UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

DANIEL JADYR LEITE COSTA

**Modelo Matemático para Avaliação Hidrodinâmica de Escoamentos em
Regime Não-permanente**

Versão corrigida

São Carlos

2015

DANIEL JADYR LEITE COSTA

**Modelo Matemático para Avaliação Hidrodinâmica de Escoamentos em
Regime Não-permanente**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Ciências: Engenharia
Hidráulica e Saneamento

Orientador: Prof. Tit. Marcius F. Giorgetti

Co-orientador: Prof. Tit. Eduardo Cleto Pires

São Carlos
2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

C837m Costa, Daniel Jadyr Leite
Modelo matemático para avaliação hidrodinâmica de
escoamentos em regime não-permanente / Daniel Jadyr
Leite Costa; orientador Marcius F. Giorgetti;
coorientador Eduardo Cleto Pires. São Carlos, 2015.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação e Área
de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2015.

1. Curva DTR. 2. Modelo matemático. 3. Regime
não-permanente. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **DANIEL JADYR LEITE COSTA**.

Título da tese: "Modelo matemático para avaliação hidrodinâmica de escoamento em regime não permanente".

Data da defesa: 20/03/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Marcus Fantozzi Giorgetti (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Dr. **Giovanni Chaves Penner**
(Universidade de Franca/UNIFRAN)

APROVADO

Prof. Dr. **Erich Kellner**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Prof. Dr. **Edmilson Costa Teixeira**
(Universidade Federal do Espírito Santo/UFES)

APROVADO

Prof. Dr. **Werner Siegfried Hanisch**
(Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP)

APROVADO

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Profa. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Aos meus queridos pais, Reinaldo e Mara,
à minha querida esposa, Fernanda,
e ao meu avô Jadyr Costa (*in memoriam*)
pelo exemplo de caráter o qual me comprometo
seguir por toda a minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por abrir caminhos aparentemente inacessíveis.

Aos meus orientadores Marcius e Eduardo pelo apoio incondicional.

Ao CNPq pela bolsa concedida nos meses iniciais de realização da tese e pelo auxílio na aquisição dos materiais utilizados nesta pesquisa.

Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento incluindo todos os professores e funcionários que se dedicam à busca pela excelência do ensino e da pesquisa.

Ao téc. Roberto Bérghamo pelas boas ideias na construção de protótipos.

Ao eng. Paulo da T&S Equipamentos Eletrônicos pela atenção e apoio concedido, me auxiliando a tomar decisões importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Erich Kellner (UFSCar) e Rodrigo Moruzzi (Unesp/Rio Claro) pelas valiosas sugestões na etapa de qualificação.

Ao professor José Roberto Campos por me alertar a respeito da problemática existente na hidrodinâmica e na transferência de massa da maioria dos reatores UASB atuais.

Ao prof. Deusmaque Ferreira da UFTM, pelas excelentes discussões a respeito de transferência de massa em fluidos e pela revisão do texto.

À prof^a. Bruna Cabral da UFTM, pelo auxílio na busca por um traçador melhor.

Aos professores Julio Cesar e Vinícius Rocha da UFTM, pelas boas discussões a respeito de modelagem de escoamentos.

A todos os professores que desde a graduação me apoiaram na descoberta tão fascinante e desafiadora que são as áreas de ensino e pesquisa, em especial: Antonio Donizetti, Americo Guelere, Denilson Teixeira, Leonardo Rios, Giovanni Penner e, devo incluir neste quadro o nome do prof. Marcius Giorgetti pela facilidade e entusiasmo em elucidar temas tão extraordinários da engenharia.

Aos prezados e mais do que amigos eng. Paulo Vergamini e arq. Elizeu Diniz pelas conversas inspiradoras e por me acolherem em uma família tão especial.

À minha esposa Fernanda pela paciência, respeito, apoio e carinho os quais certamente beneficiaram os resultados desta tese.

*Diante da vastidão do tempo e da imensidão do universo,
é um imenso prazer para mim dividir um planeta e uma época com você.*

Carl Sagan

RESUMO

COSTA, D. J. L. (2015). **Modelo Matemático para Avaliação Hidrodinâmica de Escoamentos em Regime Não-permanente**. São Carlos, 2015. 171p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Projetos de reatores para tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias envolvem o conhecimento da hidrodinâmica do escoamento e das reações químicas e bioquímicas que ocorrem em seu interior. A variável hidrodinâmica pode interferir de modo significativo na eficiência da unidade, visto que ela influencia diretamente no desempenho da cinética das reações. Existem muitos reatores que operam em regime não-permanente de vazão, entretanto, são poucos os trabalhos disponíveis na literatura científica que sugerem o desenvolvimento de métodos para a avaliação da hidrodinâmica desse tipo de escoamento. A aplicação de modelos convencionais para avaliações hidrodinâmicas desses reatores é conceitualmente errada, visto que os mesmos são desenvolvidos considerando-se um regime permanente de vazão. Nesse contexto apresenta-se nesse trabalho um modelo matemático voltado para a avaliação hidrodinâmica de reatores que operam em regime não-permanente de vazão, com intuito de subsidiar as análises e previsões de seu comportamento. Foi utilizada a técnica DTR para levantamento de dados experimentais e um software de simulação numérica, o Vensim 6.3 da Ventana Systems, para auxiliar no desenvolvimento do modelo. Após a sua calibração e validação, com as devidas restrições, o modelo demonstrou ser comparativamente mais adequado para a avaliação do comportamento hidrodinâmico de reatores em condições de regime não-permanente com variação senoidal cíclica de vazão, principalmente para escoamentos que possuem tempo de detenção hidráulica relativamente baixo e amplitude de variação de vazão relativamente elevada.

Palavras-chave: curva DTR; modelo matemático; regime não-permanente.

ABSTRACT

COSTA, D. J. L. (2015). **Mathematical Model for Hydrodynamic Evaluation in Non-steady State Reactors**. São Carlos, 2015. 171p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Reactor designs for water supply and wastewater treatment require the knowledge of hydrodynamic and chemical reactions that occur in its interior. The hydrodynamics is very important as it interferes the efficiency of an treatment unit, since it directly influences the chemical reactions. There are many non-steady state reactors, but there are little studies about their hydrodynamic evaluation in the literature. The use of conventional models is conceptually wrong because they have been developed for steady state conditions. This work presents a mathematical model for hydrodynamic evaluation in non-steady state reactors to support analisys of these flows. The RTD technique to get experimental data and a numerical software simulation have been used as well as the Vensim 6.3 program, of Ventana Systems, to support the model development. After its the calibration and validation, the model proved to be suitable for the experimental conditions, especially for flows that have relatively low hydraulic retention time and relatively high amplitude of flow variation.

