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

SIMULAÇÃO ESTACIONÁRIA E DINÂMICA DO REATOR ANAEROBIO HORIZONTAL DE LEITO FIXO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Maressa Fabiano

São Carlos – SP
2005

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

SIMULAÇÃO ESTACIONÁRIA E DINÂMICA DO REATOR ANAEROBIO HORIZONTAL DE LEITO FIXO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Maressa Fabiano

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
2005

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária da UFSCar

F118se

Fabiano, Maressa.
Simulação estacionária e dinâmica do reator anaeróbio horizontal de leito fixo para o tratamento de águas residuárias / Maressa Fabiano. -- São Carlos : UFSCar, 2005.
106 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Reatores químicos (Engenharia Química). 2. Modelagem matemática. 3. RAHLF. 4. Métodos numéricos. I. Título.

CDD: 660.283 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA QUALIFICAÇÃO DE MESTRADO DE MARESSA FABIANO APRESENTADA AO PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 23 DE MARÇO DE 2005.

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)

À Deus e minha Família

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wu Hong Kwong pelo meu aceite ao grupo de pesquisas, pela excelente orientação, sugestões e discussões durante a realização de meu 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.

Aos companheiros do Grupo de Pesquisa pela atenção e colaboração dada no decorrer dos estudos.

Aos meus pais Sebastião e Regina, meu irmão Guilherme e minha avó Judith pelo amor e apoio incondicionais.

Ao meu noivo Eduardo pela ajuda, incentivo e amor.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Tecnologia - CNPq, pela bolsa de pesquisa concedida e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Fapesp, pelo apoio financeiro ao projeto temático “Desenvolvimento, Análise, Aprimoramento e Otimização de Reatores Anaeróbios para o Tratamento de Águas Residuárias”. Proc. nº 01/05489-0.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS i

LISTA DE TABELAS iv

NOMENCLATURA

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVOS 6

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA 7

3.1 Digestão anaeróbia 7

3.2 Processos de conversão 9

3.3 Reator anaeróbio horizontal de leito fixo 12

3.4 Modelagem matemática 14

3.4.1 Modelagem matemática do RAHLF 17

4. MODELAGEM MATEMÁTICA 20

4.1 Formulação dos modelos 20

4.1.1 Modelo pseudo - homogêneo 20

4.1.2 Modelo heterogêneo 24

5. METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DOS MODELOS 30

5.1 Regime Estacionário 30

5.1.1 Modelo pseudo-homogêneo 30

5.1.2 Modelo heterogêneo 34

5.2 Regime transiente 39

5.2.1 Descrição do método da seqüência 39

5.2.2 Descrição do método de diferenças finitas 44

6. CONDIÇÕES UTILIZADAS NA RESOLUÇÃO DOS MODELOS 46

6.1 Dados do reator tratando água residuária contendo BTEX 46

6.2 Dados do reator em escala piloto tratando esgoto sanitário 50

6.3 Condições adotadas nos modelos 51

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO 56

7.1 Regime estacionário 57

7.1.1 Modelo pseudo – homogêneo com e sem dispersão axial 57

7.1.1.1 Benzeno 61

7.1.1.2 Tolueno 62

7.1.1.3 Etilbenzneo 64

7.1.1.4 O-xileno 65

7.1.2 Modelo heterogêneo com dispersão axial 67

7.1.2.1 Benzeno 69

7.1.2.2 Tolueno 72

7.1.2.3 Etilbenzeno 75

7.1.2.4 O-xileno 78

7.2 Regime transiente 83

8 CONCLUSÕES 87

9 SUGESTÕES 90

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 91

APÊNDICE 97

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: A seqüência de processos na digestão anaeróbia de macro moléculas complexas. 11

Figura 3.2: RAHLF em escala piloto. 17

Figura 4.1: Esquema de um Reator Tubular. 19

Figura 4.2: Balanço de casca em uma partícula catalítica esférica. 24

Figura 7.1: Perfil de concentração do benzeno (3mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF. 61

Figura 7.2: Perfil de concentração do tolueno (3mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF. 62

Figura 7.3: Perfil de concentração do etilbenzeno (3mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF. 64

Figura 7.4: Perfil de concentração do o-xileno (3mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF. 65

Figura 7.5: Perfil de concentração do benzeno (3 mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF - modelo heterogêneo sem dispersão 69

Figura 7.6: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (benzeno) 69

Figura 7.7: Perfil de concentração do benzeno (3 mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF - modelo heterogêneo com dispersão 70

Figura 7.8: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (benzeno) 70

Figura 7.9: Perfil de concentração do tolueno (3 mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF – modelo heterogêneo sem dispersão 72

Figura 7.10: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (tolueno) 72

Figura 7.11: Perfil de concentração do tolueno (3 mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF - modelo heterogêneo com dispersão 73

Figura 7.12: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (tolueno) 73

Figura 7.13: Perfil de concentração do etilbenzeno (3 mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF – modelo heterogêneo sem dispersão. 75

Figura 7.14: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (etilbenzeno) 75

Figura 7.15: Perfil de concentração do etilbenzeno (3 mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF - modelo heterogêneo com dispersão 76

Figura 7.16: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (etilbenzeno) 76

Figura 7.17: Perfil de concentração do o-xileno (3 mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF – modelo heterogêneo sem dispersão. 78

Figura 7.18: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (o-xileno) 78

Figura 7.19: Perfil de concentração do o-xileno (3 mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF - modelo heterogêneo com dispersão 79

Figura 7.20: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (etilbenzeno) 79

Figura 7.21: Perfil de DQO em função do comprimento do RAHLF dado pelo método da seqüência e pelo método de diferenças finitas para uma malha de 140 partes. 81

Figura 7.22: Perfil de DQO em função do comprimento do RAHLF dado pelo método da seqüência e pelo método de diferenças finitas para uma malha de 350 partes. 82

Figura 7.23: Perfil de DQO em função do comprimento do RAHLF dado pelo método da seqüência e pelo método de diferenças finitas para uma malha de 700 partes. 82

Figura 7.24: Concentração na saída do reator em função do tempo representado pelo método da seqüência e pelo método de diferenças finitas. 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios. 8

Tabela 6.1: Dados experimentais da concentração de BTEX nas diferentes fases de operação obtidas em posições de L/D de 0 a 20. 48

Tabela 6.2: Dados utilizados na simulação dos modelos. 49

Tabela 6.3: Concentração de sólidos totais voláteis. 49

Tabela 6.4: Valores dos parâmetros utilizados na resolução do modelo 50

Tabela 6.5: Valores obtidos para a difusividade molecular de cada componente. 53

Tabela 7.1: Valores da constante cinética de primeira ordem obtidos do trabalho de De Nardi (2002) e obtidos neste trabalho. 58

Tabela 7.2: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios.(benzeno) 61

Tabela 7.3: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios (tolueno). 62

Tabela 7.4: Valores da constante cinética do coeficiente de dispersão axial e dos desvios (etilbenzeno). 64

Tabela 7.5: Valores estimados para constante cinética de primeira ordem, coeficiente de dispersão axial e dos desvios (o-xileno). 65

Tabela 7.6: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado (benzeno – modelo heterogêneo) 69

Tabela 7.7: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado (tolueno – modelo heterogêneo) 72

Tabela 7.8: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado (etilbenzeno – modelo heterogêneo) 75

Tabela 7.9: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado (o-xileno – modelo heterogêneo). 78

Tabela 7.10: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado para o benzeno. 81

Tabela 7.11: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado para o tolueno. 81

Tabela 7.12: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado para o etilbenzeno. 82

Tabela 7.13: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado para o o-xileno. 83

NOMENCLATURA

a - Área superficial da partícula por unidade de volume do reator $[L]^2_{part}.\ [L]^{-3}_{reator}$.

A_c - Área da secção transversal $[L]^2$

Bi - Número de Biot.

D_A - Coeficiente de dispersão axial baseado na área da secção transversal $[L]^2\ [T]^{-1}$

D_e - Difusividade efetiva $[L]^2 .[T]^{-1}$.

D_L - Difusividade de molecular $[L]^2 .[T]^{-1}$.

d_p - Diâmetro da partícula [L].

d_t - Diâmetro do tubo ou reator [L].

J_d - Fator de Colburn.

k_1 - Parâmetro cinético de primeira ordem $[T]^{-1}$

k_c - Coeficiente de transferência de massa líquido/sólido $[L].[T]^{-1}$.

L - Comprimento do reator [L]

M_B - Massa molecular do solvente B

Q - Vazão do líquido $[L]^3 .[T]^{-1}$

r_A - Velocidade de consumo de substrato $[M].[L]^{-3}.[T]^{-1}$.

r - Variável de distância na direção radial da partícula [L].

R - Raio da partícula esférica [L].

Re_P - Número de Reynolds da partícula.

R_p - Raio equivalente da partícula [L].

S_A - Concentração de substrato no seio do fluido [M] $[L]^{-3}$

S_{Ap} - Concentração de matéria orgânica na partícula [M].$[L]^{-3}$.

S^s_{Ap} - Concentração de matéria orgânica na superfície da partícula [M].$[L]^{-3}$.

S_{Aexp} - Concentração de matéria orgânica experimental [M].$[L]^{-3}$.

Sc - Número de Schmidt.

S_{in} - Concentração de substrato afluente [M] $[L]^{-3}$

Sh - Número de Sherwood.

t - Tempo [T].

TDH - Tempo de detenção hidráulica [T].

V - Velocidade superficial [L] $[T]^{-1}$.

V_u - Volume útil do reator $[L]^{-3}$

W_{Ar} - Fluxo mássico de A na direção radial da partícula esférica [M].$[L]^{-2}$.$[T]^{-1}$.

X_p - Concentração de lodo na partícula [M].$[L]^{-3}$.

X_r - Concentração média de biomassa no reator [M] $[L]^3$

z - Direção espacial.

ε - Porosidade do leito.

Ω - Fator de efetividade global.

μ_B - Viscosidade do solvente B [M].$[L]^{-1}$.$[T]^{-1}$.

ϕ - Módulo de Thiele.

Índices

in - Afluente

o - Inicial

Abreviações

FDM - Método de diferenças finitas

ODE - Equação diferencial ordinária

PDE -Equação diferencial parcial

SM - Método da seqüência

RESUMO

Este trabalho estudou o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para o tratamento de águas residuárias, desenvolvido no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – USP. Para a simulação e modelagem do RAHLF, foram utilizados dados de dois RAHLFs, sendo que; quando o regime é o dinâmico, um em escala de bancada tratando águas residuárias contendo substâncias tóxicas (BTEX) e quando o regime é o estacionário, outro em escala piloto tratando esgoto sanitário. O estudo foi dividido em duas partes: regime estacionário e regime transiente. No primeiro caso foram analisados os modelos: pseudo – homogêneo com e sem dispersão axial e o heterogêneo com dispersão axial; no segundo caso, foram analisados os modelos: pseudo – homogêneo e heterogêneo. Os modelos do primeiro caso foram resolvidos respectivamente pelos métodos numéricos de Runge – Kutta, das diferenças finitas e da colocação ortogonal. Nesses modelos, quando se desprezava a dispersão axial a constante cinética de primeira ordem foi ajustada. Já nos outros dois modelos representados neste mesmo caso, foram ajustados simultaneamente a constante cinética de primeira ordem e o coeficiente de dispersão axial. Todos os métodos numéricos empregados no primeiro caso descreveram bem a tendência de variação da concentração ao longo do reator e no interior da partícula, possibilitando a convergência das soluções. Os modelos sem dispersão axial previram valores de concentração na saída mais próximo dos valores experimentais do que os modelos com dispersão, e este, por sua vez previram valores mais próximos aos experimentais nos pontos intermediários. No segundo caso, os modelos foram solucionados através de dois métodos, o método das diferenças finitas e o método da seqüência. Os métodos conseguiram resolver satisfatoriamente as equações que descrevem o comportamento do reator e mostram que a resposta da saída no reator é adequadamente calculada.

Palavras chave: RAHLF, modelagem matemática, métodos numéricos.

ABSTRACT

This work studied the horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (HAIB) for the treatment of wastewater, developed in the Department of Hydraulics and Sanitation of the School of Engineering of São Carlos - USP. For the simulation and modeling of RAHLF, data of two HAIB were used, and; when the regime is the dynamic, one in bench scale treating wastewater containing poisonous substances (BTEX) and when the regime is the stationary, other in pilot scale treating sewer sanitarium. The study was divided in two parts: stationary regime and transient regime. In the first case the models were analyzed: pseudo - homogeneous with and without axial dispersion and the heterogeneous with axial dispersion; in the second case, the models were analyzed: pseudo - homogeneous and heterogeneous. The models of the first case were resolved respectively for the numeric methods of Runge - Kutta, of the finite differences and of the orthogonal collocation. In those models, when if it despised the axial dispersion the kinetic constant of first order was adjusted. Already in the other two models acted in this same case, they were adjusted the kinetic constant of first order and the coefficient of axial dispersion simultaneously. All of the methods numeric employees in the first case described the tendency of variation of the concentration well along the reactor and inside the particle, making possible the convergence of the solutions. The models without axial dispersion foresaw concentration values in the exit closest of the experimental values than the models with dispersion, and this, for his/her time foresaw closer values to the experimental ones in the intermediate points. In the second case, the models were solved through two methods, the method of the finite differences and the method of the sequence. The methods got to solve the equations that describe the behavior of the reactor satisfactorily and they show that the answer of the exit in the reactor is appropriately made calculations.

Words key: RAHLF, mathematical modeling, numeric methods.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o tratamento do esgoto em grande parte dos centros urbanos não é tratado, sendo lançado indiscriminadamente nos corpos d'água, comprometendo a fauna, a flora e a qualidade de vida da população.Assim, pesquisas sobre tratamento dos esgotos vêm se intensificando ao longo do tempo, sendo crescente o interesse em novas tecnologias.

Outro problema ambiental atual é a contaminação de águas subterrâneas por vazamentos em postos de combustíveis que vem merecendo cada vez mais atenção tanto dos órgãos de controle ambiental. As indústrias de petróleo localizadas em todo o mundo lidam diariamente com problemas decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte, e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados. Em um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aqüíferos usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. Por ser a gasolina derramada muito pouco solúvel em água, contendo mais de uma centena de componentes, inicialmente, estará presente no subsolo como líquido de fase não-aquosa. Em contato com a água subterrânea, a gasolina se dissolverá parcialmente. Os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os três xilenos orto, meta e para, chamados compostos BTEX, são os

constituintes da gasolina que têm maior solubilidade em água e, portanto, são os contaminantes que primeiro irão atingir o lençol freático. Estes contaminantes são considerados substâncias perigosas por serem depressantes do sistema nervoso central e por causarem leucemia em exposições crônicas (Corseiul & Marins, 1998).

Podem-se classificar os sistemas de tratamento de águas residuárias através de processos biológicos em: aeróbios e anaeróbios, e o que diferencia os dois metabolismos são os valores de potencial redox. No primeiro, em função das bactérias que necessitam de oxigênio dissolvido no meio para o seu metabolismo, deve haver alguma forma de aeração, artificial ou natural, para processar a matéria orgânica. Tem-se como exemplo de sistemas aeróbios, o tratamento com lodos ativados. No segundo, deve haver ausência de oxigênio, devido à presença de microrganismos anaeróbios; os quais processam a matéria orgânica somente nessas condições. Como exemplos de sistemas anaeróbios têm-se os tanques sépticos mais tradicionais, o reator de manta de lodo, o reator de leito expandido e a lagoa anaeróbia. (Kato *et al*, 1999).

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) é um reator tubular com biomassa imobilizada em espuma de poliuretano utilizado para o tratamento de águas residuárias. De acordo com Kato *et al.* (1999), este reator apresenta um grande potencial para a aplicação em grande escala, pois é um reator que permite a formação de uma grande massa de microrganismos aderidos, obtendo um contato biomassa-

esgoto adequado e reduzindo o tempo de detenção hidráulica para cargas orgânicas relativamente elevadas.

Através do modelo matemático do reator anaeróbio horizontal de leito fixo, é possível observar as características dinâmicas do sistema, com o objetivo de possibilitar a realização de projetos otimizados em escala real, envolvendo a simulação do comportamento do sistema em diferentes condições de operação. Para isto, será apresentado um cenário com valores iniciais, condições de contorno, variações previstas usadas na solução das equações descritas pelo modelo. Vale lembrar que os resultados da simulação representam apenas uma visão aproximada da realidade.

Este trabalho faz parte do Projeto Temático: Desenvolvimento, Análise, Aprimoramento e Otimização de Reatores Anaeróbios para o Tratamento de Águas Residuárias, financiado pela fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP. É um projeto que tem escopo principal o desenvolvimento de configurações de reatores anaeróbios para o tratamento de águas residuárias com ênfase em estudos fundamentais, buscando parâmetros racionais para aumento de escala e projeto.

Fontoura (2004) estudou o RAHLF para tratamento de águas residuárias, investigando alguns modelos matemáticos com as condições de operação de dois RAHLFs em diferentes escalas. Foram investigados os modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos, e estes por sua vez, considerando ou não a dispersão de substrato na direção axial. Os

modelos foram resolvidos numericamente através dos métodos de Runge-Kutta de quarta ordem, colocação ortogonal e diferenças finitas, comparando os valores obtidos pelos modelos com os valores experimentais dos reatores.

Fabiano & Kwong (2004) propuseram uma análise do modelo matemático do RAHLF, desenvolvido por Fontoura & Kwong (2003). Observaram através dos resultados que o modelo considerando dispersão axial com o coeficiente de dispersão igual a 3,5 $.10^{-3}$ $m^2.s^{-1}$ e constante cinética de primeira ordem igual a 12,96 10^{-5} $l.mgSSV^{-1}.h^{-1}$ apresentou menor erro em relação ao modelo que foi proposto por Fontoura e Kwong (2003) , o qual ajustou somente o coeficiente de dispersão axial, comparando com os dados experimentais do reator em escala piloto.

Dentro deste contexto, o presente trabalho é uma extensão do trabalho de Fontoura (2004), e se propõe a investigar os quatro modelos matemáticos que foram estudados por Fontoura (2004), quando o regime considerado foi o estacionário e também estudar os modelos quando em regime dinâmico. Fontoura (2004) em seu trabalho fez o ajuste do coeficiente de dispersão axial em relação aos dados experimentais para o modelo homogêneo com dispersão; o que diferencia este trabalho do de Fontoura (2004) é que feito o ajuste simultâneo da constante cinética de primeira ordem e do coeficiente de dispersão axial em relação aos dados experimentais para cada modelo. Entretanto, 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.

Os modelos foram avaliados através de dados de um RAHLF em escala de bancada tratando água residuária contendo BTEX e também de um RAHLF em escala piloto tratando esgoto sanitário doméstico.

2 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho foram:

2.1 Desenvolvimento de modelos matemáticos do reator anaeróbio horizontal de leito fixo, com o intuito de possibilitar, por meio dos modelos, projetos em escala real, simulação do comportamento do sistema em diferentes condições de operação, controle e otimização de futuras plantas que utilizem desta tecnologia;

2.2 Comparar os valores obtidos na resolução das equações dos modelos com os dados experimentais dos reatores;

2.3 Estimar parâmetros dos modelos;

2.4 Aplicar um novo método numérico que solucione equações diferenciais parciais (PDE's), mais precisamente equações do tipo convecção-dispersão-reação (CDR) e compará-lo com a solução dada pelo método de diferenças finitas (FDM). Este novo método é conhecido como método da seqüência (SM).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio molecular, onde diferentes tipos de microorganismos interagem por meio de consórcio, transformando compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas, lipídios) em produtos mais simples como o metano e dióxido de carbono. Segundo Foresti *et al.* (1999) os microorganismos envolvidos na digestão anaeróbia são muito especializados e cada grupo atua em reações especificas até a conversão desejável em metano, o qual apresenta baixa solubilidade em água, proporcionando à digestão anaeróbia, efetiva capacidade de remoção da matéria orgânica presente na fase líquida.

Ainda, segundo Foresti *et al.* (1999), o desenvolvimento de reatores fundamentados no processo anaeróbio, ocorrido nas últimas décadas, vem provocando mudanças profundas na concepção dos sistemas de tratamento de águas residuárias e sua maior aceitação se deve a dois principais fatores: as vantagens consideradas inerentes ao processo de digestão anaeróbia em comparação com o tratamento aeróbio e a melhoria do desempenho dos sistemas anaeróbios modernos, tendo um aumento na velocidade de remoção do material orgânico e na porcentagem do material orgânico digerido. Dentre as vantagens

amplamente reconhecidas dessa concepção de sistemas de tratamento podem ser citadas as apresentadas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1: vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios.

