



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

XII-004 - MODELAGEM DA TRANSFERENCIA DE MASSA EM UM REATOR FOTOCATALÍTICO DE PELÍCULA SEM DIFUSAO LONGITUDINAL E EM REGIME TRANSIENTE, PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Fernando Fernandes Vieira⁽¹⁾

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1989). Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (2002). Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Carlos Antonio Pereira de Lima

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1992). Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (2002). Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Geralda Gilvania Cavalcante de Lima

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1992). Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (2002). Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Endereço⁽¹⁾: Rua Acre 545 – Liberdade – Campina Grande – PB - CEP: 58105-523 - Brasil - Tel: (83) 341-3443

 : fernando@uepb.rpp.br

RESUMO

A contaminação do meio ambiente como resultado do grande crescimento das atividades humanas, associada a escassez de água potável, têm sido apontados como os dois mais graves problemas enfrentados pela sociedade moderna. Estes fatos têm despertado a atenção dos pesquisadores para o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes industriais e domésticos, bem como o reaproveitamento destes efluentes tratados. Dentre as novas tecnologias desenvolvidas está a fotocatalise heterogênea combinada com a energia solar. A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado que se baseia na absorção de energia de um determinado comprimento de onda por um semicondutor, que atua como catalisador nas reações de degradação de poluentes orgânicos, principalmente oriundos de efluentes industriais. O objetivo deste trabalho é modelar o processo de transferência de massa no interior de um reator fotocatalítico do tipo filme fino e leito fixo, para que seja possível o melhor entendimento deste processo de degradação bem como o desenvolvimento de modelos que permitam a simulação dos parâmetros que influenciam o desempenho dos reatores. As equações obtidas na modelagem do fotoreator foram resolvidas usando-se a técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT)

PALAVRAS-CHAVE: Modelagem Matemática, Reator Fotocatalítico, Tratamento de Efluentes, Transformada Integral.

INTRODUÇÃO

As crescentes exigências da sociedade moderna em termos de qualidade de vida e meio ambiente tem levado a controles mais rigorosos no descarte de efluentes como também novas normas e legislações cada vez mais rígidas tem sido adotadas afim de minimizar o impacto ambiental. Portanto, surge a necessidade de desenvolvimento de novos tipos de tratamento que realmente garantam bons resultados. As técnicas já existentes para tratamento de efluentes minimizam o problema em grande parte, no entanto quando se trata de efluentes de difícil degradação, com substâncias

tóxicas e recalcitrantes, em baixas ou altas concentrações é necessário a utilização de técnicas mais eficientes.

Uma alternativa tecnológica em crescente desenvolvimento para destruição de produtos orgânicos de difícil degradação e em baixas concentrações são os Processos Oxidativos Avançados (POA). Estes processos são considerados como sendo tecnologias limpas e de refinamentos, visto que não produzem subprodutos (lodo), como também não há transferência de fase dos poluentes (como adsorção em carvão ativado) e os produtos finais da reação são CO_2 e H_2O . Dentre os Processos Oxidativos Avançados, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada e revisada por diversos autores nas três últimas décadas.

1.1. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo onde um semicondutor absorve energia de fótons e atua como catalisador produzindo radicais reativos, principalmente radicais hidroxilas, estes podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos. Portanto estas moléculas orgânicas são decompostas para formar gás carbônico, água e ácidos minerais. (Goswami, 1997)

O fotocatalisador mais utilizado é o dióxido de titânio. Segundo Goswami (1997) outros semicondutores como ZnO , CdS , WO_3 , SnO_2 tem sido utilizados como alternativa para o TiO_2 , porém o TiO_2 tem se mostrado mais eficiente. O catalisador pode ser utilizado no reator de duas formas: disperso na solução ou em matriz fixa onde ele é aderido as paredes do reator ou a suporte, tal como malha de fibra de vidro ou materiais cerâmicos.

