method), método da colocação ortogonal (OCM, orthogonal collocation method), método dos volumes finitos (FVM, finite volume method) e, recentemente, o método da seqüência (SM, sequencing method) proposto por Renou *et al.* (2003). Cada método possui vantagens e desvantagens, dependendo da aplicação do caso.

3.4.1. Método das Diferenças Finita (FDM)

O cálculo da diferença finita é similar a uma rua de mão-dupla, pois possibilita escolher uma equação diferencial e integrá-la numericamente, calculando os valores das funções em um número finito de pontos, sendo chamada de discretização (CONSTANTINIDES e MOSTOUFI, 1999). Se uma série de valores é conhecida, como dados experimentais, por exemplo, podem ser diferenciados ou integrados usando o cálculo de diferença finita. Este método numérico aproxima a solução usando a diferença finita, tornando viável a solução do problema através da discretização das variáveis espaciais, ou seja, tornando o problema contínuo em finito, baseando-se na discretização de uma função em, conforme ilustrado na Figura 3.5.

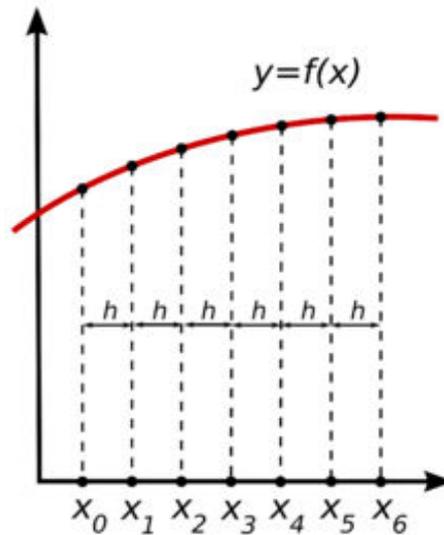


Figura 3.5: Espaço discretizado de uma função genérica.

Seja x_0 um número qualquer e h positivo; a malha de passo h associada a x_0 é o conjunto de pontos e escrito pela Equação 3.35:

$$x_i = x_0 \pm i \cdot h \quad i = 1, 2, \dots \quad (3.35)$$

Em seguida, gera-se aproximações para as derivadas das variáveis dependentes que aparecem nas equações diferenciais. Para cada ponto na malha x_i , no interior do intervalo, onde a equação diferencial torna-se:

$$y'(x_i) \approx \frac{y_{i+1} - y_i}{h} \quad (3.36)$$

$$y'(x_i) \approx \frac{y_i - y_{i-1}}{h} \quad (3.37)$$

$$y'(x_i) \approx \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2h} \quad (3.38)$$

Sendo as Equações 3.36, 3.37 e 3.38 fórmulas avançada, atrasada ou centrada da primeira derivada, respectivamente. A Equação 3.39 é aproximação por diferença central da derivada segunda:

$$y''(x_i) \approx \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} \quad (3.39)$$

Em seguida aplica-se estas aproximações obtidas nas equações diferenciais, viabilizando a solução da equação.

3.4.2. Método dos Volumes Finitos (FVM)

Muito similar ao FDM, este método baseia-se no conceito de balanço local de fluxo dos fenômenos físicos, feito em cada volume delimitado (ou volume de controle) num meio contínuo, de tal modo que satisfaça as condições de contorno impostas, dentro de um certo grau de aproximação. A quantidade líquida de um fluxo que atravessa um volume por unidade de tempo é calculada pela integração, da diferença entre o que entra e sai destas fronteiras, que é conseguido de forma mais genérica pela integração de equações diferenciais parciais. Também é muito utilizado na literatura de dinâmica de fluidos computacional (CFD) (VERSTEEG e MALALASEKERA, 2007).

A interpretação física direta, poder de aplicá-lo diretamente sobre malhas com espaçamento não-uniformes, não apresentar problemas de instabilidade ou convergência, pois está obedecendo à lei de conservação, e a versatilidade de aplicação desde geometria simples até as mais complexas são as principais vantagens do FVM, além de possuir também as mesmas vantagens do FDM (MUNIZ, 2003).

3.4.3. Método da Seqüência (SM)

O SM foi desenvolvido por Renou *et al.* (2003), utilizado na solução das equações diferenciais parciais, como equações de convecção-difusão-reação. A solução consiste na divisão do comprimento do reator em um número de malhas n , sendo que, para cada uma destas malhas, assume-se que ocorra seqüencialmente cada diferente fenômeno (convecção, difusão e reação), num determinado intervalo de tempo Δt . Na realidade, os três fenômenos ocorrem simultaneamente, mas este método coloca o problema sob outro ponto de vista: se o intervalo de tempo for pequeno o suficiente, pode-se assumir a ocorrência separada de cada fenômeno, numa seqüência ordenada pela importância de cada um em relação aos demais. O intervalo de tempo Δt é calculado pelo tamanho da malha dividido pela velocidade do escoamento. Quanto maior for o número de malhas discretizado, maior será a precisão do método e conseqüentemente, menor o erro. Depois de determinar a ordem dos fenômenos, formula-se as equações, as condições de contorno e por fim efetuar-se a simulação de cada subsistema. Para cada etapa resolvida, ou seja, a cada malha resolvida, a solução desta se torna condição inicial para o próximo subsistema.

A literatura dispõe de poucos trabalhos envolvendo o método da seqüência. Fabiano (2005), na qual o presente trabalho é uma extensão, que simula um RAHLF pelo SM foi um dos poucos encontrados envolvendo este método numérico.

4. Material e Método

A seguir serão apresentadas as metodologias das soluções das equações envolvidas na solução das equações.

4.1. Método dos Volumes Finitos (FVM)

A convenção usual dos métodos CFD é mostrada na Figura 4.1 (PINTO e LAGE, 2001). A Equação 3.32, que fora desenvolvida anteriormente, é integrada no volume de controle em torno do ponto P, sendo assim descrita pela Equação 4.1:

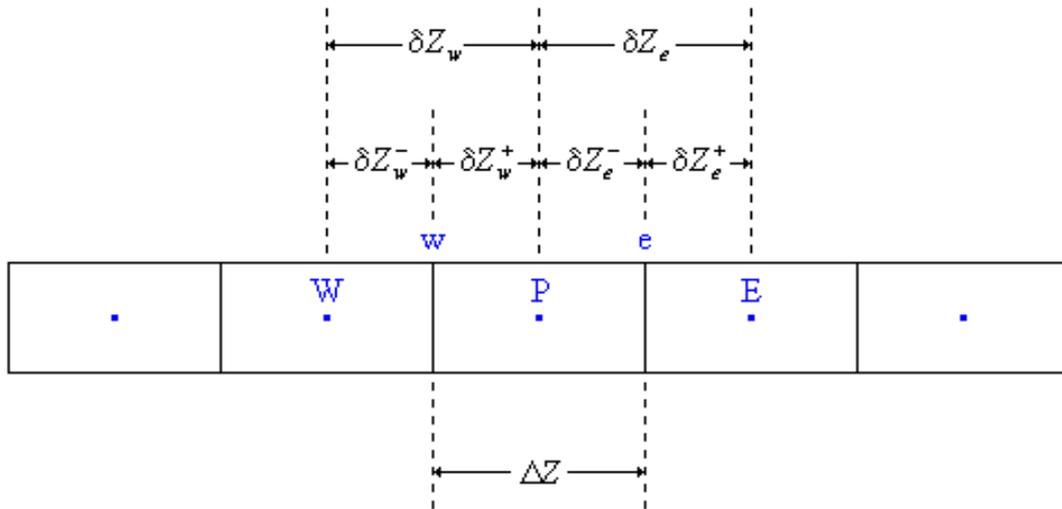


Figura 4.1 – Malha unidimensional mostrando típico volume de controle.

$$\int_T^{T+\Delta T} \int_w^e \frac{\partial C}{\partial T} dZdT = \frac{1}{Pe} \int_T^{T+\Delta T} \int_w^e \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} dZdT - \int_T^{T+\Delta T} \int_w^e \frac{\partial C}{\partial Z} dZdT - \frac{Bi}{Pe} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \int_T^{T+\Delta T} \int_w^e C dZdT \quad (4.1)$$

Desenvolvendo-se esta equação, chega-se nas Equações 4.2 e 4.3:

$$(C_P|_{T+\Delta T} - C_P|_T)\Delta Z = \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right)_w^e \Delta T - (C)_w^e \Delta T - \frac{Bi}{Pe} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} C_P \Delta Z \Delta T \quad (4.2)$$

$$(C_P - C_P^0)\Delta Z = \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right)_w^e \Delta T - (C)_w^e \Delta T - \frac{Bi}{Pe} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} C_P \Delta Z \Delta T \quad (4.3)$$

As derivadas podem ser aproximadas por diferenças centrais, uma das mais utilizadas na literatura (FORTUNA, 2000), como ilustrado pela Equação 4.4:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right)_w^e = \frac{C_E - C_P}{\delta Z_e} - \frac{C_P - C_W}{\delta Z_w} \quad (4.4)$$