Keywords: DTR curve; mathematical model; non-steady state.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Forma geométrica do volume de controle global do reator com a localização das entradas e saídas.	7
Figura 2. Perspectiva da análise pontual no elemento diferencial de volume.	7
Figura 3. Representação esquemática de reatores de mistura completa em série (N-CSTR). .	16
Figura 4. Representação teórica da variação da concentração (C) do traçador ao longo do tempo (t) e do comportamento da massa de traçador ao longo do espaço (x) para escoamentos do tipo: a. pistão; b. mistura completa em série; e c. fluxo disperso.	19
Figura 5. Possíveis variações teóricas dos perfis de concentração (C) de traçador ao longo do tempo (t) para escoamentos com fluxo disperso, sendo t o tempo médio de detenção hidráulica teórico. Com relação as curvas: a. representa uma unidade com escoamento preferencialmente de mistura completa; b. uma unidade de escoamento misto, e; c. uma unidade com escoamento preferencialmente do tipo pistão.	20
Figura 6. Descrição gráfica do efeito do gradiente de concentração no fluxo de massa. A massa se movimenta da região de maior concentração para a região de menor concentração, portanto o fluxo em (a) ocorre da esquerda para a direita na direção positiva do eixo "x". Entretanto, devido a orientação das coordenadas cartesianas, a inclinação é negativa neste caso. Desta forma, um gradiente negativo conduz a um fluxo positivo. Este é o significado do sinal negativo na primeira lei de Fick. O caso inverso é mostrado em (b), onde o gradiente positivo conduz a um escoamento negativo de massa da direita para a esquerda.	22
Figura 7. Esboço da absorção de um gás: a) sob condições turbulentas em que a concentração de OD na fase gasosa e líquida é uniforme, e b) sob condições estáticas.	23
Figura 8. Mecanismos de dispersão longitudinal em escoamentos sob pressão. a) Ação da difusão molecular, turbulenta e da advecção uniforme. b) Ação da difusão molecular, turbulenta e da advecção diferenciada.	25
Figura 9. Valores de $K.th$ da equação de Wehner & Wilhelm (1956) versus percentual remanescente de substrato para vários números de dispersão (d) e cinética de primeira ordem.	37
Figura 10. Vazão afluyente da estação de tratamento de águas residuárias em função do tempo: a) na cidade de Cali (Colômbia), e b) na cidade de Pedregal-PB (Brasil).	40
Figura 11. Típicas variações de vazão afluyente de esgotos domésticos: a) horária, e b) semanal.	40

Figura 12. Reator tubular com detalhes das seções de entrada e saída do volume de controle considerado no balanço de massa.	46
Figura 13. Desenho esquemático do modelo N-CSTR para reatores tubulares.	49
Figura 14. Comportamento padrão da variação cíclica de vazão ao longo do tempo.	53
Figura 15. Comparação do erro relativo percentual versus o esforço computacional para os métodos RK de primeira a quinta ordem.	55
Figura 16. Descrição gráfica das estimativas de inclinação no método RK4.	57
Figura 17. Representação esquemática de um diagrama de estoque e taxas de entrada e saída para o traçador NaCl.	61
Figura 18. Interface com o usuário da Plataforma 1: regime permanente de vazão.	62
Figura 19. Interface com o usuário da Plataforma 2: regime não-permanente de vazão.	62
Figura 20. Forma de obtenção da concentração máxima do pulso de traçador ($C_{pulsomáx}$) no reator N	65
Figura 21. Fração do escoamento remanescente em função de $t/\bar{t}$ em uma unidade com escoamento do tipo pistão e de mistura completa e com zonas mortas (aplicação de traçador na forma de pulso).	72
Figura 22. Resultados típicos obtidos na avaliação do comportamento hidráulico de unidades de ETAs com escoamento misto (aplicação de traçador na forma de pulso).	73
Figura 23. Aparato experimental. 1: afluyente; 2: bomba hidráulica; 3: controlador lógico programável; 4: conectores; 5: pulso de traçador; 6: sonda de condutividade; e 7: efluente. Imagem sem escala.	81
Figura 24. Resultados das simulações virtuais com o software Vensim para os 3-CSTR iniciais. $Qa = 0,8$ para o regime não-permanente.	87
Figura 25. Resultados das simulações virtuais com o software Vensim para os 3-CSTR iniciais. $Qa = 0,4$ para o regime não-permanente.	90
Figura 26. Curvas DTR para o reator 1 (sem recheio) em regime permanente de vazão.	92
Figura 27. Curvas DTR para o reator 2 (preenchimento: pérolas de vidro com $\varnothing_{médio} = 4,4\text{mm}$) em regime permanente de vazão.	93
Figura 28. Curvas DTR para o reator 3 (preenchimento: pérolas de vidro com $\varnothing_{médio} = 2,4\text{mm}$) em regime permanente de vazão.	94
Figura 29. Curva DTR para o experimento 11 (reator 1, sem recheio, em regime permanente de vazão).	95
Figura 30. Curva DTR para o experimento 24 (reator 2, preenchimento: pérolas de vidro com $\varnothing_{médio} = 4,4\text{mm}$, em regime permanente de vazão).	97

Figura 31. a. Corte transversal do reator com indicação em azul da zona periférica com maior porosidade; b. Corte longitudinal do reator indicando a formação de caminhos preferenciais para o fluido; e c. Zona periférica do reator ampliada.....	98
Figura 32. Modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 1 (sem recheio) em regime permanente de vazão.	100
Figura 33. Modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 2 (preenchimento: pérolas de vidro com $\varnothing_{\text{médio}} = 4,4\text{mm}$) em regime permanente de vazão.	101
Figura 34. Modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 3 (preenchimento: pérolas de vidro com $\varnothing_{\text{médio}} = 4,4\text{mm}$) em regime permanente de vazão.	102
Figura 35. Curvas DTR para o reator 1 (sem recheio) em regime não-permanente de vazão com $Qa = 0.4$	106
Figura 36. Curvas DTR para o reator 1 (sem recheio) em regime não-permanente de vazão com $Qa = 0.8$	107
Figura 37. Curvas DTR para o reator 2 (preenchimento: pérolas de vidro com $\varnothing_{\text{médio}} = 4,4\text{mm}$) em regime não-permanente de vazão com $Qa = 0.4$	108
Figura 38. Curvas DTR para o reator 2 (preenchimento: pérolas de vidro com $\varnothing_{\text{médio}} = 4,4\text{mm}$) em regime não-permanente de vazão com $Qa = 0.8$	109
Figura 39. Curvas DTR para o reator 3 (preenchimento: pérolas de vidro com $\varnothing_{\text{médio}} = 2,4\text{mm}$) em regime não-permanente de vazão com $Qa = 0.4$	110
Figura 40. Curvas DTR para o reator 3 (preenchimento: pérolas de vidro com $\varnothing_{\text{médio}} = 2,4\text{mm}$) em regime não-permanente de vazão com $Qa = 0.8$	111
Figura 41. Relação entre o coeficiente de dispersão longitudinal (D) e a velocidade.....	117
Figura 42. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 1 em regime não-permanente de vazão com $Qa = 0.4$	122
Figura 43. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 1 em regime não-permanente de vazão com $Qa = 0.8$	123
Figura 44. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 2 em regime não-permanente de vazão com $Qa = 0.4$	124
Figura 45. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 2 em regime não-permanente de vazão com $Qa = 0.8$	125
Figura 46. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 3 em regime não-permanente de vazão com $Qa = 0.4$	126