Vantagens	Desvantagens
• Baixa produção de biomassa, cerca de 5 a 10 vezes inferior à que ocorre nos processos aeróbios; • Baixo consumo de energia, gerando custos operacionais menores; • Produção de metano, um gás combustível; • Possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator, por vários meses; • Tolerância a elevadas cargas orgânicas; • Aplicabilidade em pequena e grande escala; • Baixo consumo de nutrientes.	• As bactérias anaeróbias são susceptíveis à inibição por vários compostos; • A partida do processo pode ser lenta na ausência de biomassa adaptada; • Alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessária; • A bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas; • Possibilidade de geração de maus odores, porém controláveis; • Possibilidade de geração de efluentes com aspecto desagradável; • Remoção de nitrogênio, fósforo e patogênicos insatisfatórios.

Fonte: Speece (1996).

De acordo com Lima *et al.* (2001), somente a partir de 1960 é que a digestão anaeróbia passou a ser pesquisada com caráter mais

científico, havendo desde então grandes progressos quanto à compreensão dos fundamentos, controle do processo e também em projetos de digestores e equipamentos auxiliares.

3.2 Processos de Conversão

Os microrganismos que participam do processo de decomposição da matéria orgânica podem ser divididos em três grupos de microrganismos, com comportamentos fisiológicos diferentes (Chernicharo, 1997):

- O primeiro grupo é composto de bactérias fermentativas, que transformam, por hidrólise, os polímeros em monômeros, e estes em acetato, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido orgânicos de cadeia curta, aminoácidos e outros produtos como glicose;
- O segundo grupo é formado pelas bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio, o qual converte os produtos gerados pelo primeiro grupo (aminoácidos, açúcares, ácidos orgânicos e álcoois) em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono;
- Os produtos finais do segundo grupo são substratos essenciais para o terceiro grupo, que é constituído de dois diferentes grupos de arqueas metanogênicas. Um grupo usa o acetato, transformando-o em metano e dióxido de carbono, enquanto o outro

3.3 Reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)

O desenvolvimento e aplicação do RAHLF vem sendo realizados intensivamente no Laboratório de Processos Biológicos da Escola de Engenharia de São Carlos – USP, contemplando experimentos que incluem o estudo de fundamentos de hidrodinâmica, cinética, microbiologia e bases racionais para projeto e operação.

O RAHLF contendo lodo anaeróbio imobilizado em matrizes cúbicas de espuma de poliuretano foi proposto por Foresti *et al.* (1995) para o tratamento de água residuária de indústria de papel reciclado. Atualmente, constitui-se em uma alternativa potencial de utilização em escala real, face ao bom desempenho apresentado em bancada no tratamento de efluentes de indústria de papel reciclado, de substratos sintéticos simulando esgoto sanitário, de águas residuárias com altas concentrações de sulfato e presença de substâncias químicas tóxicas.

Zaiat et al (1997) estudaram o desempenho do RAHLF, em escala de laboratório, no tratamento de substrato sintético a base de glicose; com o objetivo de observar as variações temporais (evolução do período de partida) e analisar o comportamento de parâmetros de monitoramento ao longo do reator. O conhecimento de tais parâmetros ao longo do comprimento do reator, forneceu uma importante ferramenta para a otimização da relação comprimento / diâmetro (L/D), podendo ser considerada como o parâmetro-chave no projeto dos RALHFs, enquanto

suas variações temporais fornecem informações sobre a evolução do processo durante o período de partida do reator.

A análise comparativa das respostas do RAHLF em dois experimentos distintos realizados por Zaiat *et al.* (1997) levou a conclusão de que a porosidade do leito fixo é um fator importante, que afeta a estabilidade e o desempenho do reator. Zaiat *et al.* (1997) observaram também que a baixa porosidade do leito utilizado em um dos experimentos provocou a formação de caminhos preferenciais ao longo do reator, fato que poderia ser a causa da queda do desempenho e da instabilidade operacional do reator.

De Nardi (2002) e Ribeiro *et al.* (2003) estudaram a performance do RAHLF na degradação de compostos denominados BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) existentes em águas residuárias de posto de combustíveis.

Na remoção de agentes tóxicos como formaldeído (Oliveira, 2001), o RAHLF também apresentou bom desempenho.

Além da pesquisa com o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), o Laboratório de Processos Biológicos realiza estudos comparativos com tipos diferentes de reatores, dando ênfase ao processo e a montagem do reator.

3.4 Modelagem Matemática

Os processos biológicos de tratamento de esgotos ocorrem num volume definido por limites físicos específicos e as modificações que ocorrem na composição e na concentração dos componentes durante a permanência da água residuária no reator são essenciais no tratamento de esgotos. Essas mudanças são causadas por: transporte hidráulico dos materiais no reator (entrada e saída) e pelas reações que ocorrem no reator (produção e consumo). Para projetar e operar uma estação de tratamento de esgotos é fundamental o conhecimento dessas duas operações, os quais caracterizam o balanço de massa no reator, que é uma descrição quantitativa de todos os materiais que entram, saem e se acumulam em um sistema com limites físicos definidos. (Chernicharo (1997)).

O modelo matemático do sistema pode ser estruturado para duas condições distintas: estado estacionário (ou permanente) e estado dinâmico (ou transiente). O estado estacionário é aquele no qual não há acúmulos do composto no sistema e o estado dinâmico é aquele que há acúmulos do composto no sistema, ou seja, a concentração do composto no sistema é variável com o tempo. (Chernicharo (1997))

A formulação matemática de reatores tubulares conduz a um sistema de equações diferenciais parciais (PDEs), obtidas do balanço de massa, são equações do tipo convecção-difusão-reação. Vários métodos numéricos comuns são usados para transformar as equações diferenciais

parciais (PDEs) em equações diferenciais ordinárias (ODEs) para simulação numérica; alguns deles são: método de diferença finita (FDM), método de elemento finitos e método da colocação de ortogonal.

Bassanezi *et al*. (1988) afirma que um problema real não pode ser representado de maneira exata, em toda a sua complexidade, por uma equação matemática ou um sistema de equações. No entanto, o modelo matemático que simula tal fenômeno poderá levar a soluções bastante próximas daquelas observadas na realidade, caso o mesmo seja representativo do processo.

Segundo Kurtz dos Santos (1995), algumas etapas podem ser estabelecidas no processo de modelagem matemática:

1. Definir a situação real a ser modelada;
2. Considerar variáveis e relações semiquantitativas para a construção do modelo;
3. Formular a equação matemática associada ao problema;
4. Achar a solução da equação matemática;
5. Interpretar a solução e checar os resultados com a realidade;
6. Validar o modelo: ajustar parâmetros;
7. Usar o modelo para explicar, prever etc...

A simulação mostra soluções do modelo que refletem apenas o comportamento do modelo matemático. Sendo o objetivo principal conhecer o sistema a um nível que permita identificar até que ponto o modelo é similar ao comportamento do sistema.

Em raros casos, é possível resolver analiticamente as equações; na maior parte dos casos, porém, é necessário resolver numericamente o modelo matemático.

Carrara et al (2003) modelaram um reator tubular recheado de enzima imobilizada, considerando estado estacionário, com e sem dispersão axial. O modelo sem dispersão foi resolvido pelo método de colocação ortogonal e o modelo com escoamento pistonado ideal foi resolvido analiticamente integrando a equação diferencial.

Renou et al (2003) propuseram um novo método numérico para solucionar equações diferenciais parciais, mais especificamente, equações do tipo convecção-difusão-reação, que é chamado de método da sequência. Esse novo método se baseia na separação dos diferentes fenômenos físicos (convecção, difusão e reação), e a cada passo de tempo a convecção, a difusão e a reação são aplicadas sucessivamente na malha do reator, sendo a ordem que os três fenômenos aparecem na seqüência motivada pela importância de cada um deles em relação aos outros. Compararam este novo método com o método de diferenças finitas e observaram que ambos os modelos capturaram o comportamento do reator e que este novo método apresenta como vantagem precisão, estabilidade e facilidade de uso.

3.4.1 Modelagem Matemática do RAHLF

Zaiat et al (2000) desenvolveram um modelo matemático para projetar o RAHLF em escala piloto (figura 3.2) para o tratamento de esgoto sanitário. Admitiu-se escoamento semelhante ao reator tubular ideal de fluxo pistonado, conforme estudos de Cabral et al (1995), isotérmico considerando as pequenas variações de temperatura no afluente e cinética de primeira ordem para a degradação anaeróbia de esgoto sanitário, conforme obtido por Vieira (1996).

Figura 3.2: RAHLF em escala piloto

Fontoura (2004) investigou alguns modelos matemáticos, tais como: modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos, e estes por sua vez, considerando ou não a dispersão de substrato na direção axial; com as condições de operação de dois RAHFs em escalas diferentes, um em escala piloto tratando esgoto doméstico e outro em escala de bancada tratando substrato sintético, ambos em estado estacionário. Os modelos foram resolvidos numericamente, através dos seguintes métodos: Runge-Kutta de quarta ordem, colocação ortogonal e diferenças finitas, e os

valores obtidos pelos modelos foram comparados com os valores experimentais dos reatores. O coeficiente de dispersão axial foi ajustado ao modelo homogêneo e posteriormente utilizado na solução do modelo heterogêneo.

Fabiano & Kwong (2004) propuseram uma análise do modelo matemático do RAHLF, desenvolvido por Fontoura & Kwong (2003), o qual considerou as seguintes características para o reator: regime estacionário e dispersão axial. Adotou-se constante cinética de primeira ordem igual a 7,51 $.10^{-5}$ $l.mgSSV^{-1}$ $.h^{-1}$ e coeficiente de dispersão igual a 3,26 $.10^{-3}$ $m^2.s^{-1}$, o qual foi estimado através de uma somatória dos erros ao quadrado que consiste em um critério de ajuste de parâmentros. Com objetivo de obter melhores resultados, segundo os autores, ajustando não só o coeficiente de dispersão axial, mas também a constante cinética de primeira ordem em relação aos dados experimentais, sendo esta estimação dos coeficientes feita simultaneamente. Observaram através dos resultados que o modelo considerando dispersão axial com o coeficiente de dispersão igual a 3,5 $.10^{-3}$ $m^2.s^{-1}$ e constante cinética de primeira ordem igual a 12,96 10^{-5} $l.mgSSV^{-1}.h^{-1}$ apresentou menor erro em relação ao modelo que foi proposto por Fontoura e Kwong (2003) comparando com os dados experimentais do reator em escala piloto.

4. MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1 Formulação dos modelos

O modelo pseudo-homogêneo consiste de apenas uma equação diferencial, a qual descreve a variação da concentração de substrato na fase líquida, de maneira que, a equação da taxa de reação que ocorre na partícula é corrigida através do fator de efetividade, o qual foi originado no balanço de massa da partícula.

O modelo heterogêneo consiste em um sistema constituído por duas fases (fase líquida e sólida). Para desenvolver este modelo foi feito um balanço de massa na fase líquida (como descrito no modelo anterior) e também um balanço de massa no elemento infinitesimal de volume da partícula (casca), considerando o transporte de massa do seio do fluido até a superfície da partícula através de um filme estagnado e da superfície da partícula para o interior da massa.

4.1.1 Modelo pseudo-homogêneo

O reator foi preenchido com biomassa imobilizada formando um leito catalítico empacotado, onde a matéria orgânica é degradada, através do processo anaeróbio, o qual é ilustrado pela Figura 4.1. Foi realizado um balanço de massa no elemento de volume, desprezando quaisquer

variações radiais na concentração e assumindo que o leito é operado em regime dinâmico.

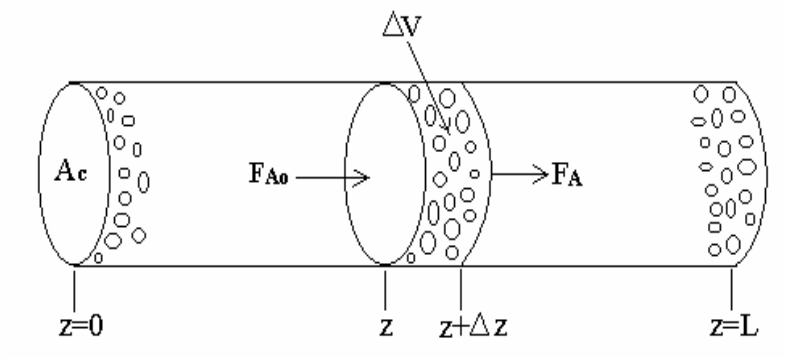

Figura 4.1: Esquema de um Reator Tubular.

A seguir é apresentada a equação de balanço de massa no elemento de volume do reator:

(entrada)-(saída)+(taxa de formação)=acúmulo

Pelo escoamento global:

(**Entrada**) = $A_c V S_A \Big|_Z$

(**Saída**) = $A_c V S_A \big|_{Z+\Delta Z}$

Por dispersão axial:

(**Entrada**) = $-D_A A_c \frac{\partial S_A}{\partial z} \Big|_z$

(**Saída**) = $-D_A A_c \frac{\partial S_A}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z}$

(**Consumo por meio da reação**) = $(r_A)v = (r_A)A_c dz$

(Acúmulo) = $\frac{\partial (A_c S_A dz)}{\partial t}$

Logo:

(saída – entrada) $_{escoamento\ global}$ *+ (saída – entrada)* $_{dispersão\ axial}$ *+*

+(formação) =- (acúmulo)

$$\left[A_c V S_A\Big|_{Z+\Delta Z} - A_c V S_A\Big|_{Z}\right] + \left[(-D_A)A_c \frac{\partial S_A}{\partial z}\Big|_{Z+\Delta Z} - (-D_A)A_c \frac{\partial S_A}{\partial z}\Big|_{Z}\right] + \left(r_A^*\right)X_r A_c dz = -\frac{\partial\left(A_c S_A dz\right)}{\partial t} \tag{4.1}$$

Dividindo a equação (4.1) por ($A_c\Delta z$) e tomando o limite quando $\Delta z \to 0$, teremos:

$$D_A \frac{\partial^2 S_A(z,t)}{\partial z^2} - V\frac{\partial S_A(z,t)}{\partial z} + (r_A^*)X_r = \frac{\partial S_A(z,t)}{\partial t} \tag{4.2}$$

O termo $D_A \frac{\partial^2 S_A}{\partial z^2}$ é usado para representar a dispersão na direção axial. A velocidade global de reação na partícula, $-r_A^*$, é a velocidade global de reação no interior e na superfície da partícula. Esta velocidade global é função da concentração dentro da partícula e pode ser escrita como a taxa de reação que existiria se toda a superfície fosse exposta a concentração na fase líquida (r_{A0}'), por meio do fator de efetividade global, Ω:

$$-r_A^* = -r_{Ao}\Omega \tag{4.3}$$

Para reação de primeira ordem aqui considerada,

$$-r_{Ao} = k_1 S_A \tag{4.4}$$

Substituindo a equação (4.4) na equação (4.3), obtém-se:

$$-r_A^* = \Omega k_1 S_A \tag{4.5}$$

Substituindo a equação (4.5) na equação (4.2) obtém-se:

$$D_A \frac{\partial^2 S_A(z,t)}{\partial z^2} - V \frac{\partial S_A(z,t)}{\partial z} - \Omega k_1 X_r S_A(z,t) = \frac{\partial S_A(z,t)}{\partial t} \quad (4.6)$$

Com duas condições de contorno apresentadas em Froment & Bischoff (1990), conhecidas como condições de contorno de Danckwerts e um perfil inicial no reator:

- Na entrada, isto é, quando z=0, faz-se o balanço para o limite anterior z(0^-) e para o limite posterior z(0^+). No limite anterior há somente convecção e no limite posterior há convecção e difusão:

$$VS_{in}(t) = VS_A(0,t) - D_A \frac{\partial S_A(0,t)}{\partial z} \Rightarrow V(S_A(0,t) - S_{in}(t)) = D_A \frac{\partial S_A(0,t)}{\partial z} \quad (4.7)$$

- Na outra extremidade do tubo, quando z=L não há fluxo de massa, então:

$$\frac{\partial S_A(L,t)}{\partial z} = 0 \quad (4.8)$$

- Condição inicial:

$$S_A(z,0) = S_{A_0}(z) \quad (4.9)$$

Considerando o regime estacionário, obtém-se as seguintes equações:

$$D_A \frac{d^2 S_A}{dz^2} - V \frac{dS_A}{dz} - \Omega k X_r S_{A1} = 0 \quad (4.10)$$

Com as seguintes condições de contorno no reator:

$$V(S_A - S_{in}) = D_A \frac{dS_A}{dz} \qquad \Rightarrow \quad z = 0 \tag{4.11}$$

$$\frac{dS_A}{dz} = 0 \qquad \Rightarrow \quad z = L \tag{4.12}$$

Além de considerar o regime estacionário, despreza-se também a dispersão axial, isto é fazendo $D_A = 0$, obtém-se o modelo do reator para o fluxo pistonado ideal, apresentado a seguir:

$$-V \frac{dS_A}{dz} - \Omega k X_r S_{A1} = 0 \tag{4.13}$$

$$S_{in} = S_A \tag{4.14}$$

4.1.2 Modelo heterogêneo

Realizando um balanço de massa no elemento infinitesimal de volume da partícula (figura 4.2), obtém-se:

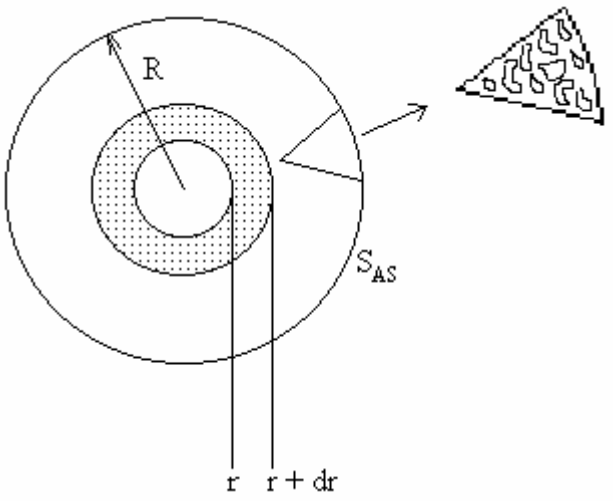

Figura 4.2: Balanço diferencial em uma partícula de catalisador.

(taxa de acúmulo)=(taxa de entrada)-(taxa de saída)+(taxa de geração)-(taxa de consumo) *(4.15)*

taxa que entra em r: : $\mathrm{W}_{Ar} \cdot área = W_{Ar} \cdot 4\pi r^2\Big|_r$ (4.16)

taxa saindo em (r+ Δ r) : $\mathrm{W}_{Ar} \cdot área = W_{Ar} \cdot 4\pi r^2\Big|_{r+\Delta r}$ (4.17)

taxa de consumo: $r_A^{'} \cdot X_p \cdot 4\pi r_m^2 \Delta r$ (4.18)

onde r_m é algum raio médio entre *r e* $r + \Delta r$, que é usado para expressar aproximadamente o volume da região anular esférica.

taxa de acúmulo: $4\pi r^2 \Delta r \frac{\partial S_{Ap}}{\partial t}$ (4.19)

Substituindo as equações (4.16), (4.17), (4.18) e (4.19) na equação (4.15) obtêm-se:

$$\left(W_{Ar} \cdot 4\pi r^2\Big|_r\right) - \left(W_{Ar} \cdot 4\pi r^2\Big|_{r+\Delta r}\right) + r_A^{'} \cdot X_p \cdot 4\pi r^2 \Delta r = 4\pi r^2 \Delta r \frac{\partial S_{Ap}}{\partial t} \quad (4.20)$$

Dividindo a equação (4.20) 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}).

$$\frac{\partial\left(W_{Ar} r^2\right)}{\partial r} - r_A^{'} X_p r^2 = r^2 \frac{\partial S_{Ap}}{\partial t} \quad (4.21)$$

A equação da taxa foi considerada como cinética de primeira ordem:

$$-r_A^{'} = k_1 S_{Ap}^{s} \tag{4.22}$$

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

$$W_{Ar} = -D_e \frac{\partial S_{Ap}}{\partial r} \tag{4.23}$$

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

Substituindo as equações (4.22) e (4.23) em (4.21) chega-se à equação diferencial final referente à partícula:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial S_{Ap}}{\partial r}\right) - \frac{X_p k_1}{D_e} S_{Ap} = \frac{\partial S_{Ap}}{\partial t} \tag{4.24}$$

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

$$k_c\left(S_{Ap}^{s} - S_A\right) = -D_e \frac{\partial S_{Ap}}{\partial r} \qquad \Rightarrow \qquad r = R \tag{4.25}$$

$$\frac{\partial S_{Ap}}{\partial r} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad r = 0 \tag{4.26}$$

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.