Os valores de C interpolados nas faces, mostrados pelas Equações 4.5 e 4.6:

$$C_E = \frac{\delta Z_e^+ C_P + \delta Z_e^- C_E}{\delta Z_e} \quad (4.5)$$

$$C_W = \frac{\delta Z_w^+ C_W + \delta Z_w^- C_P}{\delta Z_w} \quad (4.6)$$

Substituindo estas aproximações na Equação 4.3, a equação de diferenças finitas para o ponto P pode ser escrita como mostram as Equações 4.7 e 4.8:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\Delta Z}{\Delta T} + \frac{1}{Pe} \frac{1}{\delta Z_e} + \frac{1}{Pe} \frac{1}{\delta Z_w} + \frac{\delta Z_e^+}{\delta Z_e} - \frac{\delta Z_w^-}{\delta Z_w} + \frac{Bi}{Pe} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \Delta Z \right) C_P \\ & = \left(\frac{1}{Pe} \frac{1}{\delta Z_e} - \frac{\delta Z_e^-}{\delta Z_e} \right) C_E + \left(\frac{1}{Pe} \frac{1}{\delta Z_w} - \frac{\delta Z_w^+}{\delta Z_w} \right) C_W + \frac{\Delta Z}{\Delta T} C_P^0 \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$a_P C_P = a_E C_E + a_W C_W + b \quad (4.8)$$

Em $Z=0$, $C_W = C_0$. Assim, a equação de diferenças finitas para o ponto P pode ser escrita pela Equação 4.9:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\Delta Z}{\Delta T} + \frac{1}{Pe} \frac{1}{\delta Z_e} + \frac{1}{Pe} \frac{1}{\delta Z_w^+} + \frac{\delta Z_e^+}{\delta Z_e} - \frac{\delta Z_e^+}{\delta Z_e} + \frac{Bi}{Pe} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \Delta Z \right) C_P \\ & = \left(\frac{1}{Pe} \frac{1}{\delta Z_e} - \frac{\delta Z_e^-}{\delta Z_e} \right) C_E + \left(\frac{1}{Pe} \frac{1}{\delta Z_w^+} + 1 \right) C_W + \frac{\Delta Z}{\Delta T} C_P^0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

Em $Z=1$, temos a Equação 4.10:

$$\left. \frac{\partial C(T, Z)}{\partial Z} \right|_{Z=1} = 0 \quad (4.10)$$

As Equações 4.7, 4.9 e 4.11 formam o conjunto de equações que devem ser resolvidas simultaneamente para obter o comportamento dinâmico do reator.

$$\left(\frac{\Delta Z}{\Delta T} + \frac{1}{Pe} \frac{1}{\delta Z_w} + 1 - \frac{\delta Z_w^-}{\delta Z_w} + \frac{Bi}{Pe} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \Delta Z \right) C_P = \left(\frac{1}{Pe} \frac{1}{\delta Z_w} - \frac{\delta Z_w^+}{\delta Z_w} \right) C_W + \frac{\Delta Z}{\Delta T} C_P^0 \quad (4.11)$$

Este método pode ser utilizado para resolver problemas que tenham pelo menos uma coordenada espacial, ou seja, valores de contorno, e também na solução de problemas de valores iniciais, que são compostos pela solução de sucessivos problemas de valor de contorno para cada instante (PINTO e LAGE, 2001).

Depois de definido o sistema de equações a ser resolvido, deve-se discretizar o domínio e as equações diferenciais, ou seja, estas equações são aproximadas por

equações algébricas (em simulações estacionárias) ou equações algébrico-diferenciais (em simulações transientes), estando estas equações localizadas em um conjunto de pontos ou regiões discretas no espaço e no tempo, compondo a malha computacional. Em seguida resolve-se estas equações geradas, obtendo-se os valores para as variáveis nas regiões ou pontos discretos. Assim, analisa-se o problema a ser estudado via tratamento de dados ou ferramentas gráficas. Sendo gráfico de vazões, de taxas de transferência, de forças de arrastes, entre outros, para equações de regime estacionário e gráficos de curvas ou superfícies de nível, gráficos animados em problemas transientes (MUNIZ, 2003).

Porém, este método requer um esforço maior na obtenção das funções de interpolação quando o sistema é de alta ordem (em casos de modelagens bi e tridimensionais), pois há a necessidade de dois níveis de aproximação: integração e interpolação. O FVM resolve modelos que sejam total ou parcialmente a parâmetros distribuídos. Os modelos podem ser formados por equações diferenciais ordinárias ou parciais. Muitas vezes confundido com o método das diferenças finitas, pois as equações discretizadas obtidas à partir desta têm dedução puramente matemática, já o FVM tem dedução física.

A principal vantagem do FVM em relação ao FDM é o fato de manter a conservação das propriedades em cada volume de controle, porém requer um esforço computacional maior em relação ao primeiro, ao se utilizar funções de interpolação de alta ordem (MUNIZ, 2003).

4.2. Método da Seqüência (SM)

Resolvendo a Equação 3.32 pelo método da seqüência, tem-se a seguinte seqüência de cálculo. Lembrando que apesar de ocorrer na maioria das vezes, não necessariamente é esta a ordem com que aparecem os fenômenos como seqüência de cálculo, que será ilustrada a seguir.

4.2.1. Subsistema convectivo

A Equação 4.12 representa o subsistema convectivo, e as Equações 4.13 e 4.14 são as condições de contorno e inicial, respectivamente, na qual o asterisco representa o estado variável associado ao subsistema:

$$\frac{\partial C^*}{\partial T} = -\frac{\partial C^*}{\partial Z} \quad (4.12)$$

$$C^*(0, T) = C_{in}(T) \quad (4.13)$$

$$C^*(Z, 0) = C_0(Z) \quad (4.14)$$

A resolução deste subsistema é a parte mais simples do algoritmo: a cada período, as condições são movidas um passo à frente da malha, as saídas de concentrações são removidas e a concentração na entrada do reator é colocada na primeira posição da malha.

4.2.2. Subsistema Difusivo

A solução obtida anteriormente torna-se a condição inicial para este subsistema. A Equação 4.15 representa o subsistema difusivo. As Equações 4.16 e 4.17 são as condições de contorno, e a Equação 4.18 é o estado variável da difusão para um período Δt .

$$\frac{\partial C^{**}}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C^{**}}{\partial Z^2} \quad (4.15)$$

$$C^{**}(0, T) = C_{in}(T) \quad (4.16)$$

$$\left. \frac{\partial C^{**}(Z, T)}{\partial Z} \right|_{Z=1} = 0 \quad (4.17)$$

$$C^{**}(Z, 0) = C_{\Delta t}^*(Z) \quad (4.18)$$

A solução da Equação 4.15 é feita através do método das diferenças centrais, cuja fórmula genérica é apontada pela Equação 4.19:

$$\frac{\partial C_{N+1}^{**}}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{C_{N+2}^{**} - 2C_{N+1}^{**} + C_N^{**}}{(\Delta Z)^2} \quad (4.19)$$

Porém, segundo a condição de contorno apresentada na Equação 4.17, $C_{N+1} = C_{N+2}$. Portanto a Equação 4.20 representa a derivada dos últimos termos:

$$\frac{\partial C_N^{**}}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{C_N^{**} - C_{N+1}^{**}}{(\Delta Z)^2} \quad (4.20)$$

Todo subsistema difusivo é ilustrado pela Equação 4.21 na forma de matriz:

$$\begin{bmatrix} \dot{C}_2^{**} \\ \dot{C}_3^{**} \\ \vdots \\ \dot{C}_N^{**} \\ \dot{C}_{N+1}^{**} \\ \dot{C}_1^{**} \end{bmatrix} = \frac{1}{Pe (\Delta z)^2} \left(\begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_2^{**} \\ C_3^{**} \\ \vdots \\ C_N^{**} \\ C_{N+1}^{**} \\ C_1^{**} \end{bmatrix} \right) \quad (4.21)$$

4.2.3. Subsistema Reacional

O subsistema reacional é descrito pela Equação 4.22, seguido de sua condição de contorno (Equação 4.23).

$$\frac{\partial C^*}{\partial T} = -\frac{Bi}{Pe} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} C \quad (4.22)$$

$$C(Z, 0) = C_{\Delta t}^{**} \quad (4.23)$$

A solução de todas estas séries de equações é a solução geral da Equação 3.32, para uma malha de período Δt , sendo que esta série é repetida n (número de malhas) vezes. De fato, em cada subsistema observa-se que:

- todo conteúdo do reator se move para a saída de acordo com a velocidade;
- a dispersão ocorre ao longo do reator e
- a reação ocorre de acordo com as taxas em cada local da malha.