Figura 47. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 3 em regime não-permanente de vazão com $Qa = 0.8$.	127
Figura 48. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o experimento 22.	128
Figura 49. Gráfico comparativo entre o modelo convencional (linha preta tracejada) e o novo modelo (linha vermelha contínua) para o experimento 8, realizado no reator 1 (sem preenchimento), $2 - CSTR$, $Qa = 0.4$.	134
Figura 50. Gráfico comparativo entre o modelo convencional (linha preta tracejada) e o novo modelo (linha vermelha contínua) para o experimento 15, realizado no reator 1 (sem preenchimento), $2 - CSTR$, $Qa = 0.8$.	134
Figura 51. Gráfico comparativo entre o modelo convencional (linha preta tracejada) e o novo modelo (linha vermelha contínua) para o experimento 21, realizado no reator 2 (pérolas de vidro com $\phi_{\text{medio}} = 4,4\text{mm}$), $17 - CSTR$, $Qa = 0.8$.	135
Figura 52. Gráfico comparativo entre o modelo convencional (linha preta tracejada) e o novo modelo (linha vermelha contínua) para o experimento 21, realizado no reator 3 (pérolas de vidro com $\phi_{\text{medio}} = 2,4\text{mm}$), $24 - CSTR$, $Qa = 0.4$.	135
Figura 53. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 1.	141
Figura 54. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 11.	141
Figura 55. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 17.	142
Figura 56. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 29.	142
Figura 57. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 35.	143
Figura 58. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 47.	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Faixa de valores típicos de difusão molecular, difusão turbulenta e dispersão.....	26
Tabela 2. Porosidade efetiva dos reatores.	75
Tabela 3. Codificação dos experimentos realizados nos reatores 1, 2 e 3, com o traçador NaCl, para a calibração e validação do modelo.	83
Tabela 4. Codificação dos experimentos realizados nos reatores 4, 5 e 6 para a determinação da eficiência hidráulica dos reatores.....	85
Tabela 5. Experimentos realizados nos reatores 1, 2 e 3 para a determinação da eficiência hidráulica dos reatores.	85
Tabela 6. Resumo do resultados experimentais no reator tubular.	116
Tabela 7. Parâmetros hidrodinâmicos obtidos por meio da curva DTR.....	116
Tabela 8. Características do sistema estudado.....	118
Tabela 9. $N - CSTR$ e r^2 obtidos para os experimentos realizados nas etapas de calibração (reg. permanente) e validação (reg. não-permanente).	130
Tabela 10. Recuperação de massa de traçador para os experimentos realizados nos reatores 1, 2 e 3.	131
Tabela 11. Comparação no ajuste dos dados experimentais em regime não-permanente para o novo modelo e o modelo convencional.	139
Tabela 12. Frações de escoamentos do tipo pistão, mistura completa, zonas mortas e percentual de recuperação de massa nos reatores 1, 2 e 3.....	144
Tabela 13. Frações de escoamentos do tipo pistão, mistura completa, zonas mortas e percentual de recuperação de massa nos reatores 4, 5 e 6.....	144
Tabela 14. Parâmetros hidrodinâmicos obtidos a partir da curva DTR.....	146
Tabela 15. Coeficientes de difusão iônica em água para diluições a 25°C.	148

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5

PARTE I - FUNDAMENTOS DA HIDRODINÂMICA DE REATORES

3.1. Introdução	6
3.2. Equações fundamentais da conservação da massa, quantidade de movimento e do transporte de massa em escoamentos.	6
3.2.1. Conservação da massa	6
3.2.2. Conservação da quantidade de movimento	9
3.2.3. Transporte de massa em escoamentos	11
3.3. Regimes típicos de escoamentos utilizados na engenharia sanitária para a avaliação hidrodinâmica de reatores	13
3.4. Caracterização hidrodinâmica de escoamentos não-ideais	16

PARTE II - ESTUDOS DE MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA À

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DE REATORES

3.5. A distinção entre difusão molecular, difusão turbulenta e dispersão.....	21
3.6. O número de Péclet.....	26
3.7. Modelos matemáticos de reatores: o uso das técnicas DTR e CFD	29
3.8. Estudos em regime permanente	33
3.8.1. Modelo de escoamento pistonado com dispersão de pequena intensidade	33
3.8.2. Modelo de escoamento pistonado com dispersão de grande intensidade.....	34
3.8.3. Modelo de reatores em série com mistura completa	34
3.9. Estudos em regime não-permanente.....	37

4. MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1. Desenvolvimento teórico	45
4.1.1. Modelo matemático para escoamentos em regime permanente	45
4.1.1.1. Dedução da equação de advecção-difusão unidimensional.....	46
4.1.1.2. O modelo de reatores de mistura completa em série (N-CSTR) em regime permanente	49
4.1.2 Modelo matemático para escoamentos em regime não-permanente	52
4.1.2.1. O modelo de reatores de mistura completa em série (N-CSTR) em regime não-permanente.....	53
4.1.3. O software Vensim	60
4.1.4. Calibração e validação.....	63
4.1.4.1. Calibração.....	63
4.1.4.2. Validação	67
4.1.5. Determinação da eficiência hidráulica dos reatores	69
4.2. Desenvolvimento experimental.....	74
4.2.1. Aparato experimental	74
4.2.2. Planejamento experimental para a calibração e validação	82
4.2.3. Planejamento experimental para a determinação da eficiência hidráulica dos reatores.	84
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
5.1 Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) em regime permanente e não-permanente: simulações virtuais com o software Vensim	86
5.2. Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) em regime permanente: resultados experimentais.....	91
5.2.1. Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) em regime permanente: calibração do modelo.....	99

5.3. Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) em regime não-permanente:	
resultados experimentais.....	105
5.3.1. Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) em regime não-permanente:	
validação do modelo	121
5.4. Comparativo entre o modelo convencional (regime permanente) e o novo modelo	
(regime não-permanente).....	133
5.5. Eficiência hidráulica dos reatores	140
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	150
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
APÊNDICE	159

1. INTRODUÇÃO

Projetos adequados de estações de tratamento de águas de abastecimento (ETA) e águas residuárias (ETE) envolvem o conhecimento do transporte hidráulico dos materiais em cada etapa do processo e das reações químicas e bioquímicas que ocorrem nos reatores.

A primeira componente (transporte hidráulico) define o comportamento hidrodinâmico de uma unidade de tratamento e é caracterizada essencialmente por fatores físicos como a geometria do reator, a relação comprimento/largura/ profundidade, as formas de distribuição do afluente, a velocidade do escoamento e o grau de mistura. A segunda componente (reações químicas e bioquímicas) tem como ponto de partida a cinética das reações que por sua vez é determinada pela ordem da reação e concentração do reagente no meio, no caso das reações químicas, e pela afinidade entre o substrato-biomassa, no caso das reações bioquímicas.

O alcance dos objetivos com que as estações de tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias são concebidas depende da inter-relação entre essas componentes. A variável hidrodinâmica pode interferir de modo significativo na eficiência de uma unidade de tratamento, visto que a mesma influencia diretamente no desempenho da cinética das reações.

Considerando o conjunto de processos e operações unitárias que ocorrem em um sistema de tratamento a previsão da eficiência de tratamento das estações com o uso de modelos matemáticos pode se tornar muito complexa, pois existem inúmeras variáveis que devem ser contempladas na análise. O resultado pode ser um modelo ou conjunto de equações de difícil manuseio, com soluções complexas e com parâmetros difíceis de serem obtidos experimentalmente.

Para evitar esse tipo de problema, no desenvolvimento desse trabalho foi considerado uma abordagem reducionista. Os escoamentos estudados foram desenvolvidos em meio abiótico (com ausência de biomassa e substrato no meio), resultando em uma avaliação

puramente hidrodinâmica, ou seja, não foram considerados os efeitos que a hidrodinâmica causa sobre as reações químicas e bioquímicas e vice-versa.

Admitindo-se essa abordagem, foi possível reduzir o escopo da pesquisa de modo a diminuir o número de variáveis envolvidas no problema. Foi analisado o comportamento hidrodinâmico de reatores em regime permanente e não-permanente de vazão. Esse último, como o principal foco da pesquisa, é o comportamento típico das estações de tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias, visto a onerosidade de se construir uma unidade preliminar, como tanques de equalização, apenas para regularizar a vazão de entrada.