A condição inicial considerada foi para t = 0:

$S_A = S_{Ao}$ (fase fluida) e $S_{Ap} = 0$ (toda a partícula) (4.27)

As equações da fase líquida foram obtidas realizando um balanço material em um elemento de volume no reator tubular como descrito anteriormente.

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 sendo dada por:

$$-r_A = k_c a\left(S_A - S^s_{Ap}\right) \quad (4.28)$$

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^s_{Ap} é a concentração de matéria orgânica na superfície da partícula. Segundo Fogler (1986) o valor de a para leitos de recheio é obtido mediante a seguinte equação:

$$a = \frac{6(1-\varepsilon)}{dp} \quad (4.29)$$

Substituindo na equação da fase líquida tem-se:

$$D_A \frac{\partial^2 S_A(z,t)}{\partial z^2} - V \frac{\partial S_A(z,t)}{\partial z} - k_c a\left(S_A - S_{Ap}^s\right) = \frac{\partial S_A(z,t)}{\partial t} \tag{4.30}$$

As condições de contorno no reator são as mesmas que foram empregadas no modelo homogêneo pelas equações (4.7) e (4.8).

Considerando o regime estacionário, obtém-se as seguintes equações:

Fase sólida:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dS_{Ap}}{dr}\right) - \frac{X_p k_1}{D_e} S_{Ap} = 0 \tag{4.31}$$

Com as mesmas condições de contorno empregadas quando o regime considerando é o transiente, dado pelas equações (4.25) e (4.26).

Fase líquida:

$$D_A \frac{d^2 S_A}{dz^2} - V \frac{dS_A}{dz} = k_c a\left(S_A - S_{Ap}^s\right) \tag{4.32}$$

As condições de contorno no reator são as mesmas que foram empregadas no modelo homogêneo em regime estacionário, dado pelas equações (4.11) e (4.12).

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

$$-V\frac{dS_A}{dz} = k_c a\left(S_A - S_{Ap}^s\right) \tag{4.33}$$

A condição inicial é a mesma que foi empregada anteriormente no modelo homogêneo sem dispersão em regime estacionário, dada pela equação (4.14).

5 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DOS MODELOS

5.1 Regime Estacionário

5.1.1 Modelos Pseudo-Homogêneo

Na resolução do modelo pseudo – homogêneo com fluxo pistonado do RAHLF, representado pelas equações (4.13) e (4.14) é utilizado a seguinte solução analítica:

$$S_A = S_{A_0} \exp\left(\frac{-\Omega k_1 X_r z}{V}\right) \tag{5.1}$$

A constante cinética aparente de primeira ordem foi estimada através da minimização da função objetivo representada pela somatória dos erros ao quadrado descrita por Bonomi & Schmidell (2001), representada pela seguinte equação:

$$\min \sum_{i=1}^{n}\left(S_{A\exp} - S_A\right)^2 = \left(S_{A\exp} - S_A\right)_1^2 + \left(S_{A\exp} - S_A\right)_2^2 + \ldots + \left(S_{A\exp} - S_A\right)_n^2 \tag{5.2}$$

A resolução numérica do modelo pseudo-homogêneo com dispersão axial representado pelas equações (4.10), (4.11) e (4.12), foram realizados através do método de diferenças finitas (Apêndice A) e do método de fatoração L.U. (Apêndice A) e por fim a aplicação

computacional do software *Matlab 5.3*. A seguir são apresentados os passos utilizados na solução deste problema:

Passo 1: Divisão do intervalo [0, L] em n partes iguais de comprimento h**;**

Passo 2: Gerar aproximações para as derivadas das variáveis dependentes que aparecem nas equações diferenciais (Apêndice A);

Aproximação por diferença central da derivada primeira:

$$\frac{dS_A(z)}{dz} \approx \frac{S_A(z_{i+1}) - S_A(z_{i-1})}{2\Delta z} \tag{5.3}$$

Aproximação por diferença central da derivada segunda:

$$\frac{d^2S_A(z)}{dz^2} \approx \frac{S_A(z_{i+1}) - 2S_A(z_i) + S_A(z_{i-1})}{(\Delta z)^2} \tag{5.4}$$

Passo 3: aplicar as aproximações obtidas nas equações diferenciais

Substituindo as equações (5.3) e (5.4) nas equações (4.10), (4.11) e (4.12) tem-se:

$$D_A\left[\frac{S_A(z_{i+1}) - 2S_A(z_i) + S_A(z_{i-1})}{(\Delta z)^2}\right] - V\left[\frac{S_A(z_{i+1}) - S_A(z_{i-1})}{\Delta z}\right] - k_1\Omega X_r S_A(z_i) = 0 \tag{5.5}$$

$$\left(\frac{D_A}{(\Delta z)^2} + \frac{U}{\Delta z}\right)S_A(z_{i-1}) - \left(\frac{2D_A}{(\Delta z)^2} + k\Omega X_r\right)S_A(z_i) - \left(\frac{U}{\Delta z} - \frac{D_A}{(\Delta z)^2}\right)S_A(z_{i+1}) = 0 \tag{5.6}$$

Fazendo $A = \frac{D_A}{(\Delta z)^2} + \frac{V}{2\Delta z}$, $B = \frac{2D_A}{(\Delta z)^2} + k_1\Omega X_r$ e $G = -\frac{D_A}{(\Delta z)^2} + \frac{V}{2\Delta z}$, tem-se

$$AS_A(z_{i-1}) - BS_A(z_i) - GS_A(z_{i+1}) = 0 \text{, para i=2...N-1} \quad (5.7)$$

Para i=1 em z=0:

$$\left(\frac{\overbrace{-2AV\Delta z}^{W}}{D_A} - B \right) S_A(z_1) + (A-G) S_A(z_2) = -\frac{2AVS_{in}\Delta z}{D_A} \quad (5.8)$$

Para i=n em z=L:

$$(A-G) S_A(z_{n-1}) - BS_A(z_n) = 0 \quad (5.9)$$

Logo a partir das equações (5.7), (5.8) e (5.9) o seguinte sistema linear de equações algébricas é obtido:

$$\overbrace{\begin{pmatrix} W-B & A-G & & . & . & . \\ A & -B & -G & . & . & . \\ . & A & -B & -G & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & A-G & -B \end{pmatrix}}^{R} \cdot \overbrace{\begin{pmatrix} S_A(z_1) \\ S_A(z_2) \\ . \\ . \\ S_A(z_n) \end{pmatrix}}^{S} = \overbrace{\begin{pmatrix} -\frac{2AVS_{in}\Delta z}{D_A} \\ 0 \\ . \\ . \\ 0 \end{pmatrix}}^{b} \quad (5.10)$$

R x S = *b* (5.11)

Passo 4: Para solucionar esse sistema de equações algébricas aplicou-se o método de decomposição LU. Ele decompõe a matriz R num produto de duas matrizes, R= L x U.

- L matriz triangular inferior, com os elementos da diagonal principal igual a 1
- U matriz triangular superior.

Nessas condições o sistema R x S = b pode ser reescrito na forma

$$L \times U \times S = b \qquad (5.12)$$

Permitindo o desmembramento em dois sistemas

$$L \times y = b \qquad (5.13)$$

$$U \times S = y \qquad (5.14)$$

Passo 5: Resolvendo o primeiro sistema obtém-se o valor de y.

Passo 6: Utilizando no segundo sistema o valor y encontrado anteriormente, determina-se o valor do vetor *S* procurado.

O sistema foi solucionado utilizando-se comandos contidos no software Matlab. Além de solucionar o sistema, através do software Matlab, serão ajustados simultaneamente o coeficiente de dispersão axial e a constante cinética de primeira ordem em relação aos dados experimentais. A função do software *Matlab 5.3* usada foi a *fmins*.

A somatória dos erros ao quadrado, equação (5.2), foi utilizada como critério de ajuste em uma rotina de otimização para estimar o melhor coeficiente de dispersão e a melhor constante cinética de primeira ordem e também para comparar o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais.

5.1.2 Modelos Heterogêneos

Nos modelos heterogêneos sem e com dispersão axial as equações da fase sólida foram resolvidas pelo método de colocação ortogonal. Dividindo-se nas seguintes etapas:

Passo 1: Adimensionalização das equações, pois o método é aplicável ao intervalo de [0,1].

$$\varphi = \frac{S_{AP}}{S_A} \qquad \Rightarrow \qquad S_{AP} = \varphi \cdot S_A \tag{5.15}$$

$$\xi = \frac{r}{R} \qquad \Rightarrow \qquad r = \xi \cdot R \tag{5.16}$$

Passo 2: Substituindo as equações (5.15) e (5.16) nas equações (4.31), (4.25) e (4.26):

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2 \frac{d\varphi}{d\xi}\right) - \frac{X_p k_1 R^2}{D_e}\varphi = 0 \tag{5.17}$$

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \xi = 0 \tag{5.18}$$

$$\left.\frac{d\varphi}{d\xi}\right|^s = \frac{k_c R}{D_e}\left(1 - \varphi^s\right) \quad \Rightarrow \qquad \xi = 1 \tag{5.19}$$

Passo 3: Por definição, tem-se:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\varphi}{d\xi} \right) \tag{5.20}$$

$$\phi_1^2 = \frac{X_p k_1 R^2}{D_e} \tag{5.21}$$

$$Bi = \frac{k_c R}{D_e} \tag{5.22}$$

Passo 4: Substituindo as equações (5.20), (5.21) e (5.22) nas equações (5.17), (5.18) e (5.19), tem-se:

$$\nabla^2 \varphi - \phi_1^2 \varphi = 0 \tag{5.23}$$

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \xi = 0 \tag{5.24}$$

$$\left. \frac{d\varphi}{d\xi} \right|^s = Bi\left(1 - \varphi^s\right) \qquad \Rightarrow \qquad \xi = 1 \tag{5.25}$$

Passo 5: Utilização do método da colocação em sistemas simétricos (Apêndice A). As derivadas em qualquer ponto são expressas em termos dos valores das funções nos pontos de colocação, de maneira que o problema foi transformado em um conjunto de equações diferenciais matricial, onde os valores da variável independente são as raízes do

polinômio ortogonal de Jacobi de grau N calculado pela formula de Rodrigues, com α = 0 e a = 3:

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \mathbf{A}\varphi \tag{5.26}$$

$$\nabla^2\varphi = \mathbf{B}\varphi \tag{5.27}$$

As matrizes **A** e **B** são conhecidas como matrizes de colocação da primeira e da segunda derivada, respectivamente. Os valores das matrizes **A** e **B** foram determinados utilizando-se as equações abaixo:

$$Q_{ij} = x_j^{2i-2} \tag{5.28}$$

$$C_{ji} = (2i-2).x_j^{2i-3} \tag{5.29}$$

$$D_{ji} = (2i-2).[(2i-3)+a-1].x_j^{2i-4} \tag{5.30}$$

Passo 6: Discretização das equações da fase sólida:

$$\sum_{i=1}^{N+1} B_{ji}\varphi_i - \phi_1^2\varphi_j = 0 \qquad j = 1 \ldots N \tag{5.31}$$

$$\sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i}\varphi_i = Bi(1-\varphi_{N+1}) \qquad j = N+1 \tag{5.32}$$

Escrevendo na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} (B_{11}-\phi_1^2) & B_{12} & B_{13} & B_{14} & B_{15} & B_{16} \\ B_{21} & (B_{22-}\phi_1^2) & B_{23} & B_{24} & B_{25} & B_{26} \\ B_{31} & B_{32} & (B_{33}-\phi_1^2) & B_{34} & B_{35} & B_{36} \\ B_{41} & B_{42} & B_{43} & (B_{44}-\phi_1^2) & B_{45} & B_{46} \\ B_{51} & B_{52} & B_{53} & B_{54} & (B_{55}-\phi_1^2) & B_{56} \\ A_{61} & A_{62} & A_{63} & A_{64} & A_{65} & (A_{66}-Bi) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \\ \varphi_5 \\ \varphi_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ Bi \end{bmatrix} \tag{5.33}$$

Para N = 5 pontos de colocação internos tem-se o seguinte sistema de equações representado na forma matricial equação (5.33), o qual foi resolvido através da inversão de matrizes. A resolução da fase sólida forneceu o valor da concentração na superfície do pellet. Este valor é adimensional, mas multiplicando-o por S_A tem-se o valor real da concentração.

Para a fase líquida do modelo heterogêneo sem dispersão seguem-se os seguintes passos:

Passo 7: Aplicação do método de Runge-Kutta de quarta ordem e passo simples.

$$S_{Ai+1} = S_{Ai} + \frac{1}{6}\left(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4\right) \tag{5.34}$$

$$K_1 = hf\left(z_i, S_{Ai}\right) \tag{5.35}$$

$$K_2 = hf\left(z_i + \frac{h}{2}, S_{Ai} + \frac{K_1}{2}\right) \tag{5.36}$$

$$K_3 = hf\left(z_i + \frac{h}{2}, S_{Ai} + \frac{K_2}{2}\right) \tag{5.37}$$

$$K_4 = hf\left(z_i + h, S_{Ai} + K_3\right) \tag{5.38}$$

onde

$$f\left(z, S_A\right) = \frac{dS_A}{dz} = -\frac{k_c a\left(S_A - S_{Ap}^s\right)}{V} \tag{5.39}$$

e

$$h = \frac{z_f - z_i}{n} \tag{5.40}$$

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.

Passo 8: Através de uma rotina de otimização estima-se a constante cinética intrínseca de primeira ordem, utilizando a função *fmins* do software *Matlab*.

Para a fase líquida do modelo heterogêneo com dispersão seguem-se os seguintes passos:

Passo 9: As equações da fase líquida foram resolvidas pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem e passo simples, sendo a integração realizada do ponto final para o ponto inicial do reator para que ocorresse a convergência, de forma que no último ponto foi verificada a condição de contorno (de acordo com Fontoura, 2004).

Passo 10: Através de uma rotina de otimização estima-se simultaneamente a constante cinética intrínseca de primeira ordem e o coeficiente de dispersão axial, utilizando a função *fmins* do software *Matlab*.

5.2 Regime Transiente

A resolução numérica da equação correspondente ao balanço de massa foi realizada através dos métodos de Diferenças Finitas e do da Seqüência, com aplicação em ambos os casos do programa computacional *Matlab*. O perfil de concentração e a concentração na saída do reator foram apresentados na forma de gráficos. Os valores da constante cinética de primeira ordem e do coeficiente de dispersão axial foram estimados no trabalho de Fabiano e Kwong (2004). No método de diferenças finitas, as equações diferenciais parciais são convertidas em equações diferenciais ordinárias através da discretização da variável espacial. No método da seqüência, o objetivo é transformar um problema composto por equações diferenciais parciais em um problema constituído por equações diferenciais mais simples, baseando-se na separação dos fenômenos físicos (convecção, difusão e reação).

5.2.1 Descrição do Método da Seqüência (SM):

Passo 1: separação dos fenômenos físicos (convecção, difusão e reação), sendo que a ordem que os três fenômenos aparecem é motivada pela importância de cada um deles com relação aos outros, onde cada fenômeno é resolvido sucessivamente a cada espaço de tempo;

Passo 2: formulação das equações, condições de contorno e simulação de cada subsistema. Para cada subsistema, a solução se torna condição inicial do outro;

Passo 3: matematicamente pode ser descrito pelo seguinte algoritmo;

Para um dado reator, seja $S_{A_0}(z)$ o perfil inicial do reator. Este perfil é usado como condição inicial do seguinte subsistema convectivo:

$$-V\frac{\partial S^*{}_A(z,t)}{\partial z} = \frac{\partial S^*{}_A(z,t)}{\partial t} \tag{5.41}$$

$$S_A^*(0,t) = S_{in}(t) \tag{5.42}$$

$$S_A^*(z,t) = S_{A0}(z) \tag{5.43}$$

onde $S_A^*(x,t)$ representa o estado variável associado a parte de convecção na simulação do problema. Em seguida, o perfil da solução da convecção é usado como condição inicial da difusão, tal que $S_{A\Delta t}^*(z) = S_A^*(z,t)$ para um espaço de tempo Δt:

$$\frac{\partial S_A^{**}(z,t)}{\partial t} = D_A\frac{\partial^2 S_A^{**}(z,t)}{\partial z^2} \tag{5.44}$$

$$\frac{\partial S_A^{**}(0,t)}{\partial z} = 0 \tag{5.45}$$

$$\frac{\partial S_A^{**}(l,t)}{\partial z} = 0 \tag{5.46}$$

$$S_A^{**}(z,0) = S_{A\Delta t}^*(z) \tag{5.47}$$

onde $S_A^{**}(x,t)$ representa o estado variável associado a parte de convecção na simulação do problema. Em seguida, o perfil da solução da difusão é usado como condição inicial do subsistema de reação, tal que $S_{A\Delta t}^{**}(z) = S_A^{*}(z,\Delta t)$ para um espaço de tempo Δt:

$$\frac{\partial S_A(z,t)}{\partial t} = -k_1 \Omega X_r S_A(z,t) \qquad (5.48)$$

$$S_A(z,0) = S_{A\Delta t}^{**}(z) \qquad (5.49)$$

A solução desta equação é a solução para a equação geral (4.10) para um espaço de tempo Δt.

Passo 4: A escolha da dimensão da malha determina a discretização do espaço e do tempo. São considerados para definir a malha do reator N subdomínios de dimensão Δz, num espaço de tempo Δt. Os seguintes valores são usados:

$$\Delta z = \frac{l}{N} \qquad (5.50)$$

$$\Delta t = \frac{\Delta z}{V} \qquad (5.51)$$

Esta aproximação implica numa malha uniforme.

Passo 5: A resolução do subsistema de convecção (equações 5.41-5.43) é a parte mais simples do algoritmo do método da seqüência. A cada espaço de tempo as condições são movidas um passo para frente na malha, as saídas de concentrações são removidas e a concentração na

entrada do reator é colocada na posição um da malha. Isto é, o tempo varia com o comprimento do reator, como se observa na equação (5.51).

Passo 6 : A resolução do subsistema de dispersão (equações 5.44-5.47) é feita através do método de diferenças finitas. A discretização do subproblema leva ao seguinte sistema linear de ODE's:

$$\frac{\partial S_A^{**}(z,t)}{\partial t} = MS_A^{**}(z,t) \tag{5.52}$$

$$S_A^{**}(z,0) = S_{A\Delta t}^{*}(z) \tag{5.53}$$

onde M é a matriz NxN que contém a aproximação dos espaços derivados. Substituindo as equações (5.3) e (5.4) nas equações (5.44), (5.45) e (5.46), tem-se:

Para i=1 em z=0 tem-se:

$$\frac{\partial S_A(z_1,t)}{\partial t} = D_A\left[\frac{S_A(z_2,t) - S_A(z_1,t)}{(\Delta z)^2}\right] \tag{5.54}$$

Para i = 2...N-1 tem-se:

$$\frac{\partial S_A(z_i,t)}{\partial t} = D_A\left[\frac{S_A(z_{i+1},t) - 2S_A(z_i,t) + S_A(z_{i-1},t)}{(\Delta z)^2}\right] \tag{5.55}$$

Para i=N em z=L, tem-se:

$$\frac{\partial S_A(z_N,t)}{\partial t} = D_A\left[\frac{S_A(z_{N-1},t) - S_A(z_N,t)}{(\Delta z)^2}\right] \tag{5.56}$$

Logo a partir das equações (5.54), (5.55) e (5.56) o seguinte sistema linear é obtido:

$$\begin{pmatrix} S'^{**}_A(\Delta z,t) \\ S'^{**}_A(2\Delta z,t) \\ . \\ . \\ . \\ S'^{**}_A(N\Delta z,t) \end{pmatrix} = \frac{D_A}{(\Delta z)^2} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & . & 0 \\ 1 & -2 & 1 & . & 0 \\ 0 & 1 & -2 & . & 0 \\ . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & . & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S^{**}_A(\Delta z,t_i) \\ S^{**}_A(2\Delta z,t_i) \\ . \\ . \\ S^{**}_A(N\Delta z,t_i) \end{pmatrix} \qquad (5.57)$$

Segundo Rugh (1993), este sistema linear para um dado Δt pode ser resolvido tal como:

$$S^{**}_A(z,\Delta t) = \exp\left(-\frac{D_A M \Delta t}{(\Delta z)^2}\right) S^{**}_A(z,0) \qquad (5.58)$$

Passo 7: Como o termo de reação do subsistema de reação é de primeira ordem, o modelo é linear apresenta a seguinte solução analítica:

$$S_A(t,z) = \exp(-k_1 \Delta t) S^{**}_{A_0}(z) \qquad (5.59)$$

Passo 8: O processo é repetido até que todo espaço de tempo tenha sido coberto.