A Figura 4.2 mostra o algoritmo para a resolução de todas estas etapas do SM via Matlab.

```

Pe=1000; % Peclet
Bi=1; % Biot
epsilon=0.4; % porosidade do leito
N=100; % número de malhas
dz=1/N; % espaço discretizado
dt=dz; % passo de tempo
Npl=N+1;
t=0:dt:2; % intervalo de tempo

% Inicialização
result=zeros(Npl,length(t));
c_in=ones(1,length(t));

% Cálculo da matriz de difusão
matA=-2/dz^2*eye(N);
for i=1:N-1
    matA(i,i+1)=1/dz^2;
    matA(i+1,i)=1/dz^2;
end
matA(N,N)=-1/dz^2;
matA=matA*1/Pe(j);
matB=zeros(N,1);
matB(1)=1/(Pe*dz^2);
matAe=[matA matB; zeros(1,N) 0];
matAexp=expm(matAe*dt);

% Simulação do loop
for i=2:length(t)
    % Convecção
    result(1,i)=c_in(1);
    result(2:Npl,i)=[result(1,i-1); result(2:Npl-1,i-1)];
    % Difusão
    resulte=[result(2:end,i); result(1,i)];
    resulte=matAexp*resulte;
    result(1,i)=c_in(i-1);
    result(2:end,i)=resulte(1:end-1);
    % Reação
    result(1,i)=c_in(i-1);
    result(2:end,i)=exp(-Bi(j)/Pe*(1-epsilon)/epsilon*dt)*result(2:end,i);
end

```

Figura 4.2 – Código do Matlab para o caso linear

Estas aproximações, que na realidade resumem o algoritmo descrito anteriormente, podem ser usadas variando-se os números de Peclet e Biot. Renou *et al.* (2003) desenvolveram este método para a equação de convecção-difusão-reação

em um reator tubular de alta dispersão, comparando estes valores com a solução exata e também com os valores obtidos pelo FDM.

O SM apresenta as seguintes vantagens: precisão, estabilidade, simplicidade, aplicabilidade em tempo real facilidade de uso e tempo de demanda de CPU baixo.

Porém no trabalho de Fabiano (2005) este método apresentou um desvio de comportamento na entrada do reator. Segundo a autora, este fato se dá porque a condição de contorno de entrada de Danckwerts (1953), na qual foi utilizada, que postulam que antes da entrada no reator há apenas convecção e logo após a entrada há convecção e difusão, assim sendo, a separação destes dois fenômenos leva a uma perda do gradiente de concentração, gerando um ponto de descontinuidade. Para obter-se o gradiente adequado, o número de malhas deve ser significativamente ampliado no início do reator, para contornar este tipo de problema (RENOU *et al.*, 2003). No presente trabalho foi alterada esta condição de entrada, sendo aplicada a mesma que Zheng e Gu (1996) utilizaram.

5. Resultados e Discussão

Foram realizados três estudos de caso, no primeiro caso adotando-se a modelagem adimensional e comparou-se as soluções dos métodos da seqüência e dos volumes finitos e concomitantemente ilustrar os efeitos do números de Peclet e Biot sobre o processo; no segundo caso, também através da modelagem adimensional e pelo método da seqüência, ilustrar um processo de fermentação de um reator tubular de leito fixo, comparando-os com dados experimentais; e para o terceiro estudo de caso o período da partida de um RAHLF na remoção da DQO, utilizando a modelagem pseudo-homogênea e também pelo método da seqüência.

5.1. Estudo de Caso 1 – estudo comparativo entre FVM e SM

Foi feito um estudo comparativo entre os métodos SM e FVM na solução da equação convecção-difusão-reação. A modelagem utilizada foi a adimensional, escrita em termos dos números de Peclet e Biot, assim descrita na seção 3.3.2, e nesta simulação variou-se os valores destes números. O reator em questão se trata de um reator tubular, assim representado pela Equação 3.32 e as características estão listadas na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros do estudo de caso 1

| Parâmetro | Valor | Unidade |
|---------------|-------|---------|
| n | 100 | malhas |
| L | 0,37 | m |
| ε | 0,4 | - |
| D | 0,28 | m |

Trata-se de uma simulação temporal do perfil do reator, ou seja, de como se encontra a reação após um tempo decorrido, com pontos de medida apenas na entrada e saída do reator, sendo C_L a concentração do substrato na saída do reator e C_0 na entrada, variando a relação C_L/C_0 de zero a um, sendo esta mesma situada no eixo das ordenadas. No eixo das abscissas, encontra-se o tempo adimensional, T , já definido pela Equação 3.28, que significa quantas vezes o tempo corresponde ao tempo de residência.

As Figuras 5.1 e 5.2 delineiam a influência do número de Bi sobre o perfil de concentrações: mantendo-se Pe constante e igual a 1 e aumenta-se Bi : a concentração do efluente tende a diminuir, sendo o consumo do substrato maior, pois quanto maior for o valor de Bi , maior é a taxa de reação (ver Equação 3.25). Estas ocorrências foram ilustradas utilizando FVM e SM, respectivamente. Ambos os métodos forneceram praticamente os mesmos resultados.

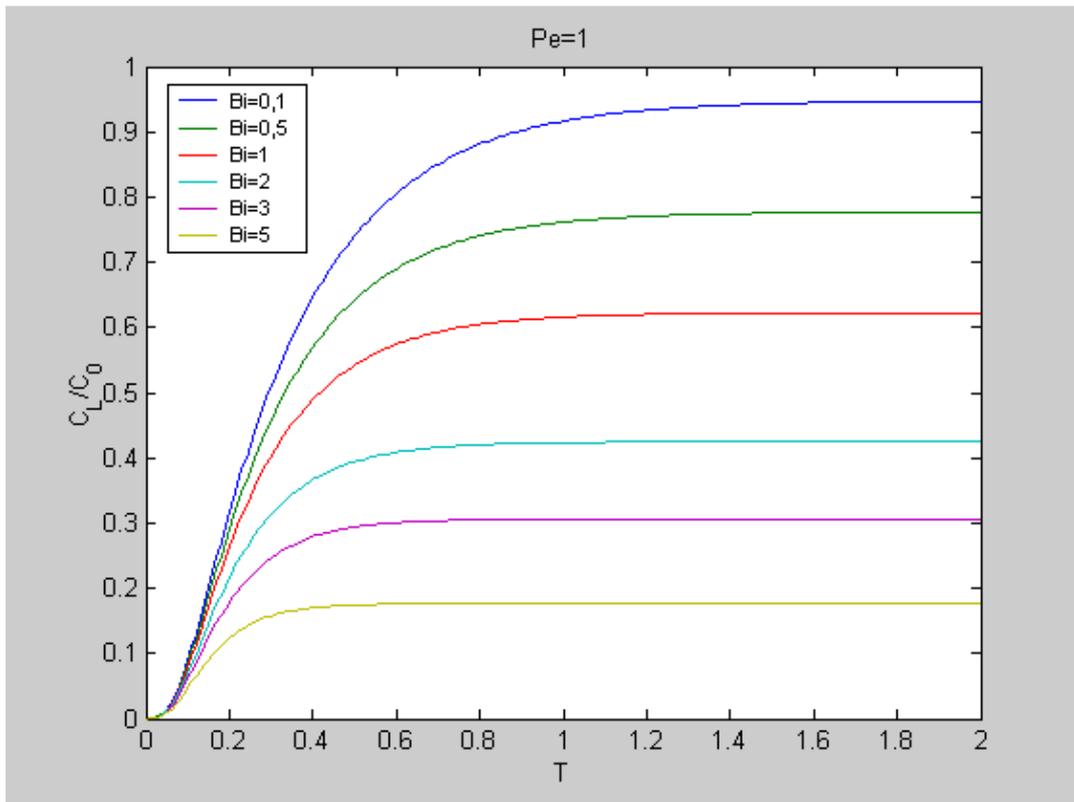


Figura 5.1 – Efeito do parâmetro Bi sobre a conversão pelo FVM.

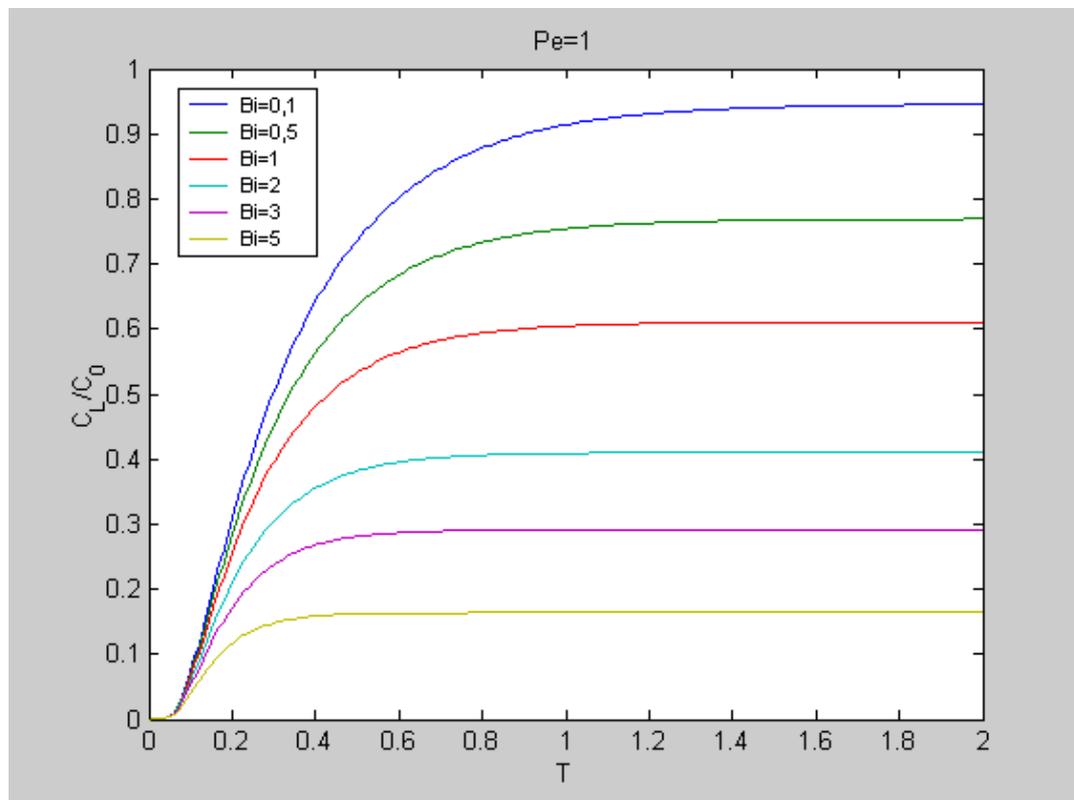


Figura 5.2 – Efeito do parâmetro Bi sobre a conversão pelo SM.