Para a avaliação experimental do comportamento hidrodinâmico das unidades de tratamento comumente é utilizado uma técnica que foi proposta inicialmente por Danckwerts (1953), denominada de função de distribuição do tempo de residência (DTR), e têm como objetivo determinar a distribuição do tempo de residência de um traçador inerte no interior de um reator em operação.

Posteriormente, Levenspiel (1999), apresentou uma metodologia para o tratamento dos resultados experimentais obtidos com a aplicação da técnica DTR de Danckwerts (1953) em reatores que operam em regime permanente de vazão, uma situação usual em reatores empregados na indústria química. Ainda hoje, a técnica de Danckwerts (1953) e a metodologia de Levenspiel (1999) são utilizadas para a avaliação do desempenho hidrodinâmico de unidades de tratamento.

Porém, visto que os sistemas de tratamento de águas em escala real, geralmente funcionam em regime não-permanente de vazão, o uso da metodologia de Levenspiel para avaliações hidrodinâmicas é conceitualmente incorreta visto que as equações foram desenvolvidas para o regime permanente.

Existem alguns modelos na literatura científica que trouxeram avanços para a análise hidrodinâmica de escoamentos nas unidades de tratamento que funcionam em regime não-

permanente de vazão, como Nauman (1969) e Niemi (1977). No entanto, com o avanço atual dos processadores de dados e computadores é possível aprimorar esses modelos, ou até mesmo conceber novos modelos, com novas interfaces e que utilizam métodos numéricos robustos para solução das equações diferenciais encontradas nessas situações.

É nesse contexto que o presente trabalho pretende contribuir trazendo o desenvolvimento de mais um modelo matemático voltado para a avaliação hidrodinâmica de reatores que operam em regime não-permanente de vazão.

2. OBJETIVOS

Os estudos realizados nesta tese tiveram como principal objetivo o desenvolvimento de um modelo matemático para a avaliação hidrodinâmica de escoamentos em reatores tubulares que operam em regime não-permanente de vazão.

Os objetivos específicos foram:

a. realizar experimentos em escala de bancada para avaliar o comportamento hidrodinâmico de 3 reatores tubulares, com meio abiótico e preenchimento interno variado, utilizando a técnica de injeção de traçador, na forma de pulso, em regime permanente e não-permanente de vazão;

b. utilizar as metodologias desenvolvidas por Danckwerts (1953) e Levenspiel (1999) para a determinação do tempo de residência dos escoamentos e caracterização hidrodinâmica dos reatores em função do número de reatores de mistura completa em série (N-CSTR) obtidos nos experimentos;

c. desenvolver um modelo matemático unidimensional para a avaliação hidrodinâmica de escoamentos e que seja capaz de considerar o regime não-permanente de vazão afluyente com comportamento próximo das condições de uma estação de tratamento em escala real;

d. validar o novo modelo para experimentos realizados em escala de bancada;

e. avaliar as diferenças resultantes da aplicação do modelo convencional (Levenspiel, 1999) e do modelo desenvolvido nesta tese com relação à resposta do modelo à experimentos em regime não-permanente de vazão, tomando-se como referência o coeficiente de determinação (r^2) obtido em cada modelo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com intuito de organizar o desenvolvimento do raciocínio e o modo de abordagem ao assunto o autor dividiu a revisão bibliográfica em duas partes.

Na primeira, *Fundamentos da Hidrodinâmica de Reatores*, são resgatados alguns fundamentos físicos necessários para o entendimento e análise dos escoamentos em reatores ao apresentar as equações de conservação e transporte que são utilizadas para o desenvolvimento dos modelos de escoamentos. Além disso, são apresentadas algumas simplificações usuais que os engenheiros consideram quando, nas avaliações hidrodinâmicas de unidades de tratamento em escala real, utilizam modelos hidrodinâmicos convencionais que estão presentes na literatura, sem muitas vezes questionar suas limitações. Por fim, são apresentadas as diferenças fundamentais entre os escoamentos ideais e os não-ideais.

Na segunda parte, *Estudos de Modelagem Matemática Aplicada à Avaliação do Desempenho Hidrodinâmico de Reatores*, há inicialmente a apresentação dos modelos matemáticos mais utilizados para a avaliação do transporte hidráulico que ocorre no interior dos reatores em regime permanente de vazão. Como esses modelos são muitas vezes aplicados em condições de regime não-permanente de vazão, a revisão bibliográfica é finalizada com a apresentação de alguns modelos que foram desenvolvidos para esse tipo de situação (regime não-permanente). Entretanto, como são encontradas deficiências e limitações na utilização dos modelos desenvolvidos, o presente trabalho vem a contribuir com essa área de pesquisa.

PARTE I - FUNDAMENTOS DA HIDRODINÂMICA DE REATORES

3.1. Introdução

O desenvolvimento do modelo matemático apresentado nessa tese considerou algumas simplificações do comportamento real dos escoamentos, inclusive dos mecanismos que governam o transporte de massa quando um traçador é injetado no interior dos reatores.

Na seção 3.2 (*Equações fundamentais da conservação da massa, quantidade de movimento e do transporte de massa em escoamentos*) serão apresentadas as equações de conservação na forma diferencial. A dedução delas pode ser encontrada em muitos livros de Fenômenos de Transporte ou Mecânica dos Fluidos. Nesse caso foram consultadas as obras de Bird, Stewart & Lightfoot (2002); Fox, Pritchard & McDonald (2013); e Potter & Wiggert (2004).

Considerando que um modelo matemático é uma representação da realidade com algumas idealizações ou simplificações, e que devido a isso qualquer modelo pode ser passível de melhorias, as equações fundamentais que governam o comportamento dos escoamentos serão apresentadas com o intuito de serem visualizadas as simplificações adotadas no modelo desenvolvido e os possíveis caminhos para o seu aperfeiçoamento.

3.2. Equações fundamentais da conservação da massa, quantidade de movimento e do transporte de massa em escoamentos.

3.2.1. Conservação da massa

Os experimentos desse trabalho foram realizados em uma tubulação cilíndrica disposta horizontalmente, denominada tecnicamente de reator tubular. Possui seções

transversais retas nas extremidades e entradas e saídas localizadas no centro dessas seções. O volume de controle para uma análise integral ou global do reator pode ser definido como sendo as fronteiras do desenho esquemático apresentado na Figura 1.

Figura 1. Forma geométrica do volume de controle global do reator com a localização das entradas e saídas.

Devido à geometria do reator, para apresentar as equações fundamentais na forma diferencial é necessário aplicar o balanço de massa em um volume de controle infinitesimal, a partir de um sistema de coordenadas cilíndricas.

Na Figura 2 está apresentada uma vista em perspectiva do sistema de coordenadas cilíndricas com alguns detalhes da análise pontual no elemento diferencial de volume.

Figura 2. Perspectiva da análise pontual no elemento diferencial de volume.

A equação diferencial de conservação da massa para esse sistema de coordenadas é

$$\frac{\partial(r\rho V_r)}{\partial r} + \frac{\partial\rho V_\theta}{\partial\theta} + r\frac{\partial\rho V_z}{\partial z} + r\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \quad [1]$$

ou

$$\rho V_r + r\frac{\partial\rho V_r}{\partial r} + \frac{\partial\rho V_\theta}{\partial\theta} + r\frac{\partial\rho V_z}{\partial z} + r\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \quad [2]$$

Em que

ρ = massa específica [M.L⁻³];

V_r = velocidade do fluido na direção r [L.T⁻¹];

V_θ = velocidade do fluido na direção θ [L.T⁻¹];

V_z = velocidade do fluido na direção z [L.T⁻¹];

r = coordenada radial [L];

θ = coordenada angular [-];

z = coordenada longitudinal [L].