5.2..2 Descrição do Método de Diferenças Finitas (FDM):

Neste método as equações diferenciais parciais (PDE's) são convertidas em um conjunto de equações diferenciais ordinárias (ODE's) através da discretização das variáveis espaciais. A seguir são apresentadas as etapas do processo:

Passo 1: Divisão do intervalo [0, L] em n partes iguais de comprimento h;

Passo 2: Gerar aproximações para as derivadas das variáveis dependentes que aparecem nas equações diferenciais (Apêndice A);

- Aproximação por diferença atrasada da derivada primeira

$$\frac{\partial S_A(z,t)}{\partial z} \approx \frac{S_A(z_i,t) - S_A(z_{i-1},t)}{\Delta z} \tag{5.60}$$

- Aproximação por diferença central da derivada segunda

$$\frac{\partial^2 S_A(z,t)}{\partial z^2} \approx \frac{S_A(z_{i+1},t) - 2S_A(z_i,t) + S_A(z_{i-1},t)}{(\Delta z)^2} \tag{5.61}$$

A simulação é feita utilizando-se a equação (5.60), que é chamada de aproximação por diferença "atrasada" da derivada primeira de S_A, e a equação (5.61), que é chamada de aproximação por diferenças centrais da derivada segunda de S_A. A aproximação por diferença "atrasada" é feita para evitar altas oscilações no número de Peclet (Pe), o que ocorre

por diferença central, como foi mostrado no trabalho de Renou *et al.* (2003).

Passo 3: aplicar as aproximações obtidas nas equações diferenciais.

Substituindo as equações (5.60) e (5.61) nas equações (4.7), (4.8) e (4.9) tem-se:

$$\frac{\partial S_A(z_i,t)}{\partial t} = D_A\left[\frac{S_A(z_{i+1},t)-2S_A(z_i,t)+S_A(z_{i-1},t)}{(\Delta z)^2}\right]-V\left[\frac{S_A(z_i,t)-S_A(z_{i-1},t)}{\Delta z}\right]-k_1 S_A(z_i,t) \tag{5.62}$$

$$\frac{\partial S_A(z_i,t)}{\partial t} = \left(\frac{D_A}{(\Delta z)^2}+\frac{V}{\Delta z}\right)S_A(z_{i-1},t)-\left(\frac{2D_A}{(\Delta z)^2}+\frac{V}{\Delta z}+k_1\Omega X_r\right)S_A(z_i t)-\left(-\frac{D_A}{(\Delta z)^2}\right)S_A(z_{i+1},t) \tag{5.63}$$

Fazendo $A=\frac{D_A}{(\Delta z)^2}+\frac{V}{\Delta z}$, $B=\frac{2D_A}{(\Delta z)^2}+\frac{V}{\Delta z}+k_1\Omega X_r$ e $G=-\frac{D_A}{(\Delta z)^2}$,

temos:

$$\frac{\partial S_A(z_i,t)}{\partial t} = AS_A(z_{i-1},t)-BS_A(z_i,t)-GS_A(z_{i+1},t) \tag{5.64}$$

Para i=1 em z=0:

$$\frac{\partial S_A(z_1,t)}{\partial t} = \left(A-\frac{AV\Delta z}{D_A}-B\right)S_A(z_1,t)-GS_A(z_2,t)+\frac{AVS_{in}(t)\Delta z}{D_A} \tag{5.65}$$

Para i=n em z=L:

$$\frac{\partial S_A(z_1,t)}{\partial t} = \left(A-\frac{AV\Delta z}{D_A}-B\right)S_A(z_1,t)-GS_A(z_2,t)+\frac{AVS_{in}(t)\Delta z}{D_A} \tag{5.66}$$

Passo 4: No *Matlab* a integração no tempo é realizada com ode15s.

6 CONDIÇÕES UTILIZADAS NA RESOLUÇÃO DOS MODELOS

Para a simulação e modelagem do RAHLF, foram utilizados dados de dois RAHLFs, um em escala bancada tratando águas residuárias contendo substancias tóxicas (BTEX) e outro em escala piloto tratando esgoto sanitário doméstico.

6.1 Dados do reator em escala bancada tratando água residuária contendo BTEX

Os dados experimentais de concentração de BTEX ao longo dos reatores são apresentados na Tabela 6.1. Esses dados foram obtidos do trabalho de De Nardi (2002), onde os ensaios foram realizados em dois RAHLFs, de bancada, confeccionados em vidro boro silicato, com 100 cm de comprimento, 5,04 cm de diâmetro (L/D= 20), volume total de 1995 mL e volume líquido de 798 mL. Amostradores intermediários ao longo do comprimento do reator foram alocados em posições correspondentes a L/D de 4, 8, 12 e 16.

O primeiro ensaio consistiu na operação de um reator, sob condições fermentativa e metanogênica, utilizando-se água residuária sintética e solução etanólica de BTEX.

No segundo ensaio, o reator foi operado com adição de BTEX solubilizado em etanol como única fonte de carbono para o consórcio microbiano.

Segundo De Nardi (2002), vale ressaltar que a forma de amostragem nos pontos L/D de 0 (entrada) e L/D de 20 (saída) é diferente da forma de amostragem dos pontos intermediários. Na entrada e saída a amostragem é composta de todas as correntes de escoamento, já nos pontos intermediários a amostragem é feita pontualmente, selecionado-se as correntes de escoamento no reator. Como o reator não foi totalmente preenchido pelo material suporte, a hidrodinâmica foi afetada com zonas livres de passagem de corrente de escoamento, podendo ter influenciado na amostragem.

Tabela 6.1: Dados experimentais da concentração de BTEX nas diferentes fases de operação obtidas em posições de L/D de 0 a 20.

1º Ensaio: água residuária sintética + solução etanólica de BTEX						
	0	4	8	12	16	20
Concentrações de BTEX (3 mg/l)						
Benzeno (mg/l)	5,6	2,6	2,4	2,1	1,8	0,7
Tolueno (mg/l)	5,1	2,0	1,8	1,7	1,5	0,5
Etilbenzeno(mg/l)	4,9	1,6	1,5	1,3	1,3	0,3
o-xileno (mg/l)	4,9	1,8	1,7	1,5	1,5	0,4
Concentrações de BTEX (10 mg/l)						
Benzeno(mg/l)	10,6	4,9	4,5	4,4	4,1	1,9
Tolueno (mg/l)	10,4	4,3	3,9	3,9	3,6	1,6
Etilbenzeno(mg/l)	10,0	3,6	3,1	3,1	2,7	1,0
o-xileno (mg/l)	10,9	4,1	3,7	3,7	3,5	1,5

2º Ensaio: solução etanólica de BTEX						
	0	4	8	12	16	20
Concentrações de BTEX (12 mg/l)						
Benzeno (mg/l)	14,7	6,8	6,1	6,0	5,8	2,8
Tolueno (mg/l)	12,9	5,1	4,6	4,5	4,4	2,0
Etilbenzeno (mg/l)	11,8	4,2	4,1	3,9	3,7	1,8
o-xileno (mg/l)	12,2	4,8	4,7	4,4	4,3	2,2

Fonte: De Nardi (2002).

Na Tabela 6.2 são apresentados alguns dados do reator em escala bancada tratando água residuária contendo BTEX, da partícula e do recheio.

Tabela 6.2: Dados utilizados na simulação dos modelos.

Dados	Símbolo	Valor do reator	Unidade
Diâmetro do reator	d	5,04	cm
Comprimento do reator	L	100	cm
Raio da partícula	R_p	0,31	cm
Porosidade do leito	ε	0,4	-

Fonte: De Nardi (2002).

A temperatura considerada na obtenção dos dados é igual a 30º C.

Sólidos Totais Voláteis na biopartícula

A Tabela 6.3 apresenta a concentração de sólidos totais voláteis (STV) nas matrizes de espuma de poliuretano, ao final das etapas de operação de cada ensaio.

Tabela 6.3: Concentração de sólidos totais voláteis.

Dados	L/D=4	L/D=8	L/D=12	L/D=16
1º Ensaio (g STV/g espuma)	0,5554	-	-	0,1892
2º Ensaio (g STV/g espuma)	0,5669	0,5768	0,2686	0,2585

Fonte: De Nardi (2002).

O valor adotado para a concentração de sólidos totais voláteis no trabalho foi obtido através de uma média entre as duas concentrações obtidas em L/D igual a 4 e 16 para a segunda etapa, obtendo-se o seguinte valor 0,3723 gSTV/g espuma para a concentração de biomassa na partícula. E considerado uma média entre as quatro concentrações obtidas de L/D igual a 4 até 16 para a terceira etapa, obtendo-se o seguinte valor 0,4177 gSTV/g espuma para a concentração de biomassa na partícula.

6.2 Dados do reator em escala piloto tratando esgoto sanitário

Os valores numéricos dos parâmetros utilizados neste trabalho quando o regime considerado é o transiente se encontram na Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Valores dos parâmetros utilizados na resolução do modelo

Dados	Símbolo	Valor	Unidade
Velocidade superficial do fluido no leito	V	$4x10^{-4}$	$m.s^{-1}$
Concentração afluente	S_{in}	341	$mgDQO.l^{-1}$
Comprimento do reator	L	14	m
Constante cinética	k_1	$3,6x10^{-8}$	$l.mgSSV^{-1}.s^{-1}$
Coeficente de dispersão axial	D_A	$3,5x10^{-3}$	$m^2.s^{-1}$
Concentração de biomassa no retor	X_r	13,8	$mgSSV.ml^{-1}$
Porosidade do leito	ε	0,4	

Os dados utilizados no trabalho foram retirados do trabalho de Zaiat *et al*. (2000), com exceção da constante cinética de primeira ordem e do coeficiente de dispersão axial, os quais foram obtidos do trabalho de Fabiano e Kwong (2004).

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

6.3 Condições adotadas nos modelos

Cálculo do volume útil do reator (V_u)

O volume útil do reator considera a região realmente ocupada pelas biopartículas, na qual ocorrem efetivamente as reações bioquímicas. V_u é expresso pela seguinte equação:

$$V_u = A_c \times L \tag{6.1}$$

Nessa expressão, A_c é a área da seção transversal e L é o comprimento do reator.

Cálculo da vazão do líquido (Q)

$$Q = \frac{\varepsilon \times V_u}{TDH} \tag{6.2}$$

Sendo TDH o tempo de detenção hidráulica (T).

Cálculo da velocidade superficial do líquido (*V*)

A velocidade superficial de líquido através do leito foi calculada através da expressão:

$$V = \frac{Q}{\varepsilon \times A_c} \tag{6.3}$$

A velocidade superficial do líquido obtida foi de 0,0024 cm/s, sendo a área da seção transversal igual a 19,95 cm^2.

Difusão de substrato na fase líquida (D_L)

Através da correlação de Wilke-Chang proposta em Reid *et al*. (1997) foi determinada a difusividade molecular dos quatro componentes, a qual é expressa através da seguinte expressão:

$$D_L = \frac{7{,}4.10^{-8}(\phi.M_B)^{1/2}.T}{\mu_B.V_A^{0,6}} \tag{6.4}$$

Nessa expressão como o solvente é a água tem-se que $\phi = 2{,}6$, M_B é a massa molecular do solvente B (neste caso é 18), T é a temperatura (K), μ_B é a viscosidade do solvente B e V_A é o volume do soluto A.

Na Tabela 6.5 são apresentados os valores obtidos da difusividade molecular de cada componente.

Tabela 6.5: Valores obtidos para a difusividade molecular de cada componente.

Componente	D_L (cm^2/s)
Benzeno	$1{,}2718.10^{-5}$
Tolueno	$1{,}1439.10^{-5}$
Etilbenzeno	$1{,}0507.10^{-5}$
O-xileno	$1{,}0508.10^{-5}$

A viscosidade da água (30ºC) foi determinada através da seguinte expressão, a qual foi obtida no site: htpp//thermo.korea.ac.kc/

$$\ln(\mu_B) = A + \frac{B}{T} + C.T + D.T^2 \qquad (6.5)$$

Sendo A = -24,71, B = 4209, C = 0,04527 e D = $-3{,}376.10^{-5}$. O valor encontrado para μ_B foi de 0,8174 cP.

Difusão efetiva do substrato (D_e)

A difusividade efetiva de substrato em uma partícula sólida é parâmetro importante para o transporte de massa dentro do biocatalisador. Constatando que há ausência de dados da difusividade efetiva de diversos substratos em sistemas contendo biomassa imoblizada, Vela *et al*. (1995) realizaram estudos sobre a transferência de massa intraparticular em biopartículas contendo bactérias anaeróbias imobilizadas. De acordo com os autores, os valores da difusividade efetiva para substratos primários e intermediários, para reatores contendo

biomassa imobilizada para o tratamento de efluentes líquidos, podem ser comparados aos valores das difusividades destes substratos em solução aquosa, devido ao fato de se apresentarem em concentrações muito baixas na maioria das águas residuárias.

Fator de efetividade global (Ω)

O fator de efetividade global foi calculado através da expressão:

$$\Omega = \frac{1}{\phi}\left(\frac{1}{tgh(3\phi)} - \frac{1}{(3\phi)}\right)\left(\frac{Bi}{\left[\frac{(3\phi)}{tgh(3\phi)}\right] + Bi - 1}\right) \tag{6.6}$$

Nesta expressão, ϕ é o módulo de Thiele e Bi é o número de Biot (de acordo Bailey e Ollis(1986)) são definidos como:

$$\phi = \frac{R_p}{3}\sqrt{\frac{k_1\, Xp}{D_e}} \tag{6.7}$$

$$Bi = \frac{k_c R_p}{D_e} \tag{6.8}$$

Na expressão (5.7) e (5.8), k_c é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida; D_e é a difusividade efetiva de substrato e R_p é o raio da partícula.

Coeficiente de transferência de massa (k_c)

O coeficiente de transferência de massa na fase líquida é dependente das propriedades físicas do líquido e da velocidade superficial do líquido

Neste trabalho a correlação que foi utilizada para determinar o valor do coeficiente de transferência de massa foi apresentada por Perry & Chilton (1985).

$$J_D = (0{,}81 \pm 0{,}05).(\mathrm{Re}_P)^{-0{,}5} \qquad (6.9)$$

Nessa expressão, J_D é o fator de Colburn para transferência de massa e Re_P é o número de Reynolds de partícula baseado na área transversal liquida do reator, definido como:

$$\mathrm{Re}_P = \frac{V\,\rho_L.d_P}{\mu_L} \qquad (6.10)$$

$$J_D = Sh.(Sc)^{-1/3}.(\mathrm{Re}_P)^{-1} \qquad (6.11)$$

Nessa expressão, Sh é o número de Sherwood que relaciona a transferência de massa por convecção com a transferência difusional na fase liquida, Sc é o número de Schmidt que relaciona as transferências de quantidade de movimento e massa. Tais grandezas são definidas como:

$$Sh = \frac{k_c.d_P}{D_L} \qquad (6.12)$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L.D_L} \qquad (6.13)$$

Raio da partícula (R_p)

Apesar de se utilizar partículas cúbicas de espuma de poliuretano como suporte de imobilização da biomassa, adotou-se partículas esféricas para facilitar a modelação. A dimensão característica utilizada foi o raio equivalente de uma partícula esférica com mesmo volume da partícula cúbica.

Concentração de Biomassa no reator (X_r)

O valor da concentração média de biomassa (X_r), segundo Zaiat et al. (1997) pode ser estimado através da seguinte relação:

$$X_r = X_p(1-\varepsilon) \qquad (6.14)$$

X_p é a concentração média de biomassa no pellet e ε a porosidade do leito.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados das simulações realizadas neste trabalho. A diferença entre os dados experimentais e os valores previstos pelo modelo deve-se as simplificações e considerações na modelagem, a erros decorrentes do método de resolução e erros na estimativa dos parâmetros do sistema.

De acordo com Vieira (1996) o parâmetro cinético de primeira ordem varia ao longo do reator, sendo maior no início e diminuindo em direção ao ponto final do reator, o que é conseqüência da variação morfológica do lodo no reator apesar da concentração de biomassa ser praticamente constante. Mas, de acordo com Fontoura (2004), mesmo utilizando o parâmetro cinético variável na resolução do modelo os desvios foram consideráveis. Desta forma neste trabalho estimou-se o valor da constante cinética de primeira ordem, obtendo um melhor valor para a representação deste parâmetro, apresentando desvios menos consideráveis.

Os dados empregados quando o regime é estacionário são de um RAHLF, de bancada, utilizado no tratamento de águas residuárias contento BTEX, com concentrações de BTEX de 3, 10 e 12 mg/L. De maneira que, como os resultados obtidos para as diferentes concentrações de BTEX foram muito semelhantes serão apresentados somente as simulações para a concentração de BTEX de 3 mg/L. Quando

o regime é o transiente os dados utilizados são de um RAHLF, em escala piloto, tratando esgoto sanitário.

7.1 Regime Estacionário

7.1.1 Modelo pseudo-homogêneo sem dispersão axial e com dispersão axial

No modelo pseudo-homogêneo sem dispersão axial (equações (4.13) e (4.14)) foi utilizada a função *fmins* do software *Matlab* para a estimativa da constante cinética de primeira ordem.

Os valores encontrados para as constantes cinéticas do modelo pseudo – homogêneo sem dispersão axial (Tabela 7.1) foram diferentes dos valores apresentados no trabalho de De Nardi (2002) (Tabela 7.1) para a degradação BTEX. De Nardi (2002) determinou os parâmetros cinéticos utilizando-se RAHLF tratando solução etanólica de BTEX, considerando escoamento como tubular ideal e modelo cinético de primeira ordem com residual.

Na Tabela (7.1) são apresentados os valores da constante cinética de primeira ordem obtidos na trabalho de De Nardi (2002) e os obtidos neste trabalho para cada componente quando o modelo considerado é o pseudo-homogêneo sem dispersão.

Tabela 7.1 Valores da constante cinética de primeira ordem obtidos do trabalho de De Nardi (2002) e obtidos neste trabalho.

Componente	k_1 (h^{-1})	k_1 (h^{-1})
Benzeno	0,35	0,0684
Tolueno	0,404	0,0828
Etilbenzeno	0,408	0,1044
O-xileno	0,446	0,0864

Entretanto, essas diferenças obtidas entre os valores encontrados ocorrem devido ao fato de ter-se adotado neste trabalho modelo cinético de primeira ordem sem residual. Essa adoção foi realizada, pois se notou que quando se despreza a concentração residual os valores obtidos para a constante cinética de primeira ordem são semelhantes nos modelos pseudo – homogêneo sem e com dispersão axial.

No modelo com dispersão axial (equações (4.10), (4.11) e (4.12)) utilizou-se também a função *fmins* do *Matlab* para estimar simultaneamente a constante cinética de primeira ordem (k_1) e o coeficiente de dispersão axial (D_A) em relação aos dados experimentais. O número de subdomínios utilizados no método de diferenças finitas foi igual a 30.

No modelo sem dispersão axial a concentração no início do reator é igual a experimental, pois este valor é fixado como condição inicial. O mesmo não acontece com o modelo com dispersão axial, nota-se que a

concentração no ponto inicial é inferior ao observado nos dados experimentais, justamente devido ao fenômeno de dispersão axial.

De maneira geral, observa-se nas Figuras (7.1), (7.2), (7.3) e (7.4) que descrevem o comportamento do modelo pseudo – homogêneo sem dispersão axial e com dispersão axial, que o comportamento do reator foi bem representado. Mas verifica-se que o modelo sem dispersão axial previu um valor de concentração de saída do reator mais próximo do valor experimental do que o modelo que considera dispersão axial, e este, por sua vez previu valores mais próximos dos experimentais nos pontos intermediários. Nas Figuras 7.1, 7.2, 7.3 e 7.4 são apresentados os perfis de concentração do benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno ao longo do comprimento do reator, quando a concentração de BTEX é de 3 mg/l.