As figuras a seguir mostram o efeito de Pe sobre o perfil do reator, com Bi mantido constante igual a 1. Ao aumentar-se Pe , já definido pela Equação 3.24, cujo valor exprime a natureza convectiva-difusiva do processo, entre outras palavras, significa que houve aumento na velocidade e por conseqüência na vazão (se o comprimento do reator for constante), portanto menor será a conversão, pois com a vazão muito alta no reator, não há tempo suficiente para que a reação ocorra. Estas ocorrências também foram ilustradas utilizando FVM (Figuras 5.3 e 5.4) e SM (Figura 5.5). Porém estes dois métodos não forneceram as mesmas respostas: o FVM gerou respostas oscilatórias e superiores ao limite à medida que se aumenta Pe (Figura 5.3).

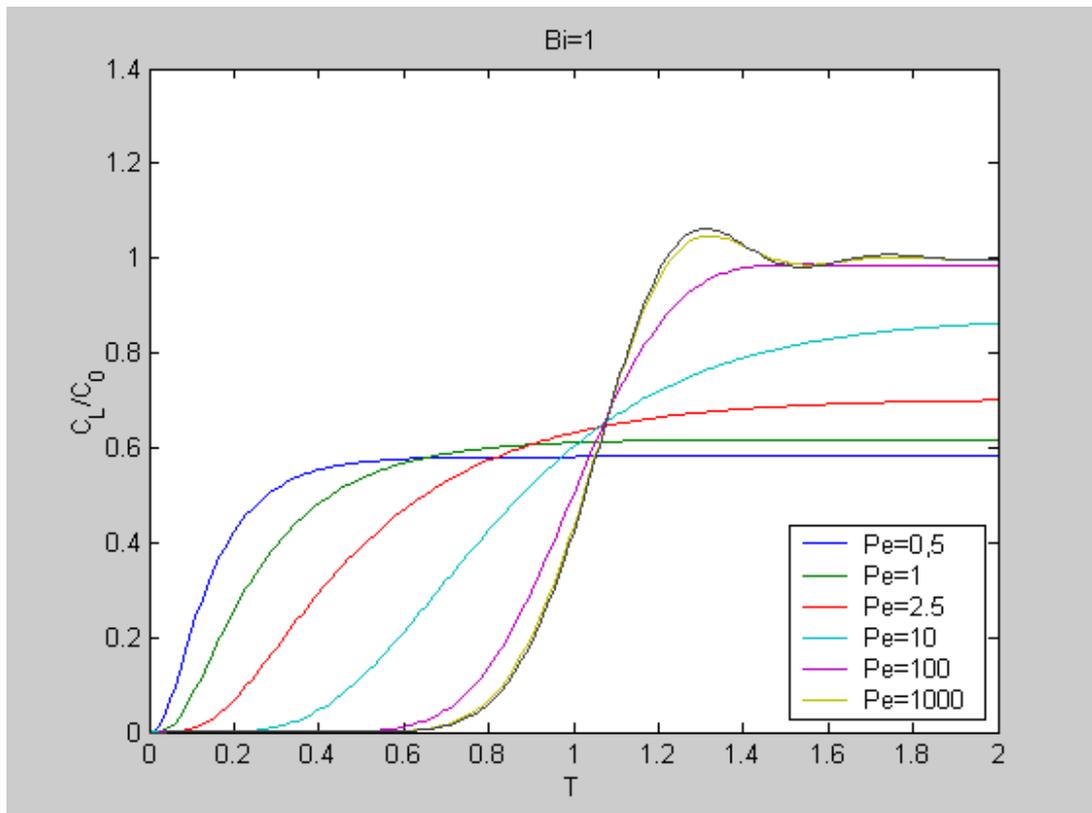


Figura 5.3 – Efeito do parâmetro Pe sobre a conversão pelo FVM.

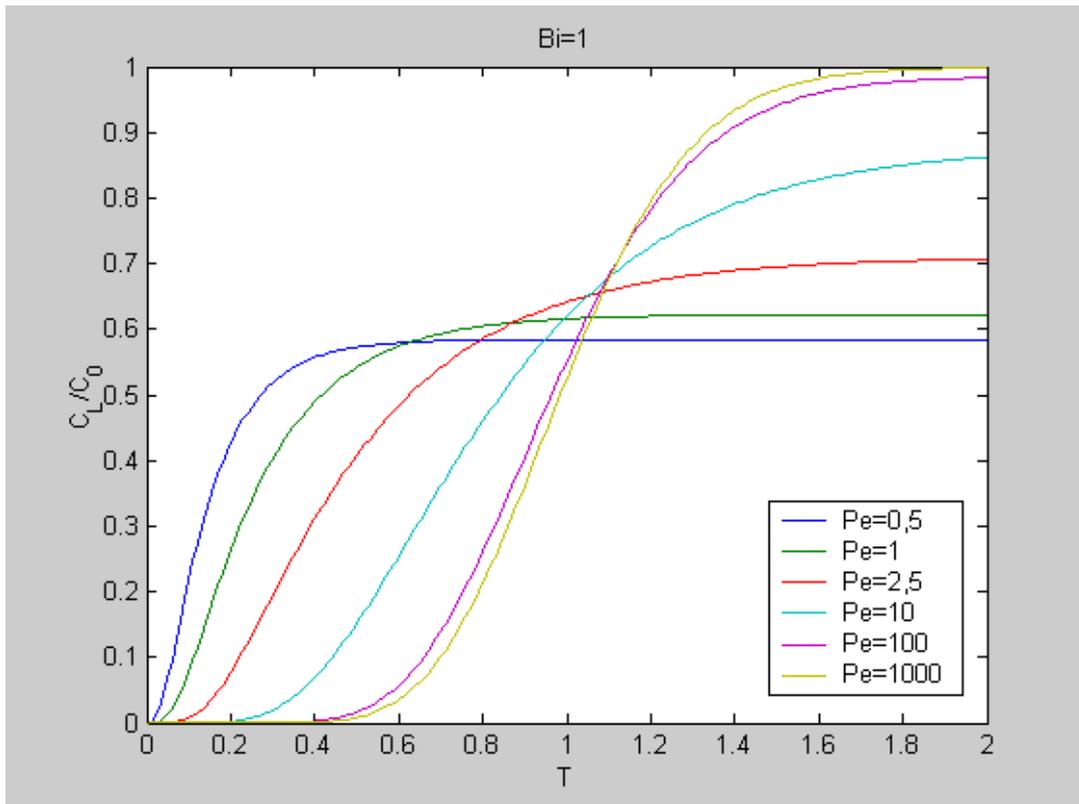


Figura 5.4 - Efeito do parâmetro Pe sobre a conversão pelo FVM *upwind*.

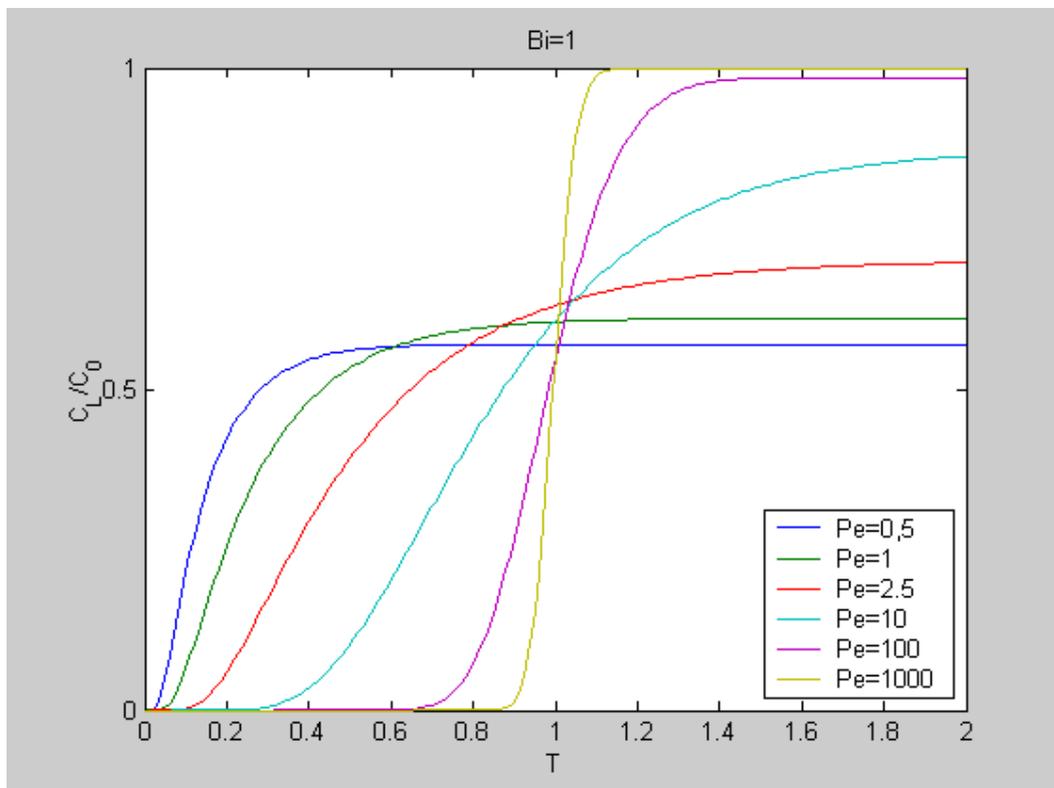


Figura 5.5 - Efeito do parâmetro Pe sobre a conversão pelo SM.