Dividindo por r , resulta

$$\frac{1}{r}\frac{\partial(r\rho V_r)}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\rho V_\theta)}{\partial\theta} + \frac{\partial(\rho V_z)}{\partial z} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \quad [3]$$

Em coordenadas cilíndricas, o operador vetorial ∇ é dado por

$$\nabla = \hat{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \hat{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial\theta} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad [4]$$

Em que

$\hat{e}_r$ = vetor unitário na direção r [-];

$\hat{e}_\theta$ = vetor unitário na direção θ [-];

$\hat{k}$ = vetor unitário na direção z [-].

Para um fluido incompressível, ρ =constante, e com escoamento em regime permanente, a equação [3] se reduz a

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho V_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho V_\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial(\rho V_z)}{\partial z} = \nabla \cdot \rho \vec{V} = 0 \quad [5]$$

3.2.2. Conservação da quantidade de movimento

As equações da conservação da quantidade de movimento podem ser deduzidas a partir da aplicação da 2ª lei de Newton a uma partícula do fluido, para as direções das componentes r , θ e z , quando utilizado o sistema de coordenadas cilíndricas.

Deste modo, considerando um fluido newtoniano, em que a tensão viscosa é diretamente proporcional à taxa de deformação por cisalhamento, com massa específica (ρ) e viscosidade absoluta (μ) constantes, temos, em coordenadas cilíndricas, o seguinte conjunto de equações

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial V_r}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial V_r}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial V_r}{\partial z} - \frac{V_\theta^2}{r} \right) = \\ - \frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r V_r) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V_r}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} \right] + \rho g_r \end{aligned} \quad [6a]$$

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial V_\theta}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_\theta}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial V_\theta}{\partial z} + \frac{V_r V_\theta}{r} \right) = \\ - \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r V_\theta) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V_r}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 V_\theta}{\partial z^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial V_r}{\partial \theta} \right] + \rho g_\theta \end{aligned} \quad [6b]$$

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial V_z}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial V_z}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) = \\ - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right] + \rho g_z \end{aligned} \quad [6c]$$

Em que

p = pressão do fluido [M.L⁻¹.T⁻²];

μ = viscosidade absoluta [M.L⁻¹.T⁻¹];

g_r = força de campo por unidade de massa atuando na direção r [$L.T^{-2}$];

g_θ = força de campo por unidade de massa atuando na direção θ [$L.T^{-2}$];

g_z = força de campo por unidade de massa atuando na direção z [$L.T^{-2}$].

As equações [6a, 6b e 6c] são conhecidas como equações de Navier-Stokes, em homenagem as deduções realizadas por Louis M. H. Navier, em 1827; e George Stokes, em 1845.

Essas equações acopladas à equação diferencial da conservação da massa são utilizadas para a solução de diversos problemas de mecânica dos fluidos. São equações fisicamente consistentes, pois foram elaboradas através do balanço de forças que agem sobre o elemento de fluido, considerando as componentes de tensão (tensores de tensão) e pressão existentes nos campos de velocidade do escoamento.

No entanto, são equações que ainda não possuem solução analítica, salvos alguns casos em que a geometria e as características do escoamento são relativamente simples como, por exemplo, os escoamentos do tipo laminar totalmente desenvolvido, permanente e incompressível ao longo de um tubo circular (*escoamento de Poiseuille*). Sendo assim, elas devem ser resolvidas através de métodos numéricos computacionais.

Para o caso de escoamentos invíscidos, que não possuem tensões cisalhantes, ou seja, $\mu = 0$, as equações de conservação do movimento simplificam-se a

$$\rho \left(\frac{\partial V_r}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial V_r}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial V_r}{\partial z} - \frac{V_\theta^2}{r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \rho g_r \quad [7a]$$

$$\rho \left(\frac{\partial V_\theta}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_\theta}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial V_\theta}{\partial z} + \frac{V_r V_\theta}{r} \right) = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \rho g_\theta \quad [7b]$$

$$\rho \left(\frac{\partial V_z}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial V_z}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \rho g_z \quad [7c]$$

Essas são as equações de Euler, as quais são utilizadas para deduzir outras importantes equações da mecânica dos fluidos como, por exemplo, a equação de

Bernoulli. O significado físico de um fluido invíscido se refere a não existência de atrito ou cisalhamento do mesmo com as paredes que sustentam o escoamento.

Nos ambientes naturais é mais provável que não exista esse tipo de escoamento. Em ambientes artificiais é possível construir paredes que utilizam materiais com reduzido fator de atrito, ou então, por exemplo desenvolver escoamentos bifásicos em que fluidos de baixa viscosidade preencham o espaço entre a interface parede-fluido principal, reduzindo significativamente o efeito cisalhante.

Como será visto na seção 3.3 (*Regimes típicos de escoamentos utilizados na engenharia sanitária para a avaliação hidrodinâmica de reatores*), as equações de Euler são fundamentais para a caracterização e entendimento de alguns regimes típicos de escoamentos utilizados na engenharia sanitária.

3.2.3. Transporte de massa em escoamentos

Sempre que houver diferença de concentração entre duas ou mais substâncias em um meio fluido estático, estará presente a ação da difusão molecular. Se houver turbulência, haverá além da difusão molecular, a difusão turbulenta. Se na unidade analisada houver entradas e saídas bem definidas, com escoamento contínuo, haverá a formação de linhas de corrente responsáveis pelo estabelecimento da advecção no meio.

Como nesse estudo os escoamentos foram analisados em fluxo contínuo, não interessa analisar esses mecanismos de forma individual, mas sim o efeito conjunto dos mesmos.

A equação que melhor representa o transporte de massa em escoamentos é a equação de advecção-difusão, a qual para fluidos incompressíveis ($\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$) no sistema de coordenadas cartesianas é escrita na forma:

$$\forall \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(uCA_c) + \frac{\partial}{\partial y}(vCA_c) + \frac{\partial}{\partial z}(wCA_c) =$$

$$A_c D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + A_c D_e \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + A_c D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + r_p \forall - r_d \forall \quad [8]$$

em que

C = concentração da massa de traçador injetada [$M.L^{-3}$];

D_e = coeficiente de difusão turbulenta nas direções x, y e z [$L^2.T^{-1}$];

$\forall$ = volume de controle [L^3];

A_c = área da seção transversal [L^2];

u = velocidade do fluido na direção x [$L.T^{-1}$];

v = velocidade do fluido na direção y [$L.T^{-1}$];

w = velocidade do fluido na direção z [$L.T^{-1}$];

r_p = taxa de produção do composto [T^{-1}];

r_d = taxa de degradação do composto [T^{-1}].

Considerando o operador gradiente ∇ e o operador laplaciano ∇^2 , em que

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \quad [9]$$

e

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad [10]$$

A equação [8] têm como resultado

$$\forall \frac{\partial C}{\partial t} + A_c \nabla \vec{V} C = A_c D_e \nabla^2 C + r_p \forall - r_d \forall \quad [11]$$

sendo

$\vec{V}$ = o vetor velocidade, que representa as velocidades do fluido nas direções x, y e z [$L.T^{-1}$].