Nas Tabelas (7.2), (7.3), (7.4) e (7.5) são apresentados os valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado para cada componente quando a concentração de BTEX é de 3 mg/L. Analisando o valor obtido pela somatória dos erros ao quadrado nas Tabelas (7.2), (7.23), (7.4) e (7.5) para cada modelo, que corresponde à soma das diferenças entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo em cada ponto de amostragem elevado ao quadrado, observa-se que o modelo que considera a dispersão se ajusta melhor aos dados experimentais do que o modelo que despreza a dispersão.

O ajuste do modelo pseudo – homogêneo com dispersão axial forneceram os valores da constante cinética de primeira ordem, do

coeficiente de dispersão axial e conseqüentemente o número de Peclet, para cada componente (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno), apresentados nas Tabelas (7.2), (7.3), (7.4) e (7.5). O valor do número de Peclet sugere que o reator tenha um escoamento de grande dispersão.

7.1.1.1 Benzeno

Tabela 7.2 Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado.

Modelo	k_1 (10^5 s^{-1})	D_A(10^6 $m^2.s^{-1}$)	Pe	erro^2
Pseudo – Homogêneo sem dispersão	1,9	-	-	2,0
Pseudo – Homogêneo com dispersão	1,9	3,79	6,3	0,74

O modelo pseudo – homogêneo com dispersão prevê um valor da concentração do substrato efluente igual a 1,37 mg/L, enquanto que o modelo que despreza a dispersão axial prevê um valor de 0,75 mg/L, valor este mais próximo daquele obtido experimentalmente (0,7 mg/L). Mas com relação aos pontos intermediários observa-se que o modelo que considera a dispersão se aproximou mais dos dados experimentais do que o modelo que despreza a dispersão axial.

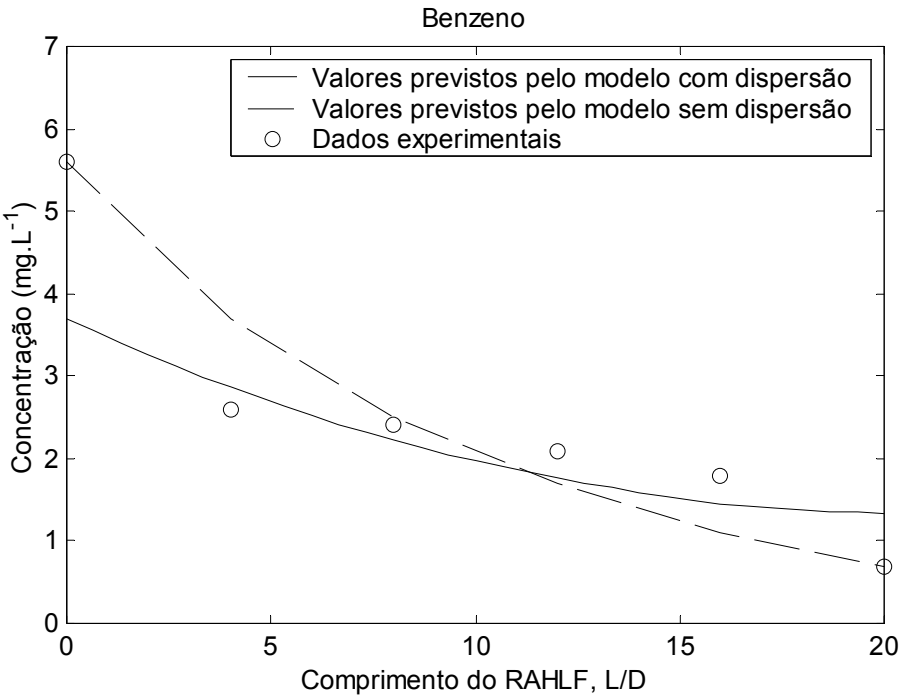

Figura 7.1: Perfil de concentração do benzeno (3mg/Lde BTEX) ao longo do RAHLF.

7.1.1.2 Tolueno

Tabela 7.3: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado.

Modelo	k_1 (10^5 s^{-1})	D_A(10^6 $m^2.s^{-1}$)	Pe	erro^2
Pseudo – Homogêneo sem dispersão	2,3	-	-	2,2
Pseudo – Homogêneo com dispersão	2,3	6,1	1,57	0,6

O modelo pseudo – homogêneo com dispersão prevê um valor da concentração do substrato efluente igual a 1,09 mg/L, enquanto que o

modelo que despreza a dispersão axial prevê um valor de 0,45 mg/L, valor este mais próximo daquele obtido experimentalmente (0,4 mg/L). Mas com relação aos pontos intermediários observa-se que o modelo que considera a dispersão se aproximou mais dos dados experimentais do que o modelo que despreza a dispersão axial.

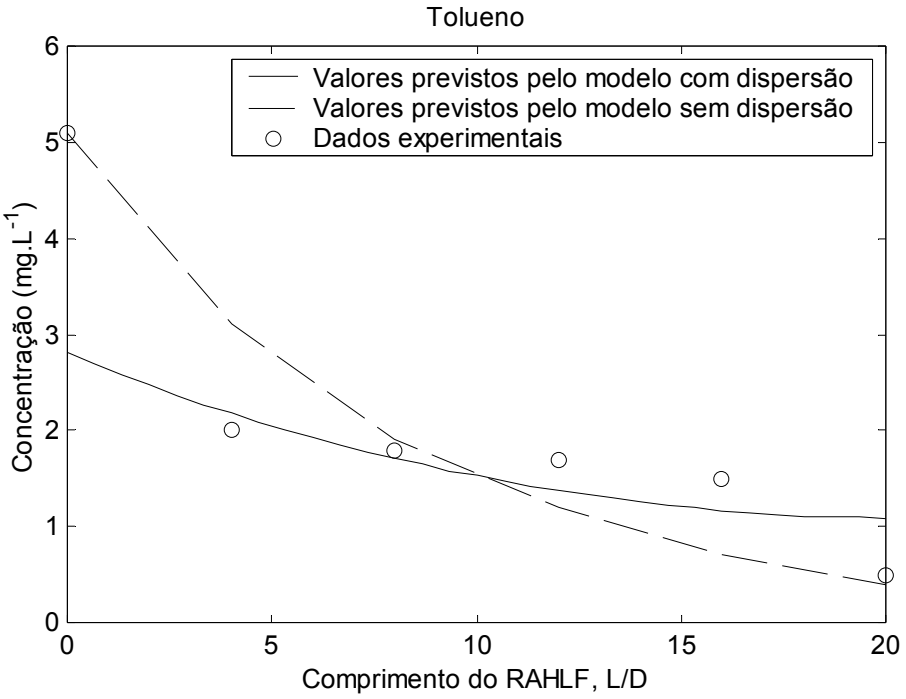

Figura 7.2: Perfil de concentração do tolueno (3mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF.

7.1.1.3 Etilbenzeno

Tabela 7.4: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado.

Modelo	k_1 (10^5 s^{-1})	D_A(10^6 $m^2.s^{-1}$)	Pe	$erro^2$
Pseudo – Homogêneo sem dispersão	2,9	-	-	2,2
Pseudo – Homogêneo com dispersão	2,9	8,09	1,18	0,55

O modelo pseudo – homogêneo com dispersão prevê um valor da concentração do substrato efluente igual a 0,9 mg/L, enquanto que o modelo que despreza a dispersão axial prevê um valor de 0,24 mg/L, valor este mais próximo daquele obtido experimentalmente (0,2 mg/L). Mas com relação aos pontos intermediários observa-se que o modelo que considera a dispersão se aproximou mais dos dados experimentais do que o modelo que despreza a dispersão axial.

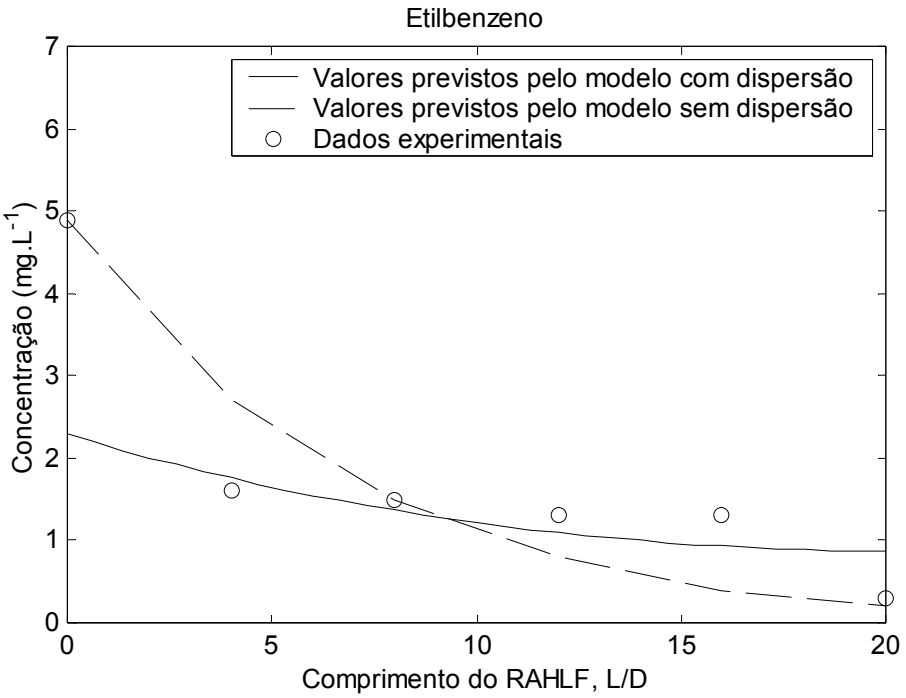

Figura 7.3: Perfil de concentração do etilbenzeno (3mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF.

7.1.1.4 O – xileno

Tabela 7.5: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado.

Modelo	k_1 (10^5 s^{-1})	D_A(10^6 $m^2.s^{-1}$)	Pe	$erro^2$
Pseudo – Homogêneo sem dispersão	2,4	-	-	2,3
Pseudo – Homogêneo com dispersão	2,4	7,1	1,35	0,7

O modelo pseudo – homogêneo com dispersão prevê um valor da concentração do substrato efluente igual a 1,02 mg/L, enquanto que o modelo que despreza a dispersão axial prevê um valor de 0,38 mg/L,

valor este mais próximo daquele obtido experimentalmente (0,4 mg/L). Mas com relação aos pontos intermediários observa-se que o modelo que considera a dispersão se aproximou mais dos dados experimentais do que o modelo que despreza a dispersão axial.

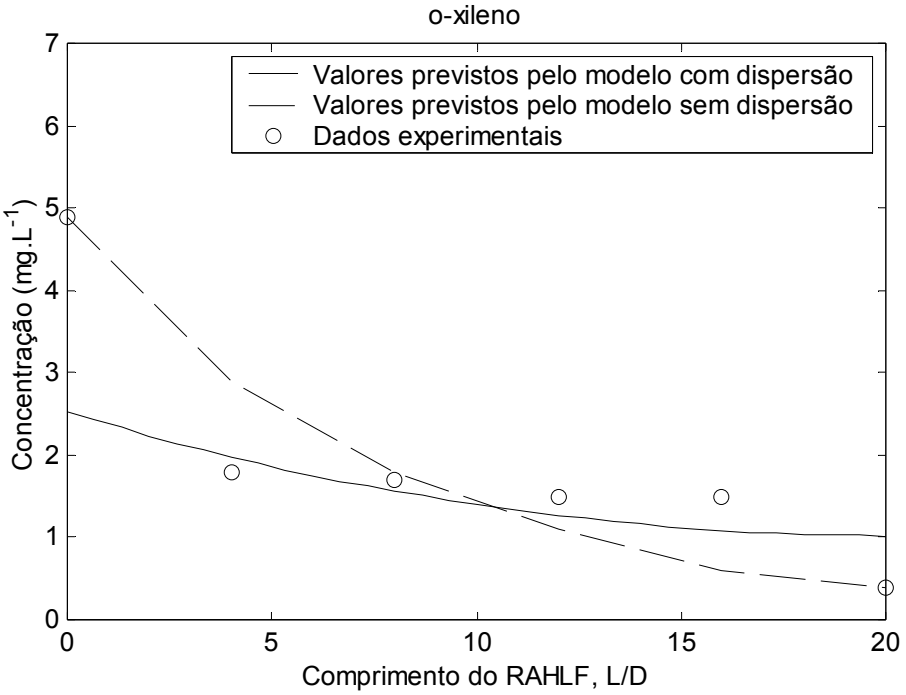

Figura 7.4: Perfil de concentração do o-xileno (3mg/l de BTEX) ao longo do RAHLF.

7.1.2 Reator Heterogêneo sem e com dispersão axial

Fontoura (2004) verificou que o método da colocação ortogonal aplicado na equação da partícula necessitou de um menor esforço computacional que o método de diferenças finitas na resolução do modelo heterogêneo sem dispersão axial.

Assim, na discretização da equação da fase sólida do modelo heterogêneo com e sem dispersão foi adotado o método da colocação ortogonal e o número de pontos utilizados no método foi igual a 5. A equação fase líquida foi solucionada através do método de Runge-Kutta de quarta ordem e passo simples.

Nas Figuras 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, 7.11, 7.12, 7.13, 7.14, 7.15, 7.16, 7.18, 7.19 e 7.20 são apresentados os perfis de concentração do benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno no seio do fluido e na superfície da partícula ao longo do RAHLF, quando a concentração de BTEX é de 3 mg/L e os modelos são os heterogêneos com e sem dispersão.

Analisando as figuras do modelo pseudo – homogêneo sem dispersão (Figuras (7.1), (7.2), (7.3) e (7.4)) e do modelo heterogêneo sem dispersão (Figuras (7.5), (7.9), (7.13) e (7.17)) para cada componente, pode-se observar que ambos os modelos fornecem o mesmo resultado de concentração na fase líquida ao longo do reator, mesmo apresentando diferentes valores para constante cinética de primeira ordem, como pode ser observado nas Tabelas (7.2), (7.3), (7.4) e

(7.5) para o modelo pseudo – homogêneo sem dispersão axial e nas Tabelas (7.6), (7.7), (7.8) e (7.9) para o modelo heterogêneo sem dispersão. Isto ocorre pelo fato de o modelo pseudo – homogêneo descrever somente a variação de concentração na fase líquida ao longo do reator; enquanto, que o modelo heterogêneo descreve não só a variação da concentração na fase líquida, mais também a variação na superfície e no interior da partícula ao longo do reator.

Analogamente, analisando as figuras do modelo pseudo – homogêneo com dispersão (Figuras (7.1), (7.2), (7.3) e (7.4)) e do modelo heterogêneo com dispersão (Figuras (7.7), (7.11), (7.15) e (7.19)) para cada componente, pode-se observar que ambos os modelos fornecem o mesmo resultado de concentração na fase líquida ao longo do reator, mesmo apresentando diferentes valores para constante cinética de primeira ordem e para o coeficiente de dispersão axial, como pode ser observado nas Tabelas (7.2), (7.3), (7.4) e (7.5) para o modelo pseudo – homogêneo com dispersão axial e nas Tabelas (7.6), (7.7), (7.8) e (7.9) para o modelo heterogêneo com dispersão.

Verifica-se que os resultados obtidos pelo modelo não se sobrepõem aos dados experimentais O desvio observado entre os dados obtidos pelo modelo para a fase liquida e o valor experimental da fase liquida deve-se as considerações adotadas no modelo.

O modelo considera uma partícula porosa onde ocorre um consumo de substrato em seu interior, mas não considera o volume de liquido 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.

7.1.2.1 Benzeno

Na tabela 7.6 são apresentados os valores estimados da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial, e da somatória dos erros ao quadrado, quando a concentração de BTEX é de 3 mg/L para o benzeno.

Tabela 7.6 Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado.

Modelo	k_1 ($10^4 s^{-1}$)	D_A($10^5 m^2.s^{-1}$)	Pe	erro^2
Heterogêneo sem dispersão	0,57	-	-	2,0
Heterogêneo com dispersão	2,4	2,3	0,42	0,8

- Modelo sem dispersão (benzeno)

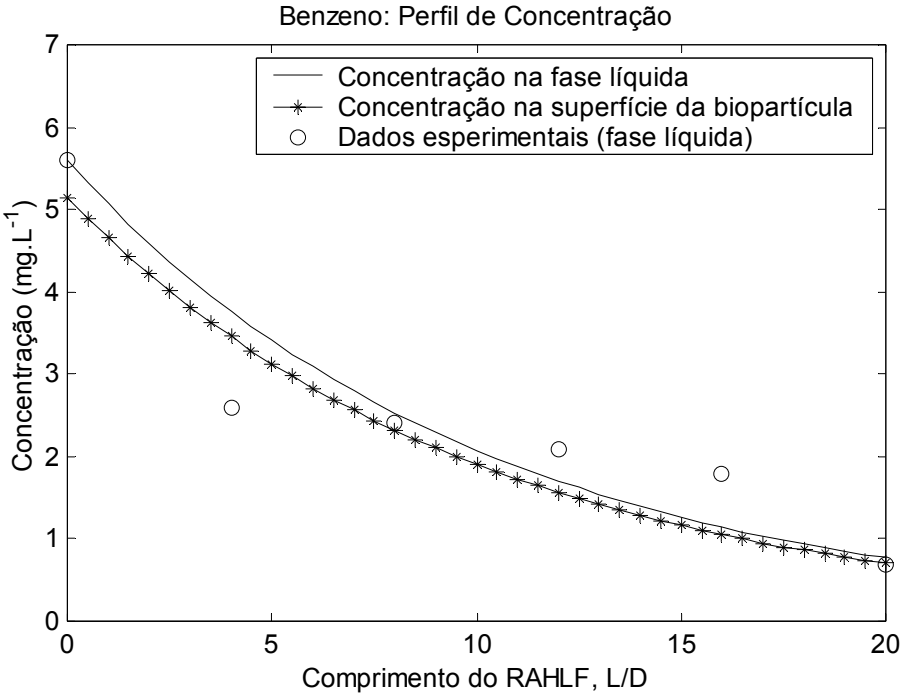

Figura 7.5: Perfil de concentração do benzeno (3mg/l de BTEX)

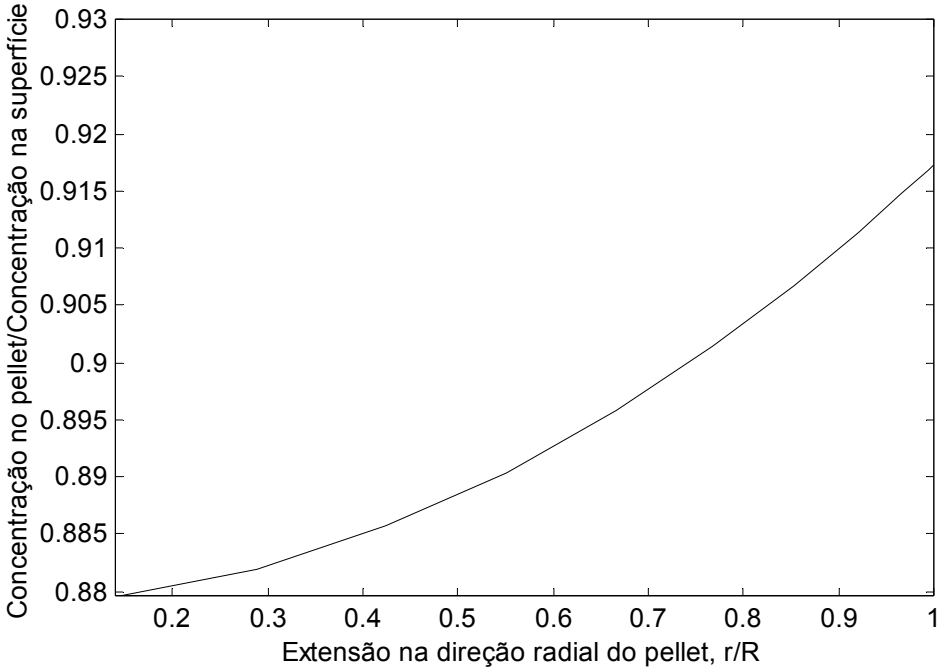

Figura 7.6: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (benzeno)

- Modelo com dispersão (benzeno)