Segundo Fortuna (2000), o esquema de diferença central utilizado nas aproximações das derivadas deve ser empregado apenas para números de Peclet pequenos (geralmente inferior à 2). Uma das maiores inadequações do esquema de diferença central é a incapacidade de identificar a direção do fluxo (VERSTEEG e MALALASEKERA, 2007). Porém foi possível contornar esta incapacidade, adotando o esquema de diferença *upwind*, que leva em conta a direção do fluxo quando determina-se o valor na face da célula, sendo tomado como igual ao valor do nó à montante. Com este esquema, conseguiu-se eliminar a resposta oscilatória, porém este esquema não evitou outra imperfeição, conhecida por falsa difusão, onde as propriedades transportadas estão mais espalhadas (comparar as Figuras 5.4 e 5.5). Já o SM não apresentou nenhum problema, independente de valores elevados de Peclet, retratando com mais coerência o perfil do reator.

5.2. Estudo de caso 2 – Simulação e dados experimentais do período da partida pelo SM

Foi aplicado o SM na solução do período da partida (*startup*), da fermentação de ácido láctico em reator tubular com células imobilizadas. O modelo matemático adotado neste estudo de caso também foi o adimensional, como descrito na seção 3.3.2. Nesta modelagem foram admitidos os mesmos valores do reator do estudo de caso anterior, já citados pela Tabela 5.1. Também foi realizado um perfil temporal do reator, análogo ao estudo de caso anterior: com pontos na entrada e saída do reator, decorrido tempos de reação. Porém, neste caso foi feita a simulação comparando-a com dados experimentais. O processo em questão se trata da fermentação de ácido láctico, que fora realizada por Gencer e Mutharasan (1983), utilizando extrato com células de *Lactobacillus delbrückii* imobilizadas, cujos dados Zheng e Gu

(1996) também utilizaram em seu trabalho para comparar com a solução analítica aproximada via transformada de Laplace.

De acordo com Donald (1984), a cinética de reação para fermentação de ácido láctico com células imobilizadas é de primeira ordem, portanto esta foi adotada. Também foi admitido dispersão axial e resistência à transferência de massa. Foram simuladas quatro corridas do perfil temporal do reator, variando-se os valores de Pe e Bi. Na Tabela 5.2 encontram-se os valores experimentais dos pontos das respectivas corridas nos tempos.

Tabela 5.2 – Valores de Peclet e Biot na fermentação de ácido láctico no período *startup*.

| Corrida 1 | | Corrida 2 | | Corrida 3 | | Corrida 4 | |
|-----------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|
| Pe=0,220 | Bi=0,355 | Pe=0,289 | Bi=0,251 | Pe=0,305 | Bi=0,200 | Pe=0,380 | Bi=0,132 |
| T | C _l /C ₀ |
| 0,0158 | 0,0727 | 0,0359 | 0,1454 | 0,0190 | 0,0642 | 0,0199 | 0,0149 |
| 0,0387 | 0,2424 | 0,0863 | 0,3333 | 0,1189 | 0,5273 | 0,1438 | 0,5394 |
| 0,0406 | 0,1939 | 0,1224 | 0,5333 | 0,2288 | 0,7636 | 0,2156 | 0,6909 |
| 0,0658 | 0,4012 | 0,1663 | 0,6667 | 0,3098 | 0,8606 | 0,3060 | 0,7879 |
| 0,0929 | 0,4848 | 0,4074 | 0,8364 | 0,7245 | 0,9091 | 0,6299 | 0,9442 |
| 0,1258 | 0,6545 | 0,5470 | 0,8606 | 0,7436 | 0,9212 | 1,3672 | 0,9636 |
| 0,1356 | 0,6788 | | | | | | |
| 0,1975 | 0,7879 | | | | | | |
| 0,2486 | 0,7758 | | | | | | |
| 0,3041 | 0,8303 | | | | | | |

Também foi calculado a somatória dos erros, como mostrado pela Equação 5.1, que esboça o quão a simulação se desvia da realidade. O mesmo foi calculado pelo próprio Matlab, e os valores se encontram na Tabela 5.3.

$$erro^2 = \sum(\text{valor previsto} - \text{valor experimental})^2 \quad (5.1)$$

Tabela 5.3 – Valores dos erros para cada corrida.

| $\sum \text{erro}^2$ | | | |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|
| Corrida 1 | Corrida 2 | Corrida 3 | Corrida 4 |
| 0,0146 | 0,0070 | 0,084 | 0,0053 |

As Figuras 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 ilustram graficamente a comparação entre a previsão obtida na simulação pelo SM com os dados experimentais, já citados na Tabela 5.2 e pôde-se observar que o erro pertinente a esta simulação foi pequeno, como fora também evidenciado na Tabela 5.3, com os valores previstos coincidindo ou estando muito próximos aos dados experimentais, garantindo exatidão e confiabilidade ao método.

A corrida 1 (Figura 5.6) apresentou a maior conversão de substrato ao atingir o estado estacionário, seguida pelas corridas 2, 3 e 4, respectivamente (Figuras 5.7, 5.8 e 5.9), sendo este resultado proveniente da combinação dos valores menores de número de Peclet (mais tempo de permanência no reator e conseqüentemente maior tempo para que a reação ocorra) e maiores números de Biot (alta resistência interna à transferência de massa e também alta taxa reacional, logo alto consumo). O tempo requerido para estas rotinas serem executadas no Matlab foi de apenas 0,094 segundos cada, evidenciando o baixo tempo computacional requerido pelo SM.

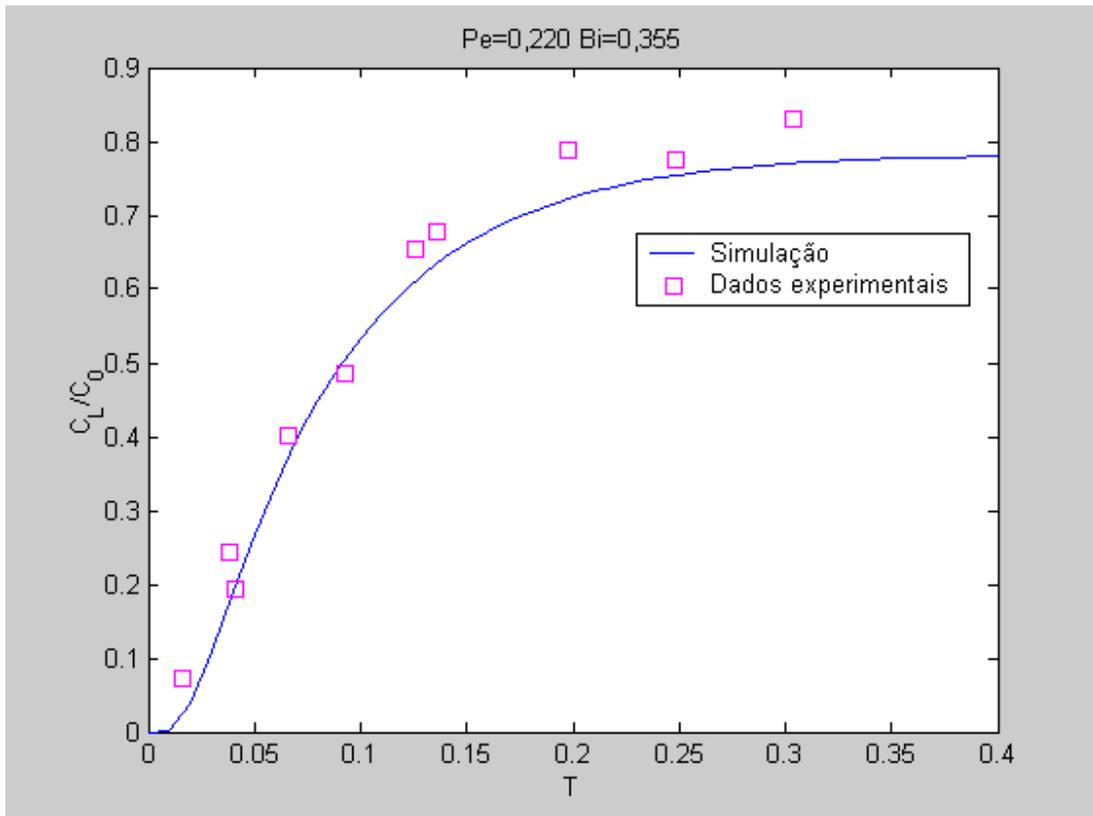


Figura 5.6 – Dados experimentais e simulação pelo SM da corrida 1.