Como a massa que foi analisada nesse estudo é de um traçador inerte e conservativo, as taxas de produção e degradação são iguais a zero. Assim, a forma diferencial da equação de advecção-difusão tridimensional que mais se aproxima desse caso é

$$\underbrace{\nabla \frac{\partial C}{\partial t}}_1 = - \underbrace{A_c D_e \nabla^2 C}_2 - \underbrace{A_c \nabla \vec{V} C}_3 \quad [12]$$

4

em que

1 = taxa de variação da massa no volume considerado [M.T⁻¹];

2 = fluxo líquido de massa através da superfície do volume de controle por difusão turbulenta [M.T⁻¹];

3 = fluxo líquido de massa através da superfície do volume de controle por advecção [M.T⁻¹];

4 = transporte de massa no volume de controle por dispersão [M.T⁻¹].

O termo difusivo da equação [12], termo 2, recebeu um sinal negativo, pois a difusão de massa ocorre sempre no sentido decrescente, ou seja, da região de maior para a de menor concentração.

Na seção 4.1.1.1 (*Dedução da equação de advecção-difusão unidimensional*) está apresentada uma forma de obter a equação de advecção-difusão unidimensional (direção x), para um reator tubular.

3.3. Regimes típicos de escoamentos utilizados na engenharia sanitária para a avaliação hidrodinâmica de reatores

Os modelos hidráulicos de reatores de fluxo contínuo mais utilizados em projetos de sistemas de tratamento águas de abastecimento e águas residuárias são os

modelos ideais de mistura completa (sigla: CSTR, do inglês *Continuous-flow Stirred Tank Reactor*), e fluxo em pistão (sigla: PFR, do inglês *Plug Flow Reactor*). No entanto, o comportamento hidrodinâmico dos fluidos reais não são iguais aos escoamentos ideais, apesar de possuírem um grau de semelhança ou aproximação que pode ser determinado experimentalmente por meio de ensaios do tipo estímulo-resposta com traçadores.

Para a realização de previsões do comportamento de reatores devem ser considerados dois fatores básicos: a taxa de mudança da composição do fluido que é dependente das variáveis cinéticas, e como se comporta o escoamento através do reator (ou seja, o comportamento hidrodinâmico) (Westerterp et al, 1984; Haas et al, 1997; Levenspiel, 1999; e Martin, 2000 apud López & Borzacconi, 2010).

Em um reator de mistura completa considera-se que as propriedades dos fluidos (como composição, temperatura, etc) são as mesmas em todos os pontos do reator. Em contrapartida, reatores de fluxo em pistão apresentam contínua variação das propriedades do fluido em direção ao escoamento, com um perfil uniforme de velocidade e de transporte de massa em qualquer seção transversal (López & Borzacconi, 2010).

Como se sabe, os escoamentos que possuem um perfil uniforme de velocidade não existem na realidade, pois desconsideram os efeitos viscosos dos fluidos. Para que seja possível representar numericamente esses escoamentos, com os campos de velocidade e os gradientes de pressão no plano tridimensional, empregam-se as equações de Euler, equações [7a, 7b e 7c], apresentadas na seção 3.2.

Sendo assim, os escoamentos reais não se comportam como os dois modelos de escoamentos ideais (CSTR e PFR), mas sim de uma forma intermediária, com gradientes de dispersão longitudinal e transversal. O modelo que representa esse tipo de

escoamento é conhecido como modelo de dispersão ou de escoamento não-ideal, e possui como parâmetro físico a ser determinado o grau de dispersão. O grau de dispersão em um reator pode ser determinado a partir do número de dispersão (d) pela seguinte relação

$$d = \frac{D}{uL} \quad [13]$$

em que

D = coeficiente de dispersão longitudinal ou axial [$L^2.T^{-1}$];

u = velocidade do escoamento [$L.T^{-1}$];

L = comprimento característico do reator [L].

O número de dispersão (d) de um escoamento pode ser obtido com a realização de ensaios ou funções de distribuição de tempos de residência (DTR).

Para representar numericamente um escoamento não-ideal de modo a se obter os campos de velocidade e os gradientes de pressão em um plano tridimensional, é necessário recorrer ao uso das equações de Navier-Stokes, equações [6a, 6b e 6c], apresentadas na seção 3.2. Neste caso consideram-se os termos viscosos do escoamento que são responsáveis pela formação de vórtices turbulentos formados na interface fluido-parede, e que por sua vez se dissipam em todas as direções do escoamento. Se o fluido for newtoniano, como é o caso do fluido utilizado no presente estudo, a tensão viscosa é diretamente proporcional à taxa de deformação do escoamento por cisalhamento.

Entretanto, sabe-se que o uso das equações [6a, 6b e 6c] em conjunto com as equações de conservação da massa, equação [5], e de transporte de massa em escoamentos, equação [12], não é comum em estudos de avaliação hidrodinâmica de reatores devido a algumas dificuldades existentes, como por exemplo, a não existência

de soluções analíticas para as geometrias e condições de escoamentos que geralmente são estabelecidos em escala real.

Desta maneira, uma forma prática encontrada pelos técnicos para a realização desses estudos é fazer uso do modelo de reatores de mistura completa em série (N-CSTR), o qual muitas vezes simula com êxito os escoamentos intermediários entre os modelos ideais CSTR e PFR. Nesse modelo são considerados de forma abstrata uma sequência de vários reatores de mistura completa ao longo da seção longitudinal da unidade de tratamento. Na Figura 3 pode-se verificar uma representação esquemática desse regime de escoamento.

Figura 3. Representação esquemática de reatores de mistura completa em série (N-CSTR).

Fonte: Levenspiel, 1999.

O modelo N-CSTR é o que foi utilizado na elaboração do modelo matemático desenvolvido nessa tese. Na parte II da revisão bibliográfica (*Estudos de Modelagem Matemática Aplicada à Avaliação do Desempenho Hidrodinâmico de Reatores*) estão descritas algumas de suas limitações.

3.4. Caracterização hidrodinâmica de escoamentos não-ideais

Danckwerts (1953), propôs o uso de funções DTR para o cálculo da eficiência de reatores com sistemas de escoamentos contínuos e descreveu como os modelos matemáticos podem ser úteis na determinação da distribuição do tempo de residência de sistemas reais, com escoamento contínuo não-ideal.

Por meio de ensaios do tipo estímulo-resposta com traçadores (conservativos e inertes) são obtidas as curvas DTR que informam o tempo de permanência no reator de moléculas individuais do fluido que escoam. Modelos hidráulicos de reatores como mistura completa ou fluxo em pistão não-ideais, e dados sobre anomalias de escoamento como canais preferenciais, zonas mortas de escoamento e curto-circuitos, podem ser obtidos a partir desses ensaios.

Ao se determinar a concentração do traçador ao longo do tempo em diferentes seções transversais de um reator obtêm-se as curvas empíricas do tipo "gaussiana deformada" que subsidiam a análise de caracterização do escoamento. Em reatores que possuem uma elevada relação comprimento/largura é comum para os escoamentos não-ideais que a altura máxima (ou concentração máxima) dos picos das curvas decresça em direção à saída do reator devido ao efeito dispersivo que ocorre no transporte de massa.

Em escoamentos ideais do tipo pistonado, o pico da curva permanecerá inalterado pois não haverá difusão molecular e turbulenta, e nem advecção diferenciada, como mostrado na Figura 8 (Mecanismos de dispersão longitudinal em escoamentos sob pressão) capaz de deformar a frente da pluma de traçador. Esse comportamento ideal ocorre devido a consideração de inexistência dos termos viscosos das equações [6a, 6b e 6c] que são atuantes na interface fluido-parede.