A energia necessária para ativar TiO_2 , é 3,2 e.V que corresponde a radiação de UV de um comprimento de onda de 388 nm ou menos. Isto torna possível usar o sol como a fonte de iluminação, pois aproximadamente 4-6% da energia solar que alcança a superfície da terra é nesse comprimentos de onda (Goswami, 1997)

1.1.1. Aplicações

Uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, em fase gasosa ou líquida, podem ser degradados através da fotocatalise heterogênea. Além disto ela pode ser utilizada na desinfecção de águas contaminadas com microorganismos patogênicos. A fotocatalise heterogênea, pode ser utilizada no tratamento de efluentes domésticos e industriais, no entanto a maioria das pesquisas na área, tem sido direcionada no sentido de consolidar a tecnologia fotocatalítica, como uma alternativa técnica e economicamente viável para o tratamento de efluentes industriais, os quais normalmente contêm substâncias tóxicas, não-biodegradáveis e em pequenas concentrações, o que muitas vezes inviabiliza o tratamento pelas técnicas convencionais.

Após quase duas décadas de pesquisas, inúmeros trabalhos tem sido publicados na área da fotocatalise heterogênea, a maioria destes trabalhos mostram que uma das características primárias do método é a capacidade de tratar varias classes de compostos orgânicos, e que a mineralização completa pode ser alcançada na maior parte dos casos. Jardim & Nogueira (1998), apontam para um grande problema na implantação de processos fotocatalíticos para tratamento de efluentes em escala industrial, uma vez que a interface com a engenharia faz-se necessário e ainda encontra-se pouco desenvolvida. Sclafani et al. (1993) já apontava para um número limitado de investigações que tratam do fenômeno de transferência de massa que acontece dentro do reator. O desenvolvimento e a validação de modelos matemáticos que permitam simular os fotoreatores multifásicos será uma importante contribuição no projeto de novos reatores em escala industrial. (Yue, 1992)

As principais tendências atuais são a substituição das fontes de radiação ultravioleta artificiais pela luz solar, tendo em vista que a maior parcela dos custos do tratamento fotocatalítico é a geração de fótons com energia superior ao bandgap do semicondutor e a utilização de semicondutores que sejam ativados com luz visível. No caso do Brasil, devido a nossa posição geográfica, temos altas taxas de insolação, o que incentiva as pesquisas no sentido de se aproveitar cada vez mais o potencial da energia solar.

1.2. Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT)

A Técnica de Transformação Integral Generalizada é um método de solução de equações diferenciais parciais de evolução relativamente recente, e tem se mostrado uma alternativa aos métodos puramente discretos. Seu caráter híbrido numérico-analítico permite o controle automático de erro durante a solução das equações, o que evita a necessidade de diversas execuções do código computacional para avaliação da convergência, dispensa a geração de malha e possibilita uma fácil extensão a um maior número de dimensões envolvidas no problema. (Cotta, 1993)

Na GITT se alivia a necessidade de se encontrar uma transformação integral exata do problema. Para isso, escolhe-se um problema de autovalor auxiliar o mais representativo possível do problema original. Os potenciais originais são representados por um somatório infinito de produtos entre as autofunções obtidas a partir do problema auxiliar e os

potenciais transformados. Ao aplicar-se a transformação, obtém-se um sistema diferencial ordinário acoplado infinito, que é truncado até uma ordem suficiente para a obtenção da solução dentro da precisão desejada.

MODELAGEM MATEMÁTICA

O sistema a ser analisado é um reator do tipo filme fino e leito fixo, conforme pode ser observado na Fig. 01. Neste sistema ocorre a convecção-difusão de um fluido Newtoniano dentro do qual existe uma reação química irreversível de primeira ordem é governada pela equação da conservação das espécies, submetidas as condições apropriadas. Na entrada do reator, o perfil de velocidade é assumido completamente desenvolvido, enquanto que a concentração da espécie A é mantida constante e B não está presente. Sob o ponto de vista do processo real, estes são governados por altos números de Peclet ($250 < Pe < 2500$), o que faz com que a difusão axial seja desprezada. Por outro lado vamos assumir que as propriedades físicas da solução sejam constantes.