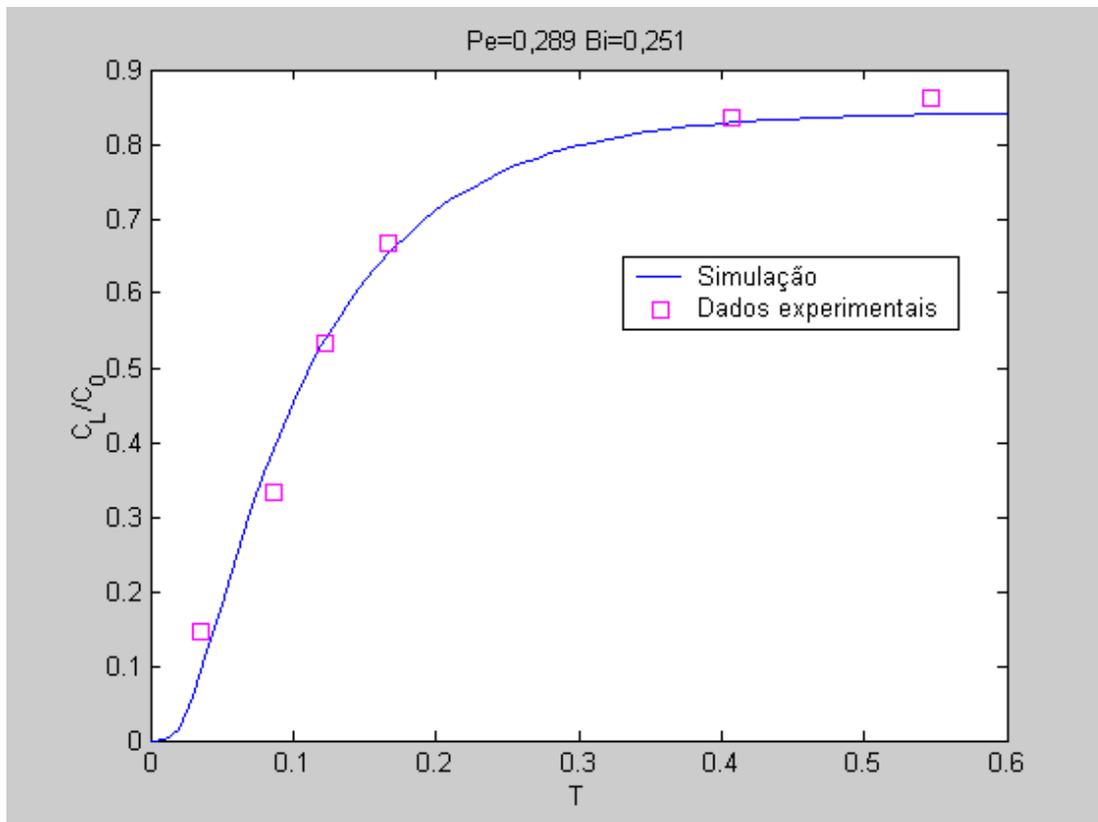


Figura 5.7 – Dados experimentais e simulação pelo SM da corrida 2.

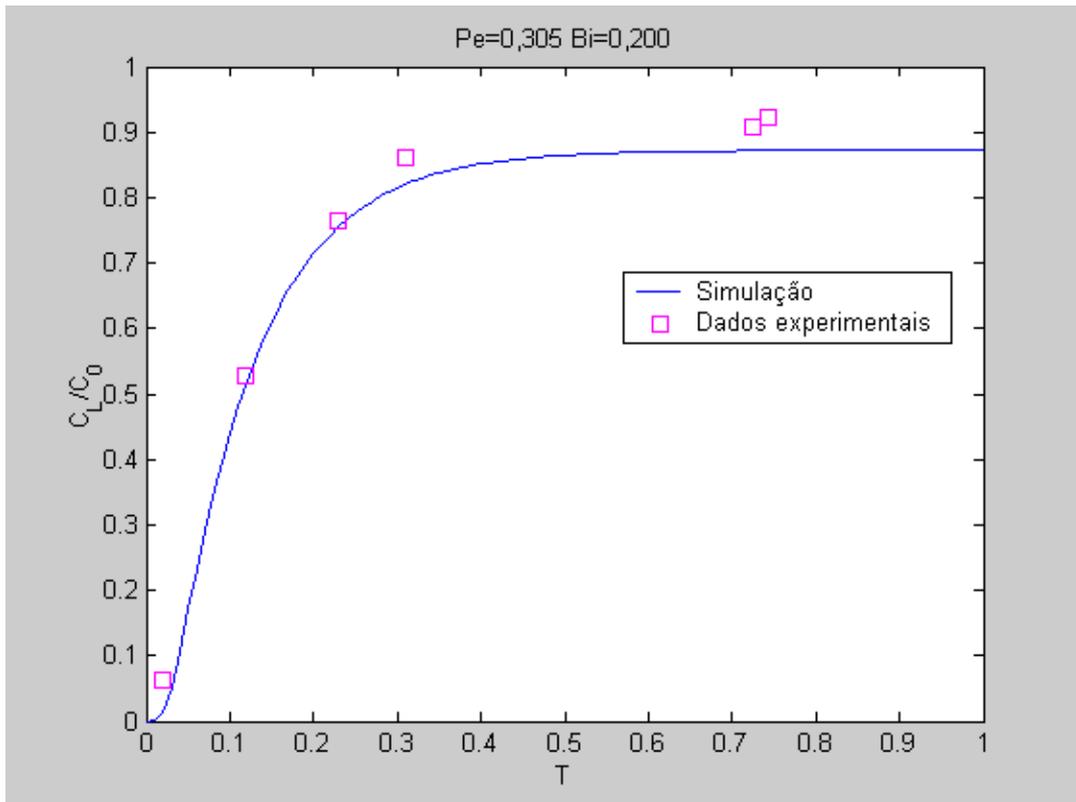


Figura 5.8 – Dados experimentais e simulação pelo SM da corrida 3.

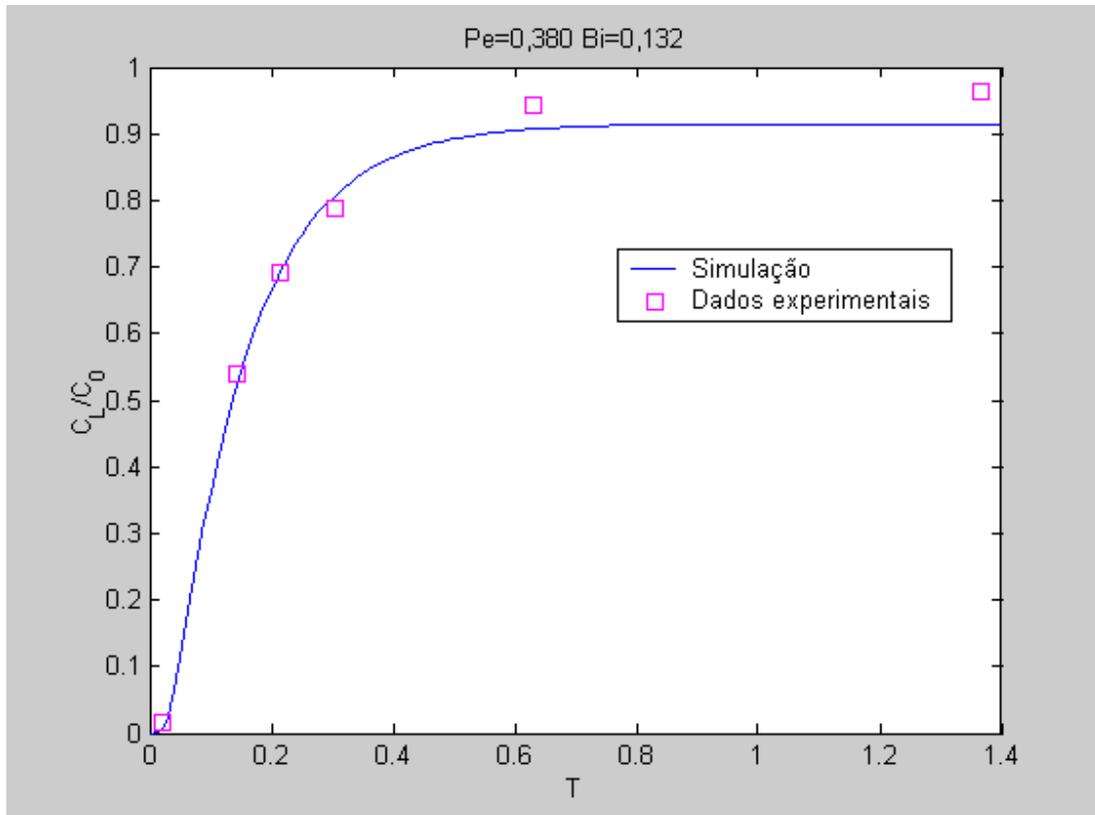


Figura 5.9 – Dados experimentais e simulação pelo SM da corrida 4.

5.3. Estudo de caso 3 – Simulação do período da partida de RAHLF pelo SM

Esta simulação se trata do perfil espacial de um RAHLF em um processo de redução de DQO (demanda química de oxigênio) de um efluente, em tempos pré-determinados, pelo SM. A DQO de um efluente consiste na quantidade de oxigênio necessária para oxidar toda matéria orgânica existente, sendo a unidade da mesma em mg de O₂ por litro do efluente.