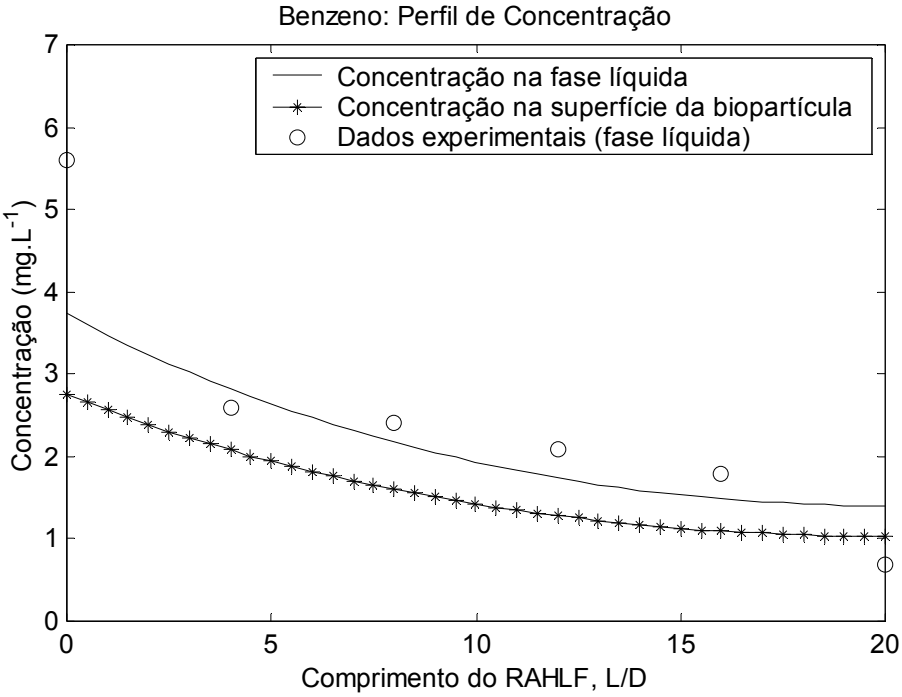

Figura 7.7: Perfil de concentração do benzeno (3mg/l de BTEX)

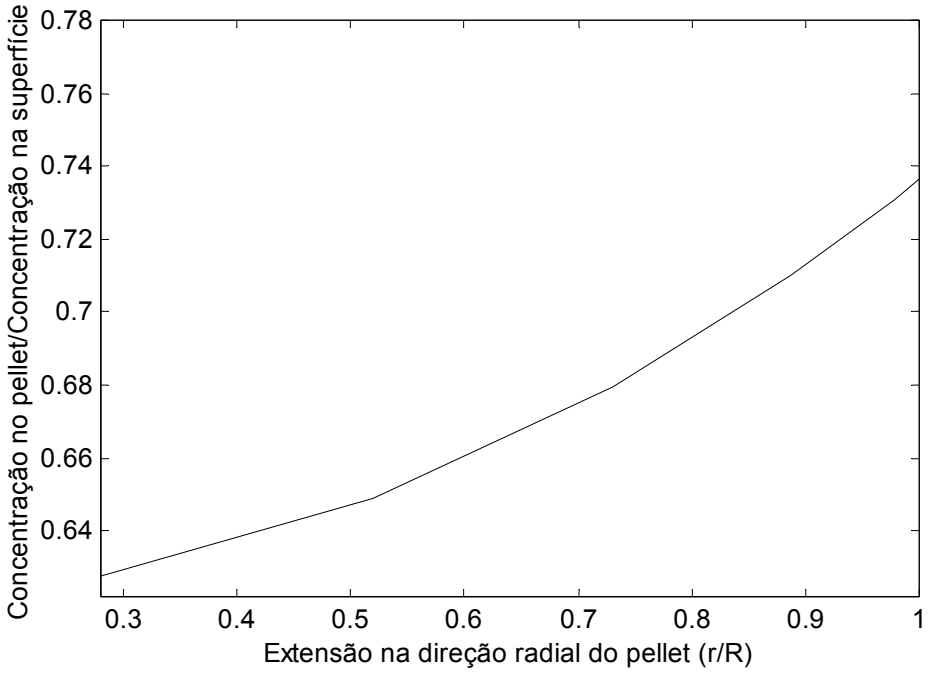

Figura 7.8: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (benzeno)

7.1.2.2 Tolueno

Na tabela 7.7 são apresentados os valores estimados da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial, e da somatória dos erros ao quadrado, quando a concentração de BTEX é de 3 mg/L para o tolueno

Tabela 7.7: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado.

Modelo	k_1 ($10^4 s^{-1}$)	D_A($10^5 m^2.s^{-1}$)	Pe	$erro^2$
Heterogêneo sem dispersão	0,712	-	-	2,2
Heterogêneo com dispersão	4,8	3,4	0,3	0,6

- Modelo sem dispersão (tolueno)

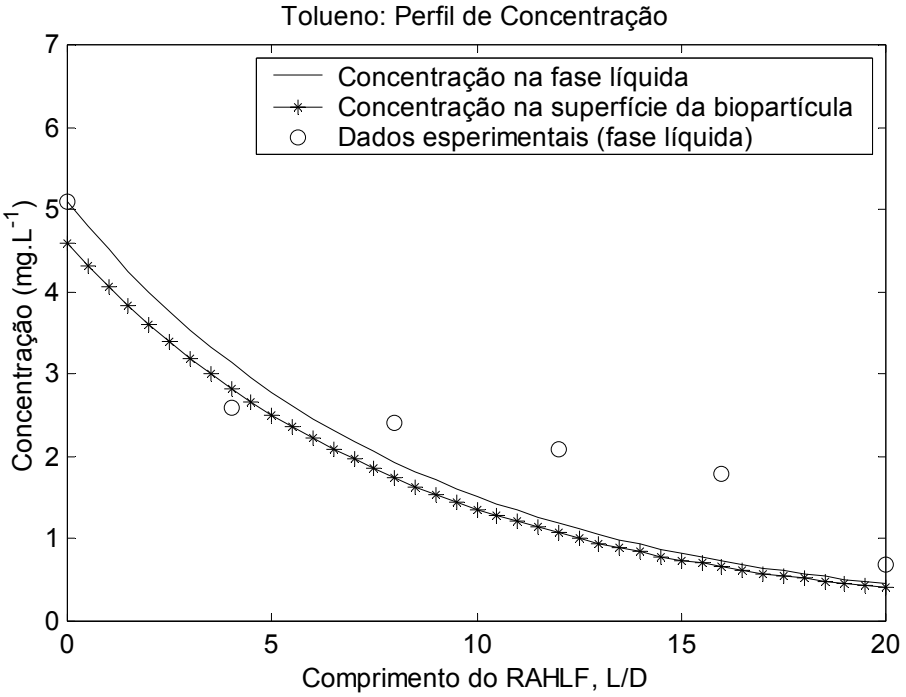

Figura 7.9: Perfil de concentração do tolueno (3mg/l de BTEX)

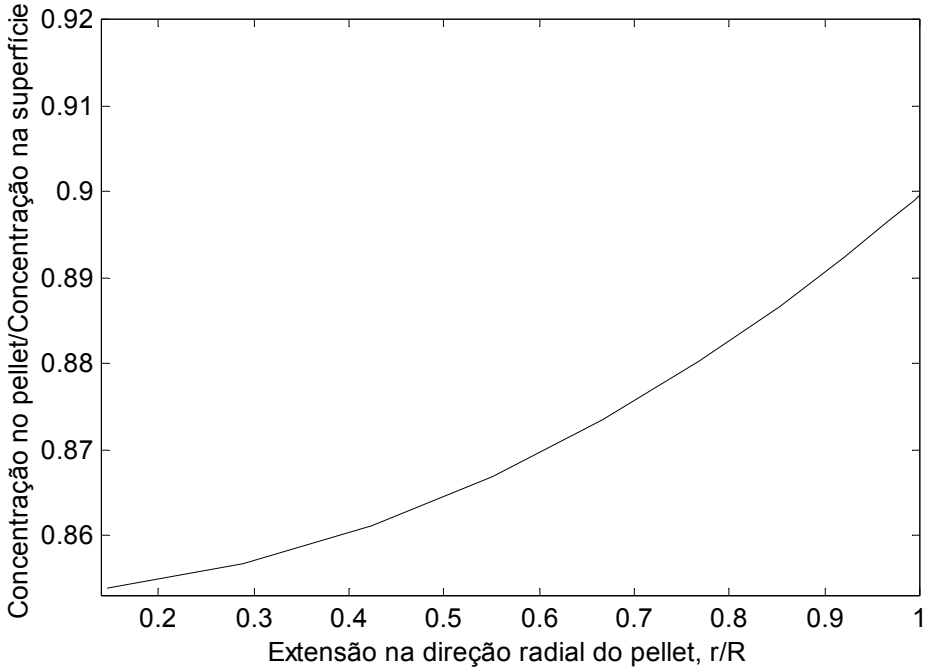

Figura 7.10: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (tolueno)

- Modelo com dispersão (tolueno)

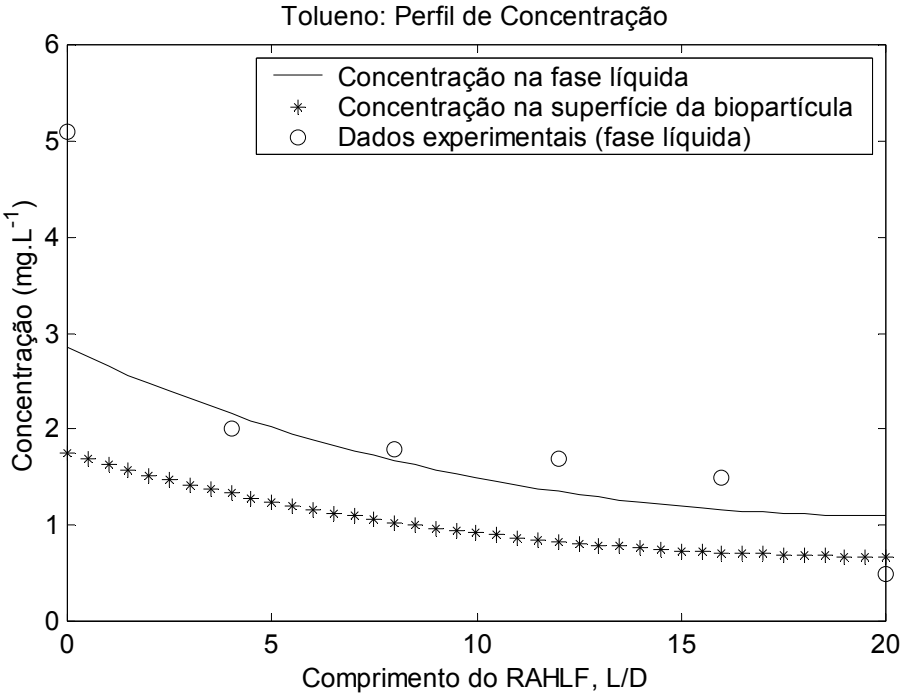

Figura 7.11: Perfil de concentração do tolueno (3mg/l de BTEX)

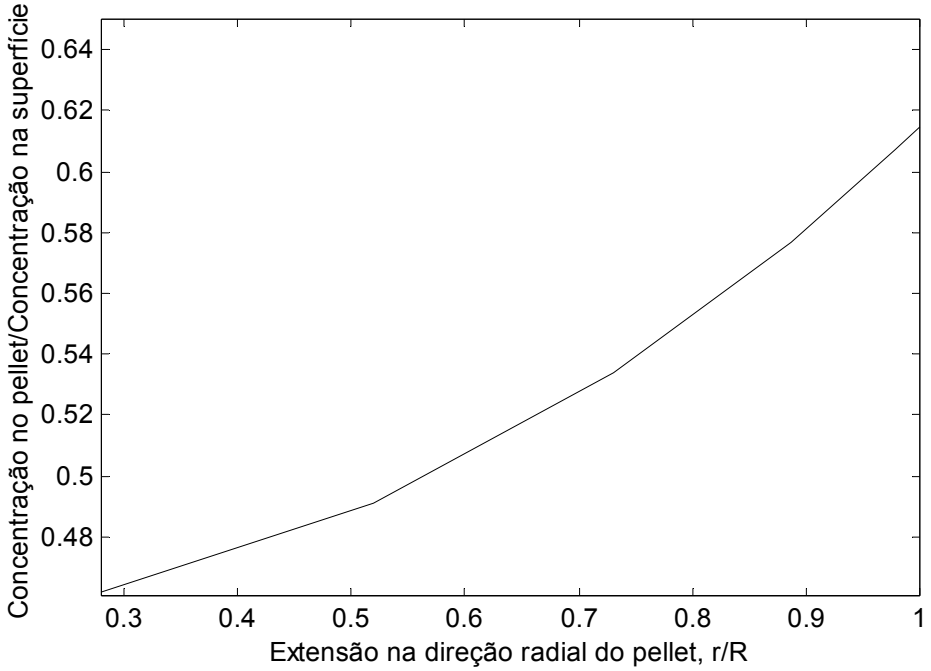

Figura 7.12: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (tolueno)

7.1.2.3 Etilbenzeno

Na Tabela 7.8 são apresentados os valores estimados da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial, e da somatória dos erros ao quadrado, quando a concentração de BTEX é de 3 mg/L para o etilbenzeno.

Tabela 7.8: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado.

Modelo	k_1 ($10^4 s^{-1}$)	D_A($10^5 m^2.s^{-1}$)	Pe	erro^2
Heterogêneo sem dispersão	0,92	-	-	2,1
Heterogêneo com dispersão	7,2	4,5	0,21	0,6

- Modelo sem dispersão (etilbenzeno)

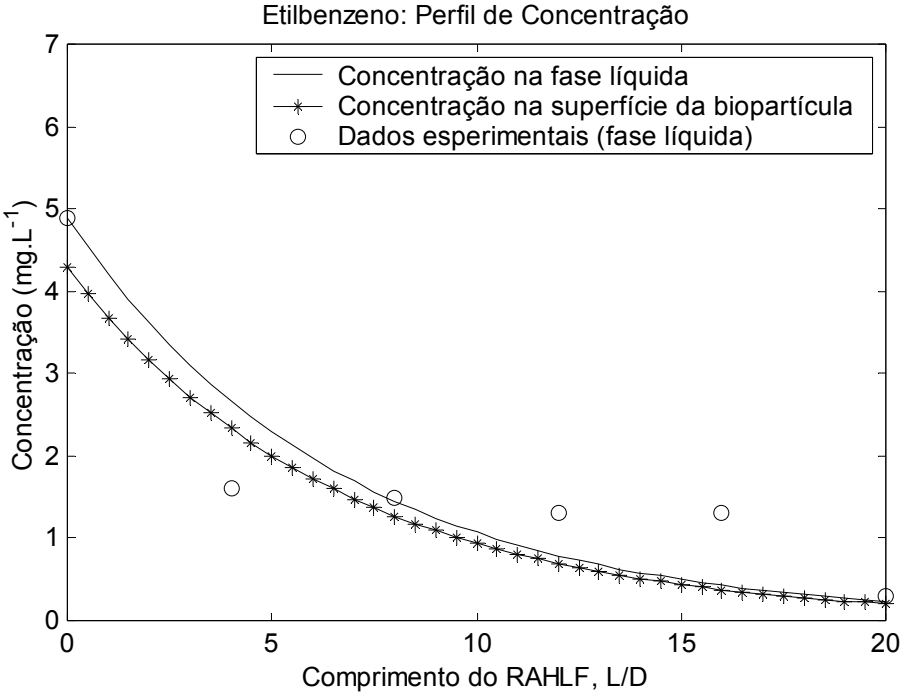

Figura 7.13: Perfil de concentração do etilbenzeno (3mg/l de BTEX)

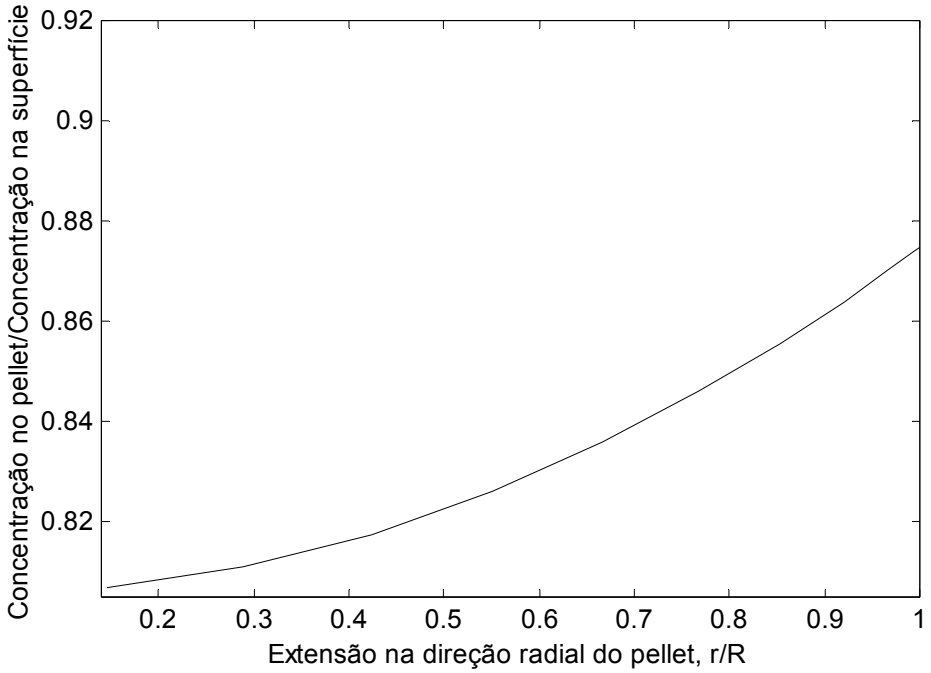

Figura 7.14: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (etilbenzeno).

- Modelo com dispersão axial (etilbenzeno)

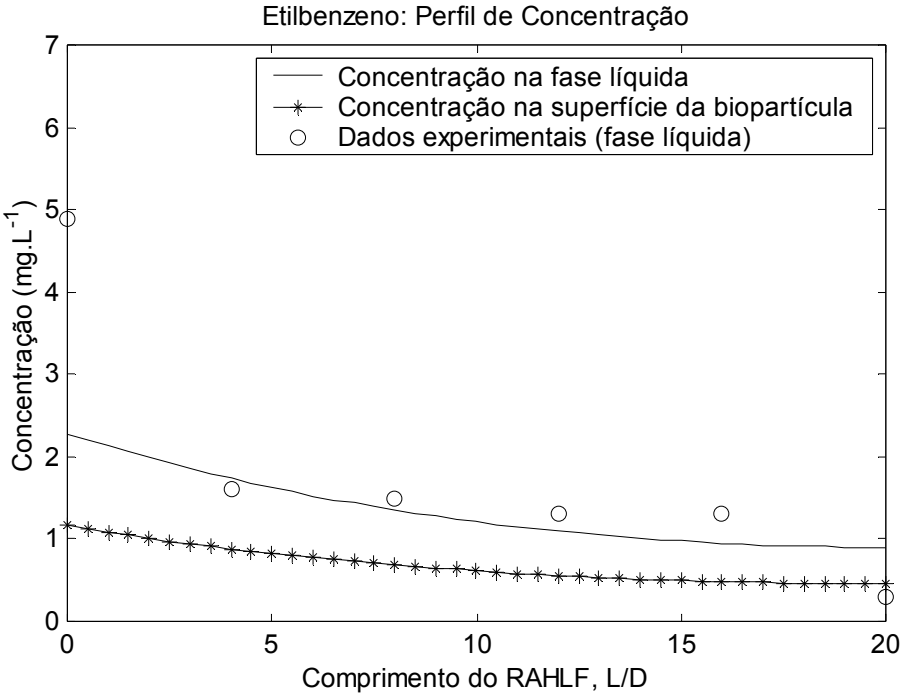

Figura 7.15: Perfil de concentração do etilbenzeno (3mg/l de BTEX)

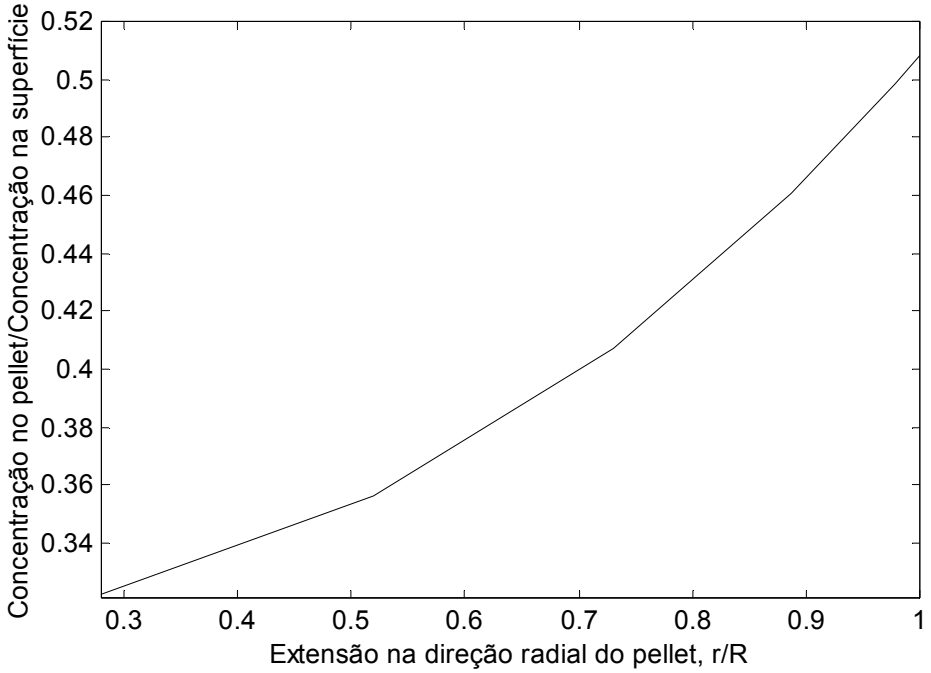

Figura 7.16: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (etilbenzeno).