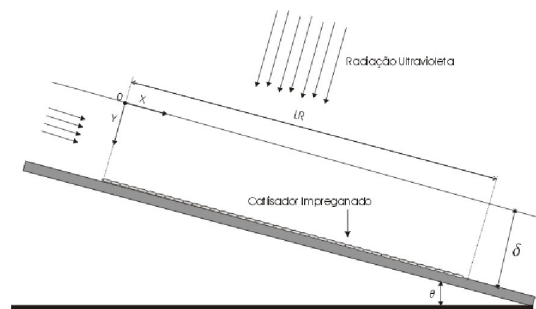


Figura 1. Diagrama esquemático de um reator do tipo filme fino e leito fixo

Considerando-se as hipóteses anteriores, a equação da conservação da massa para o componente A e as condições de contorno e inicial são dadas por:

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t} + u'(y') \frac{\partial C_A^*}{\partial x'} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial y'^2} \quad (1)$$

$$C_A^*(x', y', 0) = C_{A0} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial y'}(x', 0, t) = 0 \quad (3)$$

$$D_{AB} \frac{\partial C_A^*}{\partial y'}(x', \delta, t) = -k_s C_A^*(x', \delta, t) \quad (4)$$

$$C_A^*(0, y', t) = C_{A0} \quad (5)$$

onde $u'(y')$, é o perfil de velocidade completamente desenvolvido, que é dado por (Bird et al, 1978)

$$u'(y) = \frac{3}{2} \frac{\rho g \delta^2 \cos \theta}{3\mu} \left[1 - \left(\frac{y'}{\delta} \right)^2 \right]$$

Para adimensionalizar as equações (1.1) a (1.5), definiremos as seguintes variáveis adimensionais

$$C_A = \frac{C_A^*}{C_{A0}}; y = \frac{y'}{\delta}; x = \frac{x'}{\delta Pe}; \tau = \frac{t \cdot \delta^2}{D} \quad (6)$$

A substituição das variáveis adimensionais e do perfil de velocidade na Eq. (1), conduz as seguintes expressões:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} + u(y) \frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \quad (7)$$

$$C_A(x, y, 0) = 1 \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial y}(x, 0, t) = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial y}(x, 1, t) = -K C_A(x, 1, t) \quad (10)$$

$$C_A(0, y, t) = 1 \quad (11)$$

onde o parâmetro de reação heterogênea é $K = \frac{k_s \delta}{D}$

Para otimizar a resolução do problema, propomos que a solução do problema seja da seguinte forma:

$$C_A(x, y, \tau) = \theta(x, y, \tau) + \phi(y, \tau) \quad (12)$$

onde $\phi(y, \tau)$ é a solução do seguinte problema puramente difusivo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial \tau}(y, \tau) &= \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}(y, \tau) \\ \phi(y, 0) &= 1 & \phi(y, 0) &= 1 \\ \frac{\partial \phi}{\partial y}(0, \tau) &= 0 & \frac{\partial \phi}{\partial y}(1, \tau) + K\phi(1, \tau) &= 0 \end{aligned}$$

Aplicando-se a técnica da transformada integral generalizada, obtemos a seguinte solução para o problema difusivo:

$$\phi(y, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \Psi_{nf}(y_{nf}, y) \bar{f}_{nf} e^{-\lambda_n^2 \tau} \quad (13)$$

onde

$$\bar{f}_{nf} = \bar{\phi}_{nf}(0) = \int_0^1 \Psi_{nf}(y_{nf}, y) dy \quad (14)$$

A função $\theta(x, y, \tau)$ que aparece na Eq. (4) é obtida a partir da resolução do seguinte problema convectivo-difusivo

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau}(x, y, \tau) + u(y) \frac{\partial \theta}{\partial x}(x, y, \tau) = \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}(x, y, \tau)$$

$$\theta(x, y, 0) = 0$$

$$\theta(0, y, \tau) = 1 - \phi(y, \tau)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y}(x, 1, \tau) + K\theta(x, 1, \tau) = 0$$