Em se tratando de realizar experimentalmente a caracterização hidrodinâmica de um escoamento qualquer, deve-se saber que ele sempre se comportará como não-ideal. No entanto, como já descrito, existem dois extremos ideais: o comportamento do tipo mistura completa e o comportamento pistonado. O primeiro se caracteriza como tendo uma elevada dispersão dos constituintes líquidos em seu interior, que por praticidade é considerada como sendo infinita e, o segundo, possui uma dispersão nula. Uma forma de quantificar numericamente esse padrão ou tipo de escoamento é através do uso do

número de dispersão (d), equação [13], que define a proximidade que o mesmo possui com uma das extremidades. Quando o escoamento se aproxima de um fluxo em pistão, Levenspiel (1999) determina que se $d < 0,01$ haverá um pequeno desvio do escoamento pistonado e se $d > 0,01$ haverá um grande desvio do escoamento pistonado.

Metcalf & Eddy (2003) sugerem para a determinação do grau de dispersão axial em tratamento de águas residuárias os seguintes valores de número de dispersão (d):

Dispersão nula $d = 0$ (fluxo em pistão ideal)

Pequena dispersão $d \leq 0,05$

Média dispersão $d = 0,05$ a $0,25$

Grande dispersão $d \geq 0,25$

$d \rightarrow \infty$ (mistura completa)

Além do número de dispersão, é possível determinar experimentalmente a quantidade equivalente de reatores de mistura completa em série que o escoamento possui, utilizando o modelo N-CSTR, apresentado na Figura 3. Se $N = 1$, mistura completa; se $N \gg 1$, tendência ao fluxo em pistão.

Um desenho esquemático de como se comporta o transporte de massa de um traçador, ao ser injetado na forma de pulso, está apresentado na Figura 4.

Na Figura 4a está mostrada uma representação teórica da variação da concentração (C) do traçador ao longo do tempo (t), no interior de uma unidade do tipo pistão. Além disso, há o comportamento da massa de traçador ao longo do espaço (x), considerando o perfil uniforme de velocidade na seção transversal.

Figura 4. Representação teórica da variação da concentração (C) do traçador ao longo do tempo (t) e do comportamento da massa de traçador ao longo do espaço (x) para escoamentos do tipo: a. pistão; b. mistura completa em série; e c. fluxo disperso. (Figura 4c adaptada de Metcalf & Eddy, 2003).

Na Figura 4b está mostrada uma representação teórica da variação da concentração (C) do traçador ao longo do tempo (t), no interior de uma unidade de

mistura completa e o comportamento da massa de traçador ao longo do espaço (x) formado por reatores de mistura completa em série.

Na Figura 4c está mostrada uma representação teórica da variação da concentração (C) do traçador ao longo do tempo (t), no interior de uma unidade real, com fluxo disperso e superfície livre. Há o comportamento da massa de traçador ao longo do espaço (x) considerando o perfil não-uniforme de velocidade na seção transversal.

Como os tipos de escoamentos apresentados nas Figuras 4a e 4b não existem na realidade, a interpretação dos resultados obtidos nos ensaios estímulo-resposta com traçadores exige dos técnicos uma familiarização com os padrões de resposta típicos dos escoamentos reais (não-ideais), como os apresentados na Figura 5.

Figura 5. Possíveis variações teóricas dos perfis de concentração (C) de traçador ao longo do tempo (t) para escoamentos com fluxo disperso, sendo ($\bar{t}$) o tempo médio de detenção hidráulica teórico. Com relação as curvas: a. representa uma unidade com escoamento preferencialmente de mistura completa; b. uma unidade de escoamento misto, e; c. uma unidade com escoamento preferencialmente do tipo pistão. (Adaptado de Di Bernardo, Dantas & Voltan, 2011).

Os escoamentos não-ideais apresentam curvas de concentração em função do tempo semelhantes às apresentadas na Figura 5, em que a curva "a" representa uma unidade com escoamento preferencialmente de mistura completa, a curva "b" uma unidade de escoamento misto, e a curva "c" uma unidade com escoamento preferencialmente do tipo pistão.

PARTE II - ESTUDOS DE MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA À AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO HIDRODINÂMICO DE REATORES

O conteúdo presente na seção 3.5 (*A distinção entre difusão molecular, difusão turbulenta e dispersão*) e na seção 3.6 (*O número de Péclet*) tem o intuito de resgatar alguns fundamentos dos processos de transferência de massa utilizados na elaboração de modelos de escoamentos, e na seção 3.7 (*Modelos matemáticos de reatores: o uso de CFD e da técnica DTR*), serão apresentados alguns modelos matemáticos utilizados para a avaliação hidrodinâmica de reatores.

3.5. A distinção entre difusão molecular, difusão turbulenta e dispersão

Considerando um sistema estático, em que a massa de água está em repouso, sem fluxo ou escoamento em qualquer direção, o mecanismo que irá governar a transferência de massa no meio é a difusão molecular.

Para esses casos, quando em qualquer região do meio líquido é adicionada uma massa de soluto como, por exemplo, um corante, um traçador ou um poluente, a transferência ou fluxo de massa (J) se desenvolverá em função do gradiente de concentração, e esse processo pode ser representado pela primeira lei de Fick (Bird, Stewart & Lightfoot, 2011; Chapra, 1997, Giorgetti, 2008), por meio da seguinte relação

$$J_x = -D_m \frac{dC}{dx} \quad [14]$$

Em que

J_x = fluxo de massa na direção x [$M.L^{-2}.T^{-1}$];

D_m = coeficiente de difusão molecular [$L^2.T^{-1}$];

C = concentração do soluto no meio [$M.L^{-3}$];

x = distância [L].

O sinal negativo é adicionado ao coeficiente de difusão molecular evidenciando que a difusão sempre ocorre no sentido decrescente de concentração do solvente, como mostrado na Figura 6.

Figura 6. Descrição gráfica do efeito do gradiente de concentração no fluxo de massa. A massa se movimenta da região de maior concentração para a região de menor concentração, portanto o fluxo em (a) ocorre da esquerda para a direita na direção positiva do eixo "x". Entretanto, devido a orientação das coordenadas cartesianas, a inclinação é negativa neste caso. Desta forma, um gradiente negativo conduz a um fluxo positivo. Este é o significado do sinal negativo na primeira lei de Fick. O caso inverso é mostrado em (b), onde o gradiente positivo conduz a um escoamento negativo de massa da direita para a esquerda.

Fonte: Chapra (1997).

Sob condições turbulentas (ocasionadas, por exemplo, com o uso de um misturador), sem escoamento, a transferência de massa ocorrerá na microescala turbulenta conhecida como difusão turbulenta ou difusão turbilhonar (Potter & Wiggert, 2011; Metcalf & Eddy, 2003).

Nessas condições há a formação de turbilhões os quais possuem energia cinética que se dissipam no meio ao longo do escoamento. Os turbilhões maiores são transformados em turbilhões menores e assim por diante.

A transferência líquida de energia que ocorre de turbilhões maiores para turbilhões menores é independente da viscosidade do fluido e é conhecida como "cascata de energia". O fim da cascata fica na escala de menor comprimento e com a frequência mais elevada. Nesse caso a energia cinética é convertida em calor pela ação da viscosidade molecular (Potter & Wiggert, 2011). A ordem da escala de comprimento

(η_K) para os turbilhões menores é fornecida pela *microescala de Kolmogorov*, como na seguinte relação

$$\eta_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad [15]$$

Em que

ν = viscosidade cinemática [$L^2.T^{-1}$];

ε = é a taxa de dissipação de energia por unidade de massa [$L^2.T^{-3}$].