7.1.2.4 o-xileno

Na tabela 7.9 são apresentados os valores estimados da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial, e da somatória dos erros ao quadrado, quando a concentração de BTEX é de 3 mg/L para o o – xileno.

Tabela 7.9: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado.

Modelo	k_1 ($10^4 s^{-1}$)	D_A($10^5 m^2.s^{-1}$)	Pe	erro^2
Heterogêneo sem dispersão	0,75	-	-	2,2
Heterogêneo com dispersão	7,2	4,5	0,28	0,7

- Modelo sem dipersão (o-xileno)

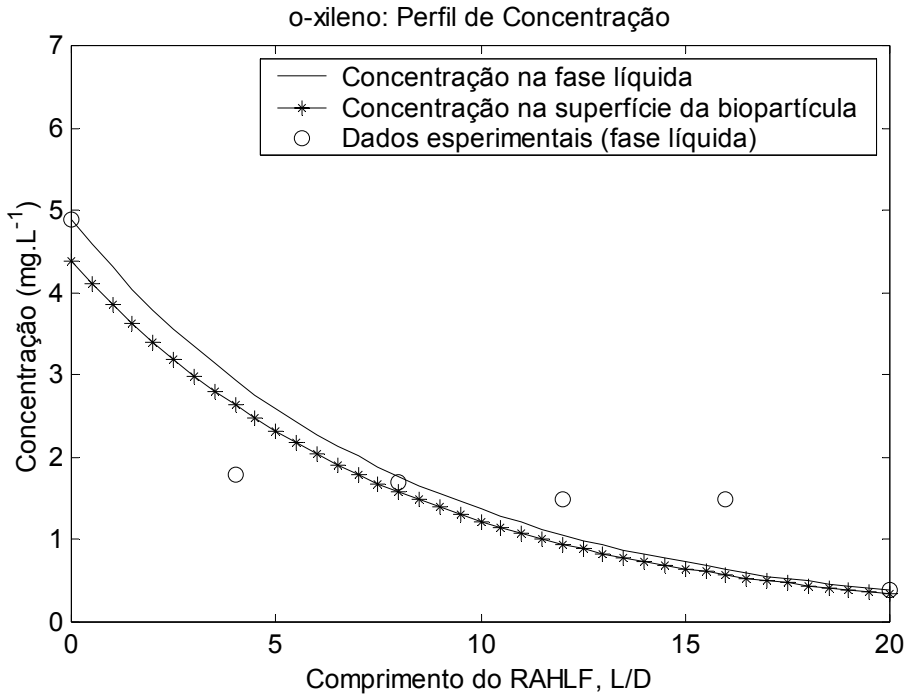

Figura 7.17: Perfil de concentração do o-xileno (3mg/l de BTEX)

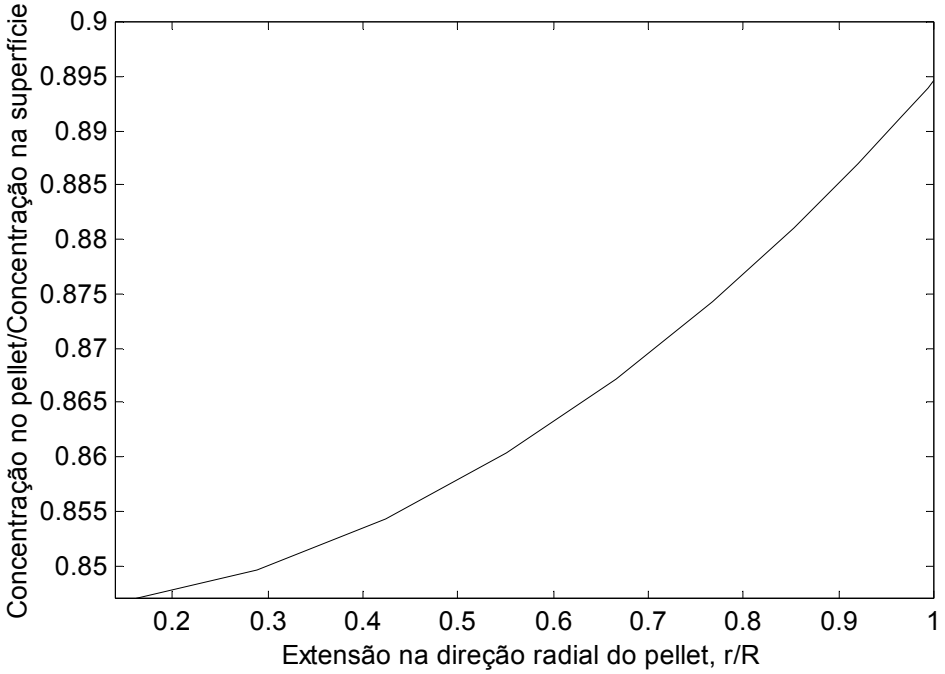

Figura 7.18: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (o-xileno)

- Modelo com dispersão (o-xileno)

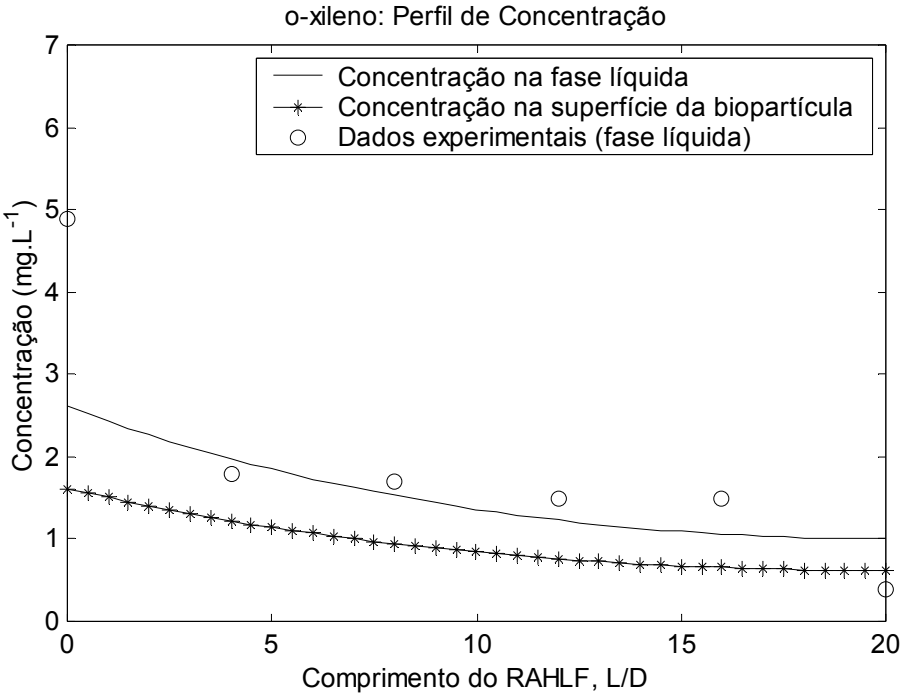

Figura 7.19: Perfil de concentração do o-xileno (3mg/l de BTEX)

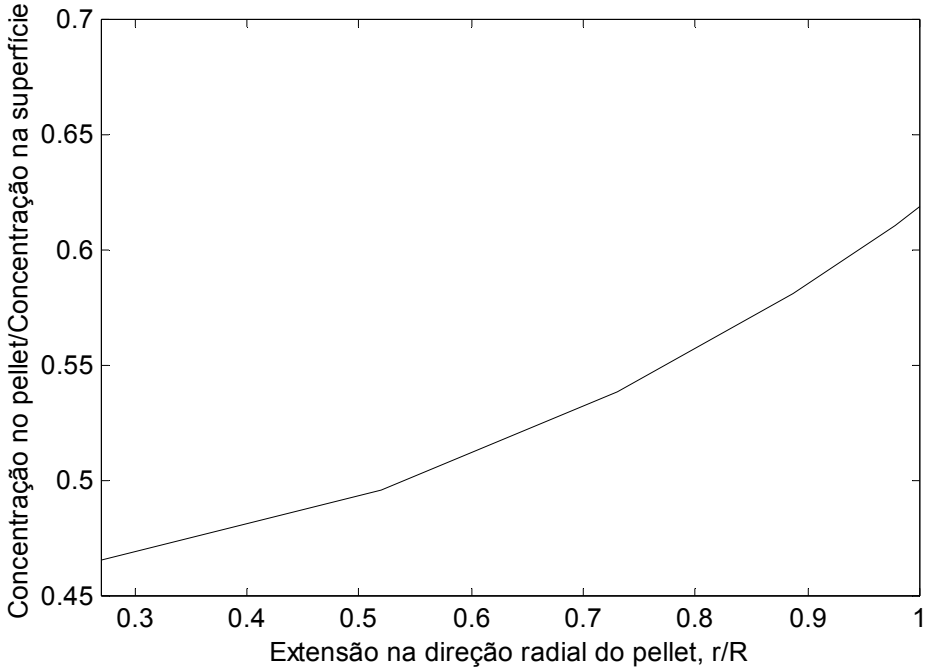

Figura 7.20: Perfil de concentração no pellet por concentração na superfície na direção radial da partícula (o-xileno)

Na Tabela 7.10 são apresentados os valores estimados da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial, e da somatória dos erros ao quadrado, quando a concentração de BTEX é de 3 mg/L para o benzeno em todos os modelos estudados.

Tabela 7.10: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado para o benzeno.

Modelo (benzeno)	k_1 ($10^5 s^{-1}$)	D_A($10^6 m^2.s^{-1}$)	Pe	$erro^2$
Pseudo-homogêneo sem dispersão	1,9	-	-	2
Pseudo-homogêneo sem dispersão	1,9	3,79	6,3	0,72
Heterogêneo sem dispersão	5,7	-	-	2
Heterogêneo com dispersão	24	23	0,42	0,8

Na Tabela 7.11 são apresentados os valores estimados da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial, e da somatória dos erros ao quadrado, quando a concentração de BTEX é de 3 mg/L para o tolueno em todos os modelos estudados.

Tabela 7.11: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado para o tolueno.

Modelo (tolueno)	k_1 ($10^5 s^{-1}$)	D_A($10^6 m^2.s^{-1}$)	Pe	erro^2
Pseudo-homogêneo sem dispersão	2,3	-	-	2,2
Pseudo-homogêneo sem dispersão	2,3	6,1	1,57	0,6
Heterogêneo sem dispersão	7,1	-	-	2,2
Heterogêneo com dispersão	48	34	0,3	0,6

Na Tabela 7.12 são apresentados os valores estimados da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial, e da somatória dos erros ao quadrado, quando a concentração de BTEX é de 3 mg/L para o etilbenzeno em todos os modelos estudados.

Tabela 7.12: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado para o etilbenzeno.

Modelo (etilbenzeno)	k_1 ($10^5 s^{-1}$)	D_A($10^6 m^2.s^{-1}$)	Pe	erro^2
Pseudo-homogêneo sem dispersão	2,9	-	-	2,2
Pseudo-homogêneo sem dispersão	2,9	8,09	1,18	0,55
Heterogêneo sem dispersão	9,2	-	-	2,1
Heterogêneo com dispersão	72	45	0,21	0,6

Na Tabela 7.13 são apresentados os valores estimados da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial, e da somatória dos erros ao quadrado, quando a concentração de BTEX é de 3 mg/L para o o-xileno em todos os modelos estudados.

Tabela 7.13: Valores da constante cinética de primeira ordem, do coeficiente de dispersão axial e da somatória dos desvios ao quadrado para o o-xileno.

Modelo (o-xileno)	k_1 ($10^5 s^{-1}$)	D_A($10^6 m^2.s^{-1}$)	Pe	erro^2
Pseudo-homogêneo sem dispersão	2,4	-	-	2,3
Pseudo-homogêneo sem dispersão	2,4	7,1	1,35	0,7
Heterogêneo sem dispersão	7,5	-	-	2,2
Heterogêneo com dispersão	72	45	0,28	0,7

7.2 Regime Transiente

Os resultados de simulação do modelo quando o regime considerado é o transiente foi obtido através de dois métodos numéricos diferentes e são apresentados nas Figuras 7.21, 7.22, 7.23 e 7.24, respectivamente, mostrando três gráficos do perfil da DQO ao longo do comprimento do reator para diferentes tamanhos de subdomínios e um gráfico da concentração na saída ao longo do tempo.

De um modo geral, tanto o método da seqüência como o método de diferenças finitas conseguiram resolver satisfatoriamente as equações que descrevem o comportamento do reator e mostram que a resposta da saída no reator é adequadamente calculada. Mas como pode ser observado nas Figuras 7.21, 7.22 e 7.23, o método da seqüência não captura o gradiente de entrada no reator. Isto pode ser explicado pela mudança nas condições de contorno (equações (5.34), (5.35), (5.37) e (5.38)). A separação dos fenômenos de convecção e dispersão ocasiona uma perda de informações no gradiente de entrada dada pelas condições de contorno. Assim, para se obter um gradiente adequado, a malha deve ser reduzida significativamente no início do reator.

Os valores dos subdomínios (pontos discretizados) considerados neste trabalho foram de 140, 350 e 700, e como pode ser observado na equação (4.42), o número de pontos discretizados é inversamente proporcional ao tamanho do intervalo de discretização. Observa-se assim que à medida que aumenta-se o número do subdomínio, menor será o tamanho da malha, ocasionando melhores resultados na região da entrada do reator, como pode ser observado a seguir.

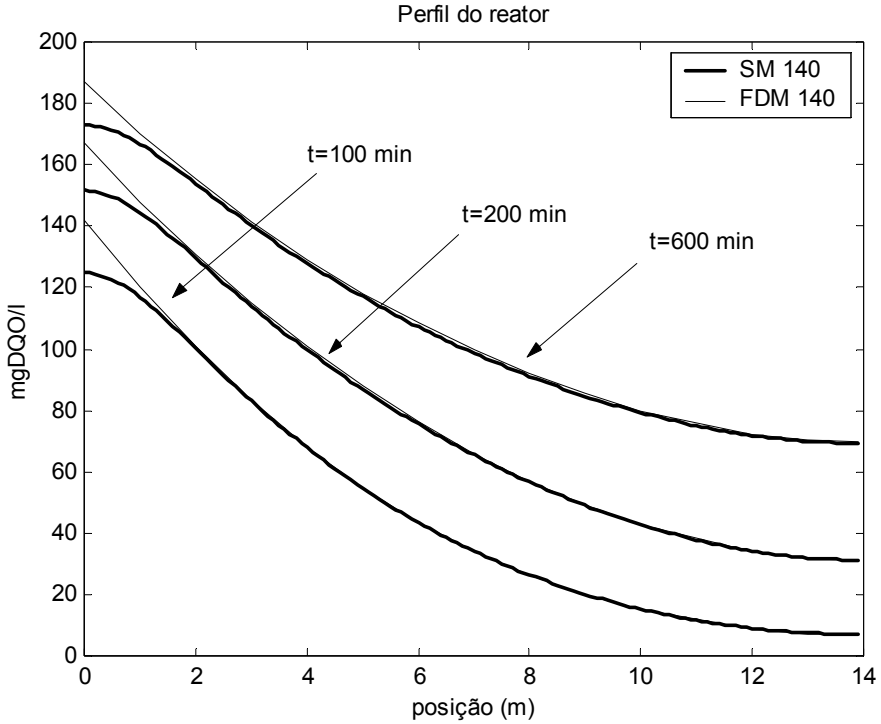

Figura 7.21: Perfil de DQO em função do comprimento do RAHLF dado pelo método da seqüência e pelo método de diferenças finitas para uma malha de 140 partes.

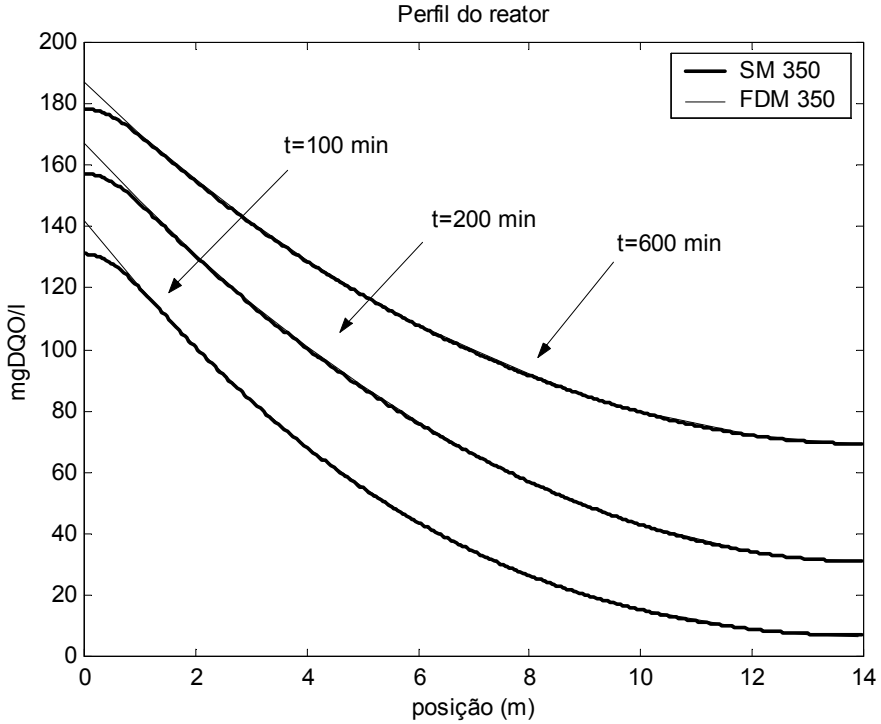

Figura 7.22: Perfil de DQO em função do comprimento do RAHLF dado pelo método da seqüência e pelo método de diferenças finitas para uma malha de 350 partes

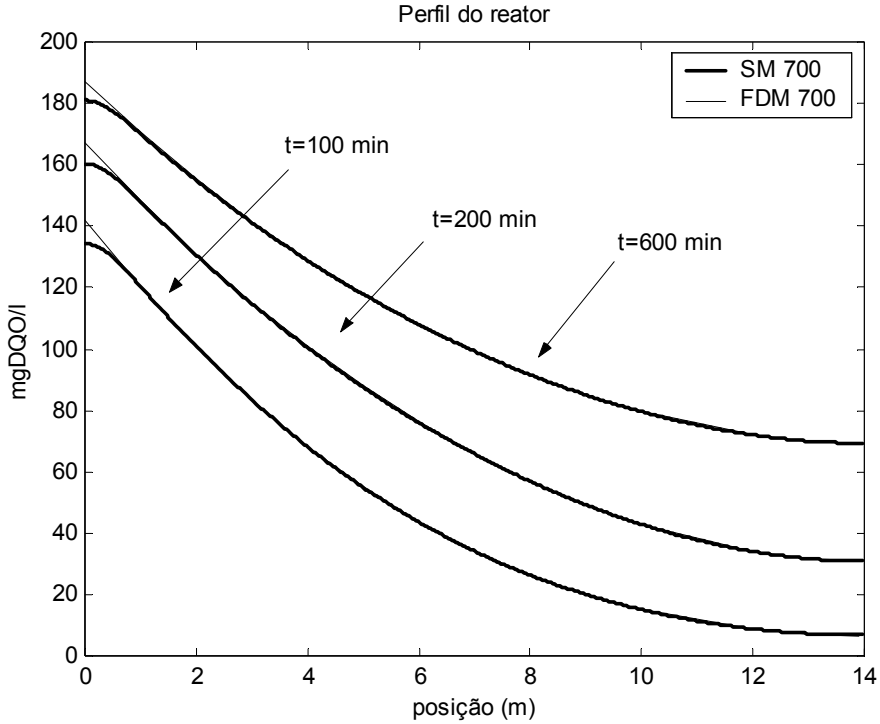

Figura 7.23: Perfil de DQO em função do comprimento do RAHLF dado pelo método da seqüência e pelo método de diferenças finitas para uma malha de 700 partes.