Aplicando-se a Transformada de Laplace e a Transformada Integral Generalizada (GITT) no conjunto de equações anteriores, obtém-se a seguinte expressão para a solução de $\theta(x, y, \tau)$

$$\theta(x, y, \tau) = \sum_{l=1}^{\infty} W_l(\beta_l, y) e^{-\beta_l^2 x} \Gamma(\tau - A_l, x) \left[\bar{f}_l - \sum_{m=1}^{\infty} \bar{f}_{lm} e^{-\beta_{lm}^2 (\tau - A_l, x)} \right] \quad (15)$$

onde:

$$A_l = \int_0^1 W_l(\beta_l, y) W_l(\beta_l, y) dy$$

$\Gamma(t - A_l, x)$ é a função degrau unitário.

Combinando-se as equações (13) e (15), obtemos a solução para o perfil de concentração no interior do reator fotocatalítico, cuja expressão é a seguinte:

$$C_A(x, y, \tau) = \sum_{l=1}^{\infty} W_l(\beta_l, y) e^{-\beta_l^2 x} \Gamma(\tau - A_l, x) \left[f_l - \sum_{m=1}^{\infty} \bar{f}_{lm} e^{-\beta_{lm}^2 (\tau - A_l, x)} \right] + \sum_{m=1}^{\infty} \bar{\Psi}_m(y_{lm}, y) \bar{f}_{lm} e^{-\beta_{lm}^2 x} \quad (16)$$

A concentração média das espécies químicas e o número de Sherwood (Sh) ao longo do reator é dada por:

$$C_{MÉDIA}(x, \tau) = \frac{\int_0^1 u(y) C(x, y, \tau) dy}{\int_0^1 u(y) dy} \quad (17)$$

$$Sh = \frac{D_H \left. \frac{\partial C(x, y, \tau)}{\partial y} \right|_{y=1}}{C_{PAREDE} - C_{MÉDIA}} \quad (18)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi desenvolvido um código computacional em linguagem FORTRAN 90, utilizando como plataforma computacional um PC Athlon 2400+ com 512 MB de memória RAM.

As Tabelas 1 e 2 mostram a análise da convergência para os valores K_H e K_S iguais a 1.00 e 10.00, em relação ao número de autovalores usados no cálculo da concentração média e do número de Sherwood locais, para o caso do reator transiente sem difusão axial.

Tabela 1 – Análise da convergência da concentração média em função do tempo, para o caso de $K_H = 1.00$ e $K_S = 10.00$, para um reator transiente sem difusão axial

t = 0.05	x/D_H	Número de Autovalores				
		4	10	15	20	30
	0.0100	0.9934	0.9981	0.9985	0.9986	0.9987
	0.0200	0.9928	0.9972	0.9975	0.9976	0.9976
	0.0300	0.9921	0.9963	0.9965	0.9966	0.9966
	0.0400	0.9914	0.9954	0.9956	0.9956	0.9956
	0.0500	0.9907	0.9945	0.9947	0.9947	0.9947
	0.1000	0.9873	0.9903	0.9903	0.9903	0.9903

Tabela 2 – Análise da convergência do número de Sherwood local em função do tempo, para o caso de KH = 1.00 e KS = 10.00, para um reator transiente sem difusão axial

t = 0.05	x/D_H	Número de Autovalores				
		50	100	200	300	400
	0.0100	65.2022	65.2412	65.2412	65.2412	65.2412
	0.0200	51.2344	51.2345	51.2345	51.2345	51.2345
	0.0300	44.4618	44.4618	44.4618	44.4618	44.4618
	0.0400	40.2020	40.2020	40.2020	40.2020	40.2020
	0.0500	37.1798	37.1798	37.1798	37.1798	37.1798
	0.1000	29.1704	29.1704	29.1704	29.1704	29.1704

A validação do modelo desenvolvido foi feita através de da comparação dos resultados obtidos com a situação limite de reação instantanea, cujos resultados podem ser vistos na Fig. (1). O resultado obtido para o número de Sherwood foi igual a 7.54, o que concorda com os valores disponíveis na literatura, quando o perfil de concentração esta totalmente desenvolvido