A modelagem utilizada foi a de reator pseudo-homogêneo, já descrita na seção 3.3.1, sendo esta simulação regida pela Equação 3.8. Foram realizadas três simulações, variando-se o número de malhas discretizadas.

O RAHLF foi inicialmente construído em escala de bancada na Escola de Engenharia de São Carlos – USP, conforme esboçado na Figura 3.1. Com estas dimensões, através da modelagem matemática e com o conhecimento das condições operacionais, foi possível um aumento de escala, análise e controle de um novo sistema. O reator em questão trata-se de uma extensão de Fabiano (2005) possui as mesmas dimensões, parâmetros e fatores calculados do mesmo trabalho e que estão listadas na Tabela 5.4. Lembrando que v, C_{in}, L e n são parâmetros e $k_1, D_z, X_r, \varepsilon$ e Ω são fatores calculados.

Tabela 5.4 – Dados utilizados na modelagem do RAHLF

| Dados | Valor | Unidade |
|---------------|-----------------------|---|
| v | $2,4 \times 10^{-2}$ | m.min ⁻¹ |
| C_{in} | 341 | mg.L ⁻¹ |
| L | 14 | M |
| k_1 | $2,16 \times 10^{-6}$ | L.mg SSV ⁻¹ .min ⁻¹ |
| D_z | 0,21 | m ² .min ⁻¹ |
| X_r | $13,8 \times 10^3$ | mg SSV.L ⁻¹ |
| n | 50, 100 e 400 | malhas |
| ε | 0,4 | - |
| Ω | 0,1435 | - |

Fabiano (2005) estudou RAHLF para tratamento de águas residuárias em escala de bancada e regime transiente, também simulado pelo SM. O que difere o presente são as condições de contorno utilizadas: a condição de contorno de entrada (Equação 3.9), sendo adotada a mesma que Zheng e Gu (1996) utilizaram. Já a condição de saída do reator foi a mesma, conhecida por condição contorno de saída de Danckwerts (1953), na qual se admite não haver fluxo difusivo na saída do reator (Equação 3.10).

Os resultados das simulações das discretizações utilizadas no modelo obtido através do SM são apresentados a seguir, nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12, que mostram o perfil espacial do RAHLF nas discretizações realizadas. Ao se trabalhar com número reduzido de malhas, como mostra a Figura 5.10, no início do reator a curva de conversão é mais acentuada, e conforme se aumenta o número de malhas, como mostram as Figuras 5.11 e 5.12, a curva do início vai se tornando mais suave.

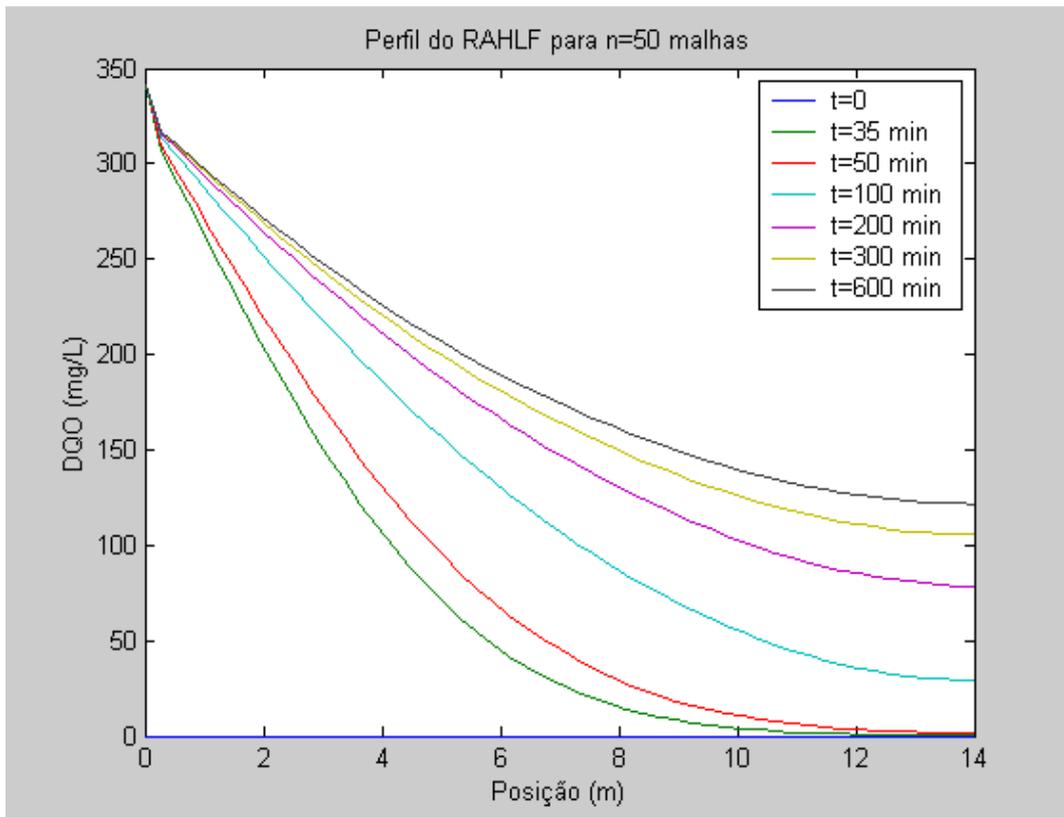


Figura 5.10 – Perfil espacial do reator em 50 malhas.

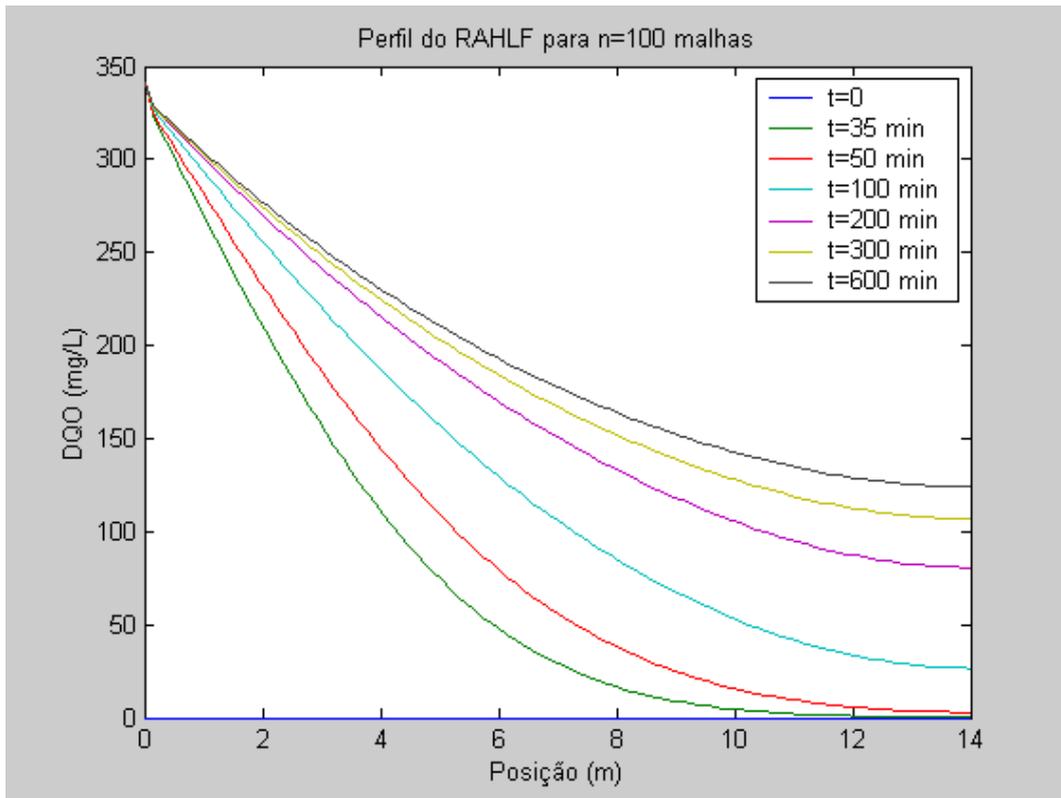


Figura 5.11 – Perfil espacial do reator em 100 malhas.