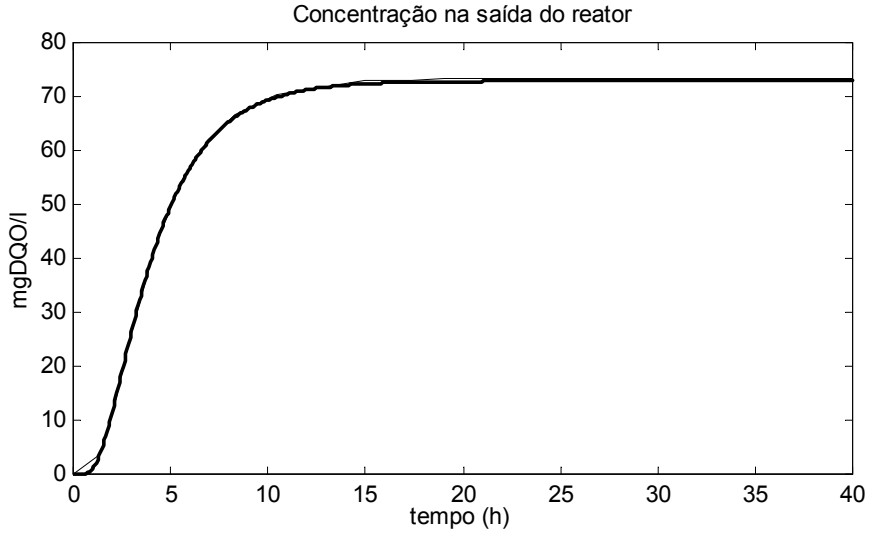

Figura 7.24: Concentração na saída do reator em função do tempo representado pelo método da seqüência e pelo método de diferenças finitas.

8 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram mostrados métodos numéricos para solucionar equações diferenciais parciais (PDEs) e equações diferenciais ordinárias (ODEs), mais precisamente equações do tipo convecção – dispersão – reação, observou-se que todos os métodos numéricos empregados neste trabalho apresentaram resultados satisfatórios, possibilitando a convergência das soluções.

Os modelos propostos se ajustaram bem aos dados experimentais provenientes da operação de dois reatores, descrevendo bem a tendência da concentração ao longo do reator, mesmo apesar da solução ter ficado um pouco distante dos dados experimentais. Esses desvios devem principalmente das considerações adotadas na formulação.

Nas condições operacionais do presente trabalho, verificou-se que a equação do modelo da cinética para o RAHLF, foi mais bem representada por um modelo de cinética de primeira ordem sem residual, uma vez que se notou que quando se despreza a concentração residual os valores obtidos para as constantes de cinética de primeira ordem são semelhantes nos modelos pseudo – homogêneo sem e com dispersão axial.

A resolução do modelo pseudo – homogêneo no qual se investigou o reator em escala piloto tratando esgoto sanitário e quando o regime considerado é o transiente foram realizados através de dois métodos numéricos, o método de diferenças finitas, que é um método bastante

conhecido, e o método da seqüência, onde se realizou uma comparação entre os dois métodos. Os resultados mostraram que um modo geral, ambas as aproximações numéricas capturaram o comportamento do reator, mas observou-se que o método da seqüência não produziu resultados satisfatórios apenas para uma pequena região logo na entrada do reator, e no restante do reator os resultados foram excelentes. O método da seqüência apresenta como vantagem sobre o método das diferenças finitas, ser de fácil uso e apresentar menor tempo computacional.

Para um projetista que deseja desenvolver projetos em escala real, o melhor modelo dos que foram analisados no trabalho seria o modelo que considera a dispersão na direção axial (pseudo-homogêneo ou heterogêneo), comparando-se com o modelo sem dispersão (pseudo-homogêneo ou heterogêneo), pois se observa que nos modelos que consideram a dispersão na direção axial os valores previstos pelos modelos estão mais próximos dos dados experimentais, onde a saída e a entrada estão distantes dos valores experimentais, mas com relação aos pontos intermediários estes estão mais próximos. E, além disso, segundo De Nardi (2002), vale ressaltar que a forma de amostragem nos pontos de entrada e de saída é diferente da forma de amostragem dos pontos intermediários. Na entrada e na saída amostragem é composta de todo as correntes de escoamento, já nos pontos intermediários a amostragem é feita pontualmente, selecionando-se as correntes de escoamento no reator. Omo o reator não foi totalmente preenchido pelo material suporte,

a hidrodinâmica foi afetada com zonas de passagem de corrente de escoamento, podendo ter influenciado na amostragem

9 SUGESTÕES

Com o objetivo de dar seguimento à investigação do tema objeto deste trabalho, segue as seguintes sugestões:

- Obter mais dados de concentração ao longo do reator para investigar melhores os fenômenos que ocorrem em cada parte do reator, e também a realização de um maior número de experimentos para estudar os fenômenos isoladamente.
- Realizar um estudo conjunto da modelagem com o experimental, construindo o reator baseado nas necessidades do modelo.
- Com relação ao método da seqüência, a adoção de uma malha não uniforme para compensar o erro das condições de contorno na entrada do reator.

10 REFERÊNCIAIS BIBLIOGRÁFICAS

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

BASSANEZI, R. C.; FERREIRA JR, W. C.(1998). *Equações Diferenciais com Aplicações.* São Paulo: Harbra.

BIRD, B. R.,(1960). *Transpot 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 immobilized enzyme. *Chemical Engineering Journal,* vol. 92, p. 123-129.

CHERNICHARO, C. A. L. (1997). Reatores anaeróbios: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. (1998). Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas. Bol. Tec. Petrobrás, Rio de Janeiro, vol 41, p. 133-138.

CUNHA, C. (1993). *Métodos Numéricos Para as Engenharias e Ciências Aplicadas.* 1ª edição. Editora da Unicamp, Campinas.

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

FABIANO, M.; KWONG, W. H. (2004). Modelo matemático de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo: comparação entre dois modelos com dispersão axial. *Anais do III Seminário do Projeto Temático,* São Carlos, p. 318-325.

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

FONTOURA, D. V. R.; KWONG, W. H. (2003). Modelo Matemático de um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo considerando Dispersão Axial: Comparação com o Modelo sem Dispersão. *Anais do II Seminário do Projeto Temático*, São Carlos. p. 243-250.

FONTOURA, D. V. R. (2004). *Contribuição á modelagem do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias.* São Carlos. 110p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São Carlos.

FORESTI, E., ZAIAT, M., CABRAL, A.K.A., DEL NERY, V. (1995) *Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) para Tratamento de Água Residuária de Industria de Papel Reciclado.* Revista Brasileira de Engenharia – Caderno de Engenharia Química, **12**: 235-239.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; HAANDEL, A. V.;ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. (1999). Fundamentos do tratamento anaeróbio. In Campos, J. R. (org). Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro, Prosab. Cap.2, p. 29-52.

FROMENT, G. F.; BISHOFF, K. B. (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2° ed. New York. John Wiley & Sons.

LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. SCHMIDELL, W. (2001) Biotecnologia Industrial. Editora Edgard Blucher. São Paulo, SP. v. 3, p. 513-546.

KATO, M. T., NETO, C. O. A., CHERNICHARO, C. A. L., FORESTI, E, CYBIS, L. F. (1999) Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada do Solo. *Prosab* 53-99.

KURTZ DOS SANTOS, A. C. (1995) *Introdução à Modelagem Computacional na Educação.* Rio Grande: FURG.

KWONG, W. H. (1995). Método da colocação ortogonal: introdução a teoria e a prática, São Carlos-Brasil: DEQ-UFSCar. Edição do autor.

OLIVEIRA, S.V.W.B. (2001) *Avaliação da degradação e toxicidade de formaldeído em reator anaeróbio horizontal de leito fixo.* São Carlos 95p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.C. (1985). *Chemical Engineers Handbook*, 50.ed.. McGraw-Hill, New York.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. (1987). *The properties of gases and liquids.* 4 ed. McGraw-Hill, New York.

RENOU, S.; PERRIER, M.; DOCHAIN, D.; GENDRON, S. (2003). Solution of the convection-dispersion-reaction equation by sequencing method. *Computers & Chemical Engineering,* vol. 27, p. 615-629.

RIBEIRO, R.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2003). Degradação de efluente contaminado com gasolina em reator anaeróbio horizontal de leito fixo. *Anais do II Seminário do Projeto Temático*, São Carlos.p. 25-32.

RUGH, W. J.(1993). *Linear system theory. Prentice Hall Information and System Science Series.* Toronto: Prentice Hall.

SPEECE, R.E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment*. Nashville, Archae Press.

VELA, F. J.; FORESTI, E.; CABRAL, A. K. A.; DEL NERY, V. (1995). *Estimativa de difusividade efetiva de substratos em partículas de bactérias anaeróbias imobilizadas,* 1º Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Anais. p.34-37.

VIEIRA, L.G.T. (1996). *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.

ZAIAT, M.; VIEIRA, L.G.T.,FORESTI, E. (1997) *Spatial and Temporal Variations of Monitoring Performance Parameters in Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Sludge (HAIS) Reactor Treating Synthetic Substrate.* Journal Water Research, **31**: 1760-1766.

ZAIAT, M.; PASSIG, F.H.; FORESTI, E. (2000) A Mathematical Model and Criteria for Designing Horizontal-Flow Anaerobic Immobilized Biomass (HAIB) Reactor. *Environmental Technology,* v. 21, p.1139-1145.

APÊNDICE

Métodos Numéricos

Na falta de soluções analíticas para as equações diferenciais, os métodos numéricos têm atuado como importante ferramenta para tal e são amplamente usados. Os métodos numéricos que foram utilizados no trabalho e serão apresentados a seguir são: diferenças finitas, decomposição L.U., Runge-Kutta e o método da colocação ortogonal.

Diferenças Finitas

O método das diferenças finitas é um método que é utilizado para resolver problemas de valor de contorno ou valor inicial, o qual envolve equações diferenciais parciais ou ordinárias.

A essência dos métodos numéricos está na discretização do contínuo. É esta discretização que torna finito o problema e portanto viabiliza sua solução através dos computadores. Nesse sentido é fundamental o conceito de malha.

Seja x_o um número qualquer e h um número positivo; a malha de passo h associada a x_o é o conjunto de pontos

$$x_i = x_o \pm ih, \qquad i = 1,2,..... \qquad (B.1)$$

Nos pontos desta malha serão calculadas as aproximações de y(x). De fato, a idéia geral do método de diferenças finitas é a discretização das derivadas de y(x) que aparecem na equação diferencial.

A ferramenta matemática básica na definição de aproximações para as derivadas é a série de Taylor. Assumindo que y(x) tem derivadas, até a ordem n+1, em x pode-se expandi-la na série:

$$y(x+h) = y(x) + hy'(x) + \frac{h^2}{2!}y''(x) + ...\frac{h^n}{n!}y^n(x) + \frac{h^{n+1}}{(n+1)!}y^{(n+1)}(\varepsilon), \qquad \text{(B.2)}$$

$$x < \varepsilon < x + h$$

O último termo da expressão acima representa o erro da aproximação de y(x+h) pelo polinômio de grau n. A série de Taylor será utilizada na discretização das derivadas.

No método de diferenças finitas as derivadas presentes na equação diferencial são substituídas por aproximações (equações). Para cada ponto da malha x_i, no interior do intervalo onde a equação diferencial esta definida, toma-se:

$$y'(x_i) \cong \frac{y_{i+1} - y_i}{h} \qquad \text{(B.3)}$$

$$y'(x_i) \cong \frac{y_i - y_{i-1}}{h} \qquad \text{(B.4)}$$

$$y'(x_i) \cong \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2h} \qquad \text{(B.5)}$$

isto é, uma das fórmulas avançada, atrasada ou centrada, respectivamente, e

$$y''(x_i) \cong \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} \qquad \text{(B.6)}$$

Nessas relações adota-se por y_i a aproximação de $y(x_i)$.

Decomposição L.U.

Método numérico direto que fornece a solução do sistema após a realização de um número finito de passos e não depende da condição de convergência.

É aplicado para solucionar sistema de equações algébricas. Decompõe a matriz R num produto de duas matrizes, R= L x U.

- L matriz triangular inferior, com os elementos da diagonal principal igual a 1
- U matriz triangular superior.

Nessas condições o sistema $R \times S = b$ pode ser reescrito na forma

$$L \times U \times S = b \qquad \text{(B.7)}$$

Permitindo o desmembramento em dois sistemas

$$L \times y = b \qquad \text{(B.8)}$$

$$U \times S = y \qquad \text{(B.9)}$$

Resolvendo o primeiro sistema calcula-se y que, usado no segundo sistema, fornecerá o vetor procurado S.

Colocação Ortogonal

De acordo com KWONG (1995), as funções no método da colocação são dadas como polinômios ortogonais. Seja $P_N(x)$ um polinômio ortogonal:

$$P_N(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + ... + a_0 x^N = \sum_{i=1}^{N} a_i x^i \qquad \text{(B.10)}$$

de grau N, definido pela condição de ortogonalidade

$$\int_a^b w(x) P_k(x) P_N(x) dx = 0 \;\; k = 0,1,..., N-1 \qquad \text{(B.11)}$$

formando uma família de polinômios ortogonais no intervalo [*a,b*] com relação a uma função ponderada $w(x) \geq 0$.

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

$$y = \sum_{i=1}^{N} a_i x^i \qquad \text{(B.12)}$$

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

$$y = \sum_{i=1}^{N} b_i P_i(x) \qquad \text{(B.13)}$$

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

Segundo KWONG (1995), os polinômios ortogonais podem ser representados por famílias de polinômios ortogonais, a saber: polinômios

de Jacobi, polinômios de Legendre $L_N(x)$, polinômios de Laguerre $l_N(x)$, polinômios de Chebyshev, $T_N(x)$, polinômios de Hermite $H_N(x)$,

No método da colocação ortogonal, a solução aproximada é especificada como uma série de polinômios ortogonais que satisfazem as condições de contorno, sendo os pontos de colocação as raízes de um desses polinômios (KWONG, 1995).

O problema é simplificado quando a solução aproximada é desenvolvida em termos do valor da solução nos pontos de colocação e não em termos dos coeficientes a_i. Assim tem-se

$$\tilde{y}\left(x_j\right)=\sum_{i=1}^{N} a_i y_i\left(x_j\right) \quad j=1,2,...,N \tag{B.14}$$

ou na forma matricial

$$\begin{bmatrix} \tilde{y}\left(x_1\right) \\ \tilde{y}\left(x_2\right) \\ \\ \tilde{y}\left(x_N\right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1\left(x_1\right) & y_2\left(x_1\right) & y_N\left(x_1\right) \\ y_1\left(x_2\right) & y_2\left(x_2\right) & y_N\left(x_2\right) \\ & & \\ y_1\left(x_N\right) & y_2\left(x_N\right) & y_N\left(x_N\right) \end{bmatrix} \tag{B.15}$$

$$\left[\tilde{y}\left(x_j\right)\right]=\left[y_i\left(x_j\right)\right]\left[a_i\right] \tag{B.16}$$

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

$$\left[a_i\right]=\left[y_i\left(x_j\right)\right]^{-1}\left[\tilde{y}\left(x_j\right)\right] \tag{B.17}$$

Para resolver a equação diferencial, procede-se a derivação da equação (B.14) e avaliam-se os resultados nos pontos de colocação.

$$\tilde{y}'(x) = \sum_{i=1}^{N} a_i y_i'(x) \tag{B.18}$$

$$\tilde{y}''(x) = \sum_{i=1}^{N} a_i y_i''(x) \tag{B.19}$$

ou na forma matricial

$$\left[\tilde{y}'(x_j)\right] = \left[y_i'(x_j)\right][a_i] \tag{B.20}$$

$$\left[\tilde{y}''(x_j)\right] = \left[y_i''(x_j)\right][a_i] \tag{B.21}$$

Substituindo a equação (B.17) nas equações (B.20) e (B.21), resulta

$$\left[\tilde{y}'(x_j)\right] = \left[y_i'(x_j)\right][a_i] = \left[y_i'(x_j)\right]\left[y_i(x_j)\right]^{-1}\left[\tilde{y}(x_j)\right] \tag{B.22}$$

$$\left[\tilde{y}''(x_j)\right] = \left[y_i''(x_j)\right][a_i] = \left[y_i''(x_j)\right]\left[y_i(x_j)\right]^{-1}\left[\tilde{y}(x_j)\right] \tag{B.23}$$

ou

$$\left[\tilde{y}'(x_j)\right] = \left[A_{ji}\right]\left[\tilde{y}_i(x_j)\right] \tag{B.24}$$

$$\left[\tilde{y}''(x_j)\right] = \left[B_{ji}\right]\left[\tilde{y}_i(x_j)\right] \tag{B.25}$$

Logo,

$$\tilde{y}'(x_j) = \sum_{i=1}^{N} A_{ji}\tilde{y}(x_j) \qquad j = 1,2,...,N \tag{B.26}$$

$$\tilde{y}''(x_j) = \sum_{i=1}^{N} B_{ji}\tilde{y}(x_j) \qquad j = 1,2,...,N \tag{B.27}$$

Observa-se que as matrizes **A** e **B** são obtidas a partir da família de polinômios ortogonais e dos pontos de colocação, reduzindo o problema em um conjunto de equações matriciais.

$$\frac{d\tilde{y}}{dx} = \mathbf{CQ}^{-1}\,\tilde{y} = \mathbf{A}\,\tilde{y} \tag{B.28}$$

$$\frac{d^2\tilde{y}}{dx^2} = \mathbf{DQ}^{-1}\,\tilde{y} = \mathbf{B}\,\tilde{y} \tag{B.29}$$

onde

$$Q_{ji} = x_j^{i-1} \tag{B.30}$$

$$C_{ji} = (i-1)x_j^{i-2} \tag{B.31}$$

$$D_{ji} = (i-1)(i-2)x_j^{i-3} \tag{B.32}$$

As matrizes **A** e **B** são conhecidas como matrizes de colocação da primeira e da segunda derivada respectivamente.

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

$$\int_0^1 \left(1-x^2\right)^{\alpha} x^{2\beta+1} P_k\left(x^2\right) P_N\left(x^2\right) dx \qquad k = 0,1,\ldots,N-1 \tag{B.33}$$

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

$$\frac{d\tilde{y}}{dx} = \mathbf{CQ}^{-1}\,\tilde{y} = \mathbf{A}\,\tilde{y} \tag{B.34}$$

$$\nabla^2\tilde{y} = \mathbf{DQ}^{-1}\,\tilde{y} = \mathbf{B}\,\tilde{y} \tag{B.35}$$

onde

$$\nabla^2\tilde{y}\Big|_{x_j} = \frac{1}{x^{a-1}}\frac{d}{dx}\left(x^{a-1}\frac{d\tilde{y}}{dx}\right)_{x_j} \tag{B.36}$$

e

$$Q_{ji} = x_j^{2i-2} \tag{B.37}$$

$$C_{ji} = (2i-2)x_j^{2i-3} \tag{B.38}$$

$$D_{ji} = (2i-2)[(2i-3)+a-1]x_j^{2i-4} \tag{B.39}$$

Runge-Kutta

Os métodos de Runge-Kutta são os mais populares dentre aqueles apropriados para os problemas de valor inicial. Dentre os seus atrativos estão a simplicidade, alta precisão e versatilidade nas aplicações.

Um dos métodos mais usados para integração de equações diferenciais ordinárias é o método de Runge-Kutta de quarta ordem (Cunha, 1993).

$$
\begin{aligned}
y_{i+1} &= y_i + \frac{1}{6}\left(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4\right) \\
K_1 &= hf\left(x_i, y_i\right) \\
K_2 &= hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{K_1}{2}\right) \\
K_3 &= hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{K_2}{2}\right) \\
K_4 &= hf\left(x_i + h, y_i + K_3\right)
\end{aligned}
\qquad \text{(B.40)}
$$