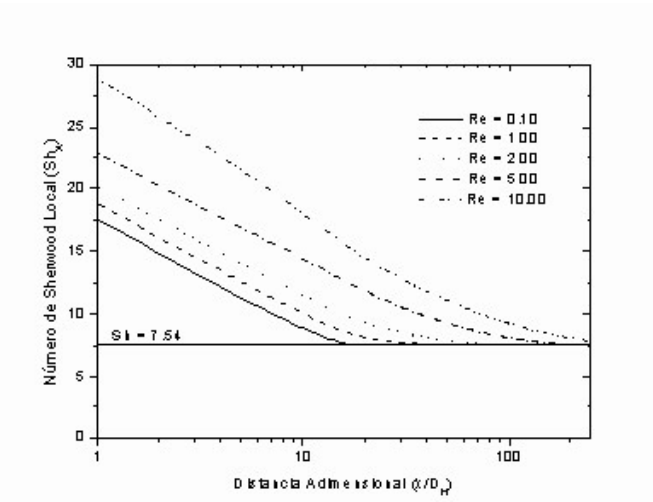


Figura 1. Número de Sherwood Local em função da distancia longitudinal dentro do reator e do número de Reynolds,

para o caso limite de reação instantânea

As Fig (2) a (5) mostram a influencia da constante de velocidade adimensional e do número de Reynolds sobre a concentração média do componente A. Pode-se observar que para um determinado valor da constante de velocidade (K), o aumento do número de Reynolds implica na diminuição do tempo de residência no reator, o que acarretará uma menor degradação do componente A, o que mostra a consistência do modelo desenvolvido para este tipo de sistema. Outro fato observado é que o aumento da constante de velocidade apresenta efeitos significativos sobre a degradação do componente

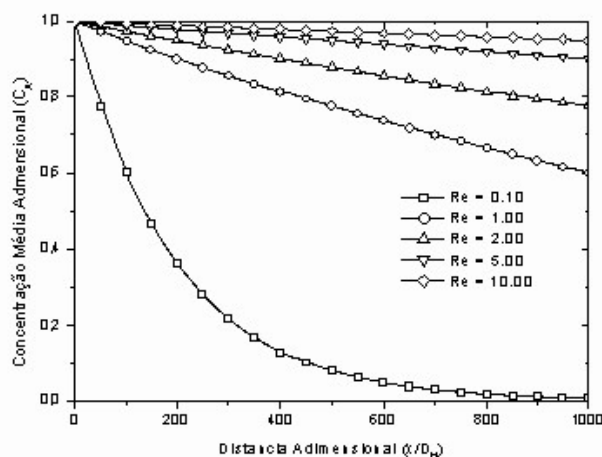


Figura 2. Concentração Média Adimensional em função da distancia longitudinal dentro do reator e do número de Reynolds, para o caso onde $K = 0.10$

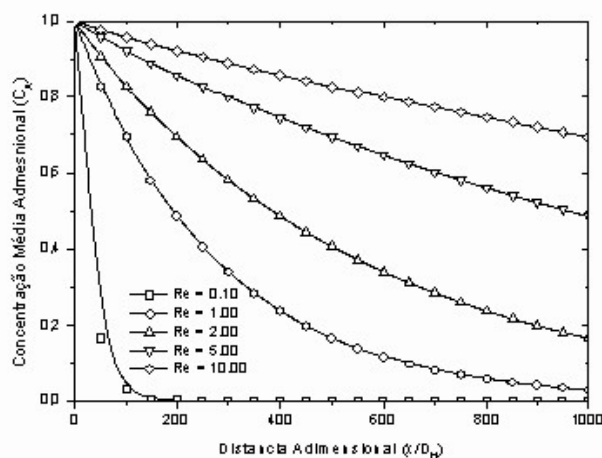


Figura 3. Concentração Média Adimensional em função da distancia longitudinal dentro do reator e do número de Reynolds, para o caso onde $K = 1.00$