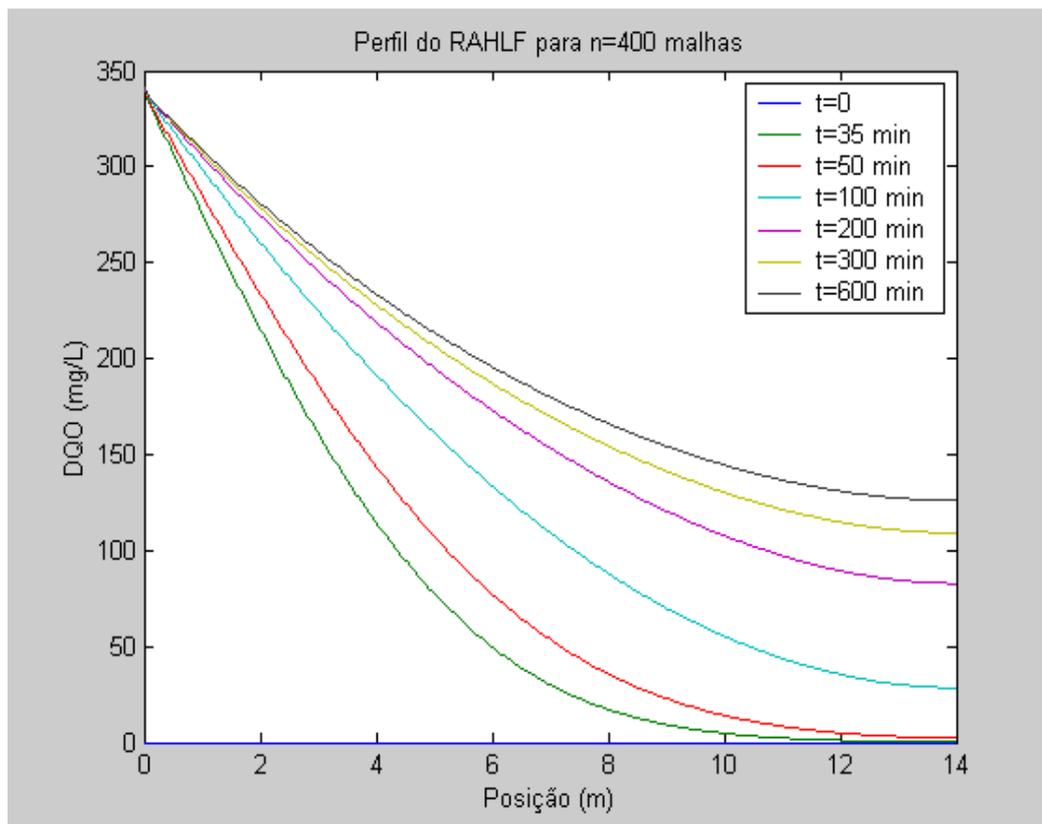


Figura 5.12 – Perfil espacial do reator em 400 malhas.

Segundo Renou *et al.* (2003), a principal fonte de erro neste método é a aplicação da convecção de maneira separada dos fenômenos precedentes, uma vez que em sistemas lineares a aplicação da reação e da difusão é comutativa, esta aplicação pode conduzir à uma superestimação da conversão no reator. Entretanto este erro pode ser minimizado aumentando-se o número de malhas no reator, onde a curva na entrada se tornou mais suave (Figuras 5.11 e 5.12).

Apesar de este trabalho ter escolhido condição de contorno de entrada diferente da de Fabiano (2005), também se obteve o mesmo problema de superestimação da conversão na entrada do reator. A opção para contornar este tipo de erro foi a mesma: aumentar o número de malhas no reator.

A Tabela 5.5 mostra os tempos requeridos de CPU para executar os respectivos programas, calculados pelo próprio Matlab.

Tabela 5.5 – Tempo requerido na execução do programa para as discretizações usadas

| n | tempo (s) |
|-----|-----------|
| 50 | 0,0150 |
| 100 | 0,0780 |
| 400 | 2,9060 |

O problema apresentado pelo SM se restringiu apenas ao perfil de entrada do reator, apresentando resultados idênticos para todo o restante do reator nas três discretizações simuladas.

6. Conclusões

Neste trabalho foram apresentados métodos numéricos na solução das equações diferenciais e obteve-se bons resultados, pois ambos descreveram muito bem a tendência dos reatores simulados.

À partir do estudo comparativo entre os métodos da seqüência e dos volumes finitos para reator tubular de leito fixo e fluxo unidimensional, pôde-se constatar que para este caso, os dois métodos foram capazes de prever muito bem o comportamento dinâmico do reator, exceto em valores de número elevados de Peclet, que o FVM apresentou problemas de oscilação e difusão numérica e valores superiores ao limite. O SM não apresentou nenhum destes problemas.

Na simulação do processo de fermentação do ácido láctico em reator tubular com células imobilizadas, o SM também se mostrou bastante preciso, ao se comparar com dados experimentais: teve um erro muito pequeno e por isso, pôde-se concluir a confiabilidade do SM, que apesar de ser um método relativamente recente, ainda pouco estudado e conhecido, se mostrou bastante abrangente e preciso.

O SM se apresentou bastante eficiente também na previsão do comportamento do RAHLF, o único problema apresentado pelo SM, que foi a superestimação da conversão no perfil de entrada do reator, pôde ser contornado apenas ao se aplicar um número maior de malhas na discretização. Porém, mesmo com número elevado de malhas no reator, este método requer baixo tempo computacional.

7. Referências Bibliográficas

CABRAL, A. K. A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Desempenho e estabilidade de um reator anaeróbio horizontal de Leito Fixo (RAHLF) submetido a variações na concentração afluyente e carga de choque orgânica. **Anais eletrônicos do XXVI Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental**, Lima, Peru: Aidis, 1998.

CHRISTOFOLETTI, A. **Modelagem de sistemas ambientais**. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 235 p.

CONSTANTINIDES, A.; MOSTOUFI, N. **Numerical methods for chemical engineers with matlab applications**. Editora Prentice Hall, 1999. 560 p.

CUEL, M. F. **Modelo matemático do processo de purificação do ácido clavulânico por troca iônica em colunas de leito fixo**. 2009. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, 2009.

DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems: distribution of residence times. **Chemical engineering science**. v. 2, n. 1, p.1-13, 1953.

DE NARDI, I. R. **Influência das características do traçador nas curvas de distribuição de tempos de residência em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)**. 1997. 91 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

DONALD, L. W., **Bioconversion System**, pp. 125-126. CRC Press, New York, 1984.

ESCUDIÉ, R.; CONTE, T.; STEYER, J. P. ; DELGENÈS, J. P. Hydrodynamic and biokinetic models of an anaerobic fixed-bed reactor. **Process Biochemistry**. v.40, p. 2311–2323, 2005.

FABIANO, M. **Simulação estacionária e dinâmica do reator anaeróbio horizontal de leito fixo para o tratamento de águas residuárias**. 2005. 106 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, 2005.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 4. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2006. 1080 p.

FONTOURA, D. V. R. **Contribuição à modelagem matemática do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas**

residuárias. 2004. 111 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, 2004.

FORESTI, E.; ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; DEL NERY, V. Horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor for paper industry wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 12, p. 235-239, 1995.

FORTUNA, A. O. **Técnicas computacionais para dinâmica dos fluidos**. São Paulo: Edusp, 2000. 426 p.

GENCER, M. A.; MUTHARASEN, R., Ethanol fermentation in a yeast immobilized tubular fermentor. **Biotechnology Bioengineering**. v.25, p 2243-2262, 1983.

HIMMELBLAU, D. M.; BISCHOFF, K. B. **Process analysis and simulation in deterministic systems**. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1968.

MORAES, E. R. **Modelagem e simulação de reatores catalíticos de leito fixo: avaliação de diferentes configurações para o fluido refrigerante**. 2004. 209 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MUNIZ, A. R. **Desenvolvimento de um método de volumes finitos de alta ordem para a simulação de escoamento de fluidos viscoelásticos**. 2003, 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

PEREIRA, F. M. **Modelagem e simulação do núcleo morto em partículas catalíticas contendo enzimas imobilizadas e suas conseqüências no projeto e operação de reatores enzimáticos**. 2008. 185f. Tese (Doutor em Biotecnologia industrial), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2008.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. **Métodos numéricos em problemas de engenharia química**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 316p.

RENOU, S.; PERRIER, M.; DOCHAIN D.; GENDRON, S. Solution of the convection-dispersion-reaction equation by a sequencing method. **Computers and chemical engineering**. v. 27 p. 615-629. 2003.

RICE, G. R.; DO, D.D. **Applied mathematics and modeling for chemical engineers**. John Wiley & sons, 1995.

RODRIGUEZ, R. P.; ZAIAT, M. Remoção de sulfato de águas residuárias ácidas em reatores UASB e RAHLF. II Seminário do Projeto Temático, 2007, São Carlos. **Anais do II Seminários do Projeto Temático**, 2007. v. 1. p. 297-301.

SARAVANAN, V.; SREEKRISHNAN, T. R. Modelling anaerobic biofilm reactors – a review. **Journal of environmental management**. v. 81 p. 1-18. 2006.

TAVARES, A. C. **Modelagem matemática da degradação da glicose, com produção de hidrogênio, em reatores anaeróbios de leito fixo**. 2008. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, 2008.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **Introduction to computational fluid dynamics**. Prentice Hall, 2007. 503 p.

ZAIAT, M. **Desenvolvimento e análise de biorreatores anaeróbios contendo células imobilizadas para o tratamento de águas residuárias: reator anaeróbio horizontal de leito fixo reator anaeróbio operado em bateladas seqüências**. 2003. 122 f. Texto (Livre docência em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, 2003.

ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A.; FORESTI, E. Cell wash-out and external mass transfer resistance in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor. **Water Research**, v. 30, n. 10, p. 2435-2439, 1996.

ZAIAT, M.; VIEIRA, L. G. T.; FORESTI, E. Spatial and temporal variations of monitoring performance parameters in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (hais) reactor treating synthetic substrate. **Water Research**, v. 31, n. 7, p. 1760-1766, 1997.

ZHENG, Y.; GU, T. Analytical solution to a model for the startup period of fixed bed reactors. **Chemical Engineering Science, USA**, v. 51, p. 3773-3779, 1996.