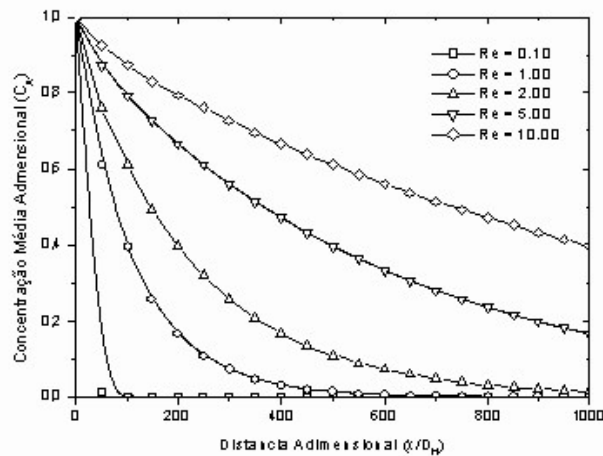


Figura 4. Concentração Média Adimensional em função da distancia longitudinal dentro do reator e do número de Reynolds, para o caso onde $K = 10.00$

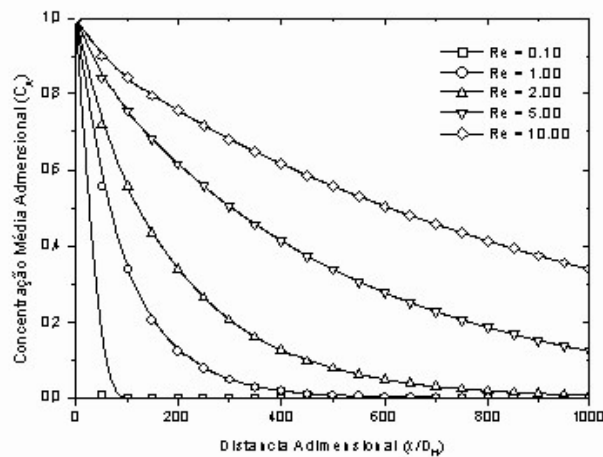


Figura 5. Concentração Média Adimensional em função da distancia longitudinal dentro do reator e do número de Reynolds, para o caso onde $K = 100.00$

CONCLUSÕES

Este trabalho, apresenta uma solução analítica e exata que pode ser usada no projeto e análise de reatores fotocatalíticos com convecção-difusão de fluidos newtonianos com reações químicas heterogêneas na parede do reator. Por exemplo para uma dada taxa de reação, difusividades dos poluentes, podemos determinar o comprimento do reator para alcançarmos determinada degradação ou a distribuição de concentração no interior do reator. As soluções obtidas apresentaram excelente concordância com os valores limites existentes na literatura e podem ser utilizadas para investigar os efeitos de importantes parâmetros que afetam a transferência de massa no sistema.

A concentração adimensional do componente A na parede e a concentração média decrescem monotonicamente desde o seu valor de entrada igual a 1.0 até 0.0 em uma distancia suficientemente longe da entrada, para quaisquer valores dos parâmetros analisados .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bird, R. B.; Stewart, W. E. and Lightfoot, E.N.,1978, "Fenómenos de Transporte", Editorial Reverté, Barcelona

2. Cotta, R. M., 1993, "Integral Transforms in Computational Heat and Fluid Flow", CRC Press, Boca Raton, FL
3. Goswami, D. Y., 1997, "A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes", Journal of Solar Energy Engineering, vol. 119, pp. 101 -107.
4. Jardim, W. F, and Nogueira, R. F. P., 1998, "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental", Química Nova, vol. 21, n. 1, pp. 69-72
5. Sclafani, A., Brucato, A. and Rizzuti, L., 1992, "Mass transfer limitations in a packed bed photoreactor used for phenol removal", Proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, November 8-13, London, vol.. 3, pp 495-510.
6. Yue, P. L., 1992, "Modelling, scale-up and design of multiphasic photoreactors" , Proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, November 8-13, London, vol.. 3, pp 533-545.