Para esses casos, em que existe turbulência no meio, o coeficiente D_m da equação [14] deve ser substituído pelo coeficiente de difusão turbulenta, D_e .

Para diferenciarmos e entendermos, de forma qualitativa, a ordem de grandeza física entre um processo de transferência de massa governado pela difusão molecular (D_m) e um processo governado pela difusão turbulenta (D_e), podemos fazer uma analogia com a absorção de gases que ocorre na superfície líquida de reatores por meio dos mesmos mecanismos.

Na Figura 7 está apresentado um esboço a respeito do comportamento ao longo do tempo da absorção de oxigênio na interface ar-água em um meio que possui um misturador (Figura 7a) e em um meio que possui um líquido em repouso ou estático (Figura 7b).

Figura 7. Esboço da absorção de um gás: a) sob condições turbulentas em que a concentração de OD na fase gasosa e líquida é uniforme, e b) sob condições estáticas.

Fonte: (adaptado de Tchobanoglous & Schroeder, 1985 apud Metcalf & Eddy, 2003).

Tendo como única fonte de oxigênio a área superficial líquida (interface ar-água), é possível concluir que na situação em que há predominância da difusão turbulenta (Figura 7a), além de ocorrer teoricamente um progresso da absorção de oxigênio de modo uniforme na seção transversal da unidade, o alcance da concentração de saturação do gás no meio (C_s) será muito mais rápido do que quando comparado com a outra situação em que há atuação apenas da difusão molecular (Figura 7b).

Retornando para a análise focada no transporte de um traçador no meio líquido, certamente um padrão de comportamento semelhante ocorrerá em termos de taxa de transferência de massa do soluto no solvente.

Em uma unidade de tratamento a transferência de massa ocorrerá de forma ainda mais intensa se o sistema funcionar com fluxo contínuo, devido a formação de correntes hidráulicas no meio. Para esses casos, o coeficiente utilizado na transferência de massa deve ser o coeficiente de dispersão, D .

O coeficiente de dispersão (D) é um termo abrangente que envolve os efeitos da advecção (por exemplo, o transporte causado pelas diferenças de velocidade na seção transversal da unidade), difusão turbulenta e difusão molecular. Enquanto a magnitude da difusão molecular depende essencialmente das propriedades químicas e viscosas, a difusão turbulenta depende essencialmente do regime de escoamento (Metcalf & Eddy, 2003).

Na Figura 8 (a e b) está apresentado um escoamento sob pressão considerando duas situações hidrodinâmicas, uma ideal (Figura 8a) e outra não-ideal (Figura 8b). Em ambas as situações a injeção de traçador ocorre em t_0 , na forma de pulso.

Verifica-se na Figura 8a um perfil de velocidade uniforme, e na Figura 8b um perfil parabólico de velocidade. A primeira demonstra um comportamento típico de escoamentos que podem ser resolvidos com uso das Equações de Euler, as quais não

consideram os efeitos da viscosidade do fluido. A segunda, que mostra um comportamento mais próximo da realidade, apresenta um comportamento típico de escoamentos que devem ser resolvidos por meio do uso das equações de Navier-Stokes.

Figura 8. Mecanismos de dispersão longitudinal em escoamentos sob pressão. a) Ação da difusão molecular, turbulenta e da advecção uniforme. b) Ação da difusão molecular, turbulenta e da advecção diferenciada. (Adaptado de Potter e Wiggert, 2011)

A Figura 8a reproduz o efeito do transporte de massa na presença dos mecanismos de difusão molecular e turbulenta e da advecção uniforme (sem as tensões viscosas) na seção transversal. Esse tipo de advecção é uma idealização ou simplificação do padrão hidrodinâmico de um escoamento e não existe na realidade.

A Figura 8b representa a forma como ocorre o escoamento considerando os efeitos de difusão molecular e turbulenta, além da advecção não-uniforme ou diferenciada. A não-uniformidade se dá pelas diferenças de velocidade do escoamento na seção transversal. Para esses casos a velocidade máxima está localizada aproximadamente no centro da seção.

A faixa típica de valores para a difusão molecular (D_m), difusão turbulenta (D_e ou E) e dispersão (D) pode ser visualizada na Tabela 1.

Tabela 1. Faixa de valores típicos de difusão molecular, difusão turbulenta e dispersão.

Mecanismo	Símbolo	Faixa de valores (m ² .s ⁻¹)
<i>Difusão molecular</i>	D_m	$10^{-12} - 10^{-8}$
<i>Difusão turbulenta</i>	D_e, E	$10^{-8} - 10^{-6}$
<i>Dispersão</i>	D	$10^{-2} - 10^2$

Fonte: Schnoor (1996), Shaw (1966), e Thibodeaux (1996) apud Metcalf & Eddy (2003).

3.6. O número de Péclet

Como descrito na seção 3.3 (*Regimes típicos de escoamentos utilizados na engenharia sanitária para a avaliação hidrodinâmica de reatores*), por conveniência prática os modelos hidráulicos mais utilizados em trabalhos e pesquisas na área de tratamento de águas de abastecimento e residuárias são os modelos ideais de mistura completa (CSTR) e fluxo em pistão (PFR). Esses modelos se diferenciam pela dispersão de massa que ocorre no meio, sendo este um fenômeno que pode ser numericamente representado pelo número de dispersão (d). No entanto, o comportamento hidrodinâmico dos fluidos reais não é igual ao escoamento ideal, apesar de haver um grau de semelhança ou aproximação que pode ser determinado através dos ensaios de estímulo-resposta com traçadores.

Veremos que o número de dispersão é proveniente do inverso de uma relação adimensional inicialmente utilizada na área de transferência de calor e que, por analogia, é também utilizada na área de transferência de massa. Essa relação adimensional é o número de Péclet (P_e), resultante do produto entre o número de Reynolds (R_e) e o número de Prandtl (P_r), em que

$$R_e = \frac{\rho V L}{\mu} = \frac{\text{força inercial}}{\text{força viscosa}} \quad [16]$$

Sendo

ρ = massa específica [M.L⁻³];

V = velocidade do escoamento $[L.T^{-1}]$;

L = comprimento característico $[L]$;

μ = viscosidade absoluta $[M.L^{-1}.T^{-1}]$.

$$P_r = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{c_p \mu}{k} = \frac{\text{difusão viscosa}}{\text{difusão térmica}} \quad [17]$$

Sendo

ν = viscosidade cinemática $[L^2.T^{-1}]$;

α = difusividade térmica $[L^2.T^{-1}]$;

C_p = capacidade calorífica a pressão constante $[M.L^2.T^{-2}.K]$;

k = condutividade térmica $[M.L.T^{-3}.K]$.

No número de Prandtl a relação entre $\nu . \alpha^{-1}$, indica a facilidade relativa entre os transportes de quantidade de movimento e de energia em sistemas de escoamento (Bird, Stewart & Lightfoot, 2011).

Por sua vez, o número de Péclet (P_e) resulta em

$$P_e = R_e P_r = \frac{\rho V L C_p}{k} = \frac{\text{transporte de calor por convecção}}{\text{transporte de calor por condução}} \quad [18]$$

Na área de transferência de massa, o número de Péclet é interpretado como sendo a relação entre o transporte de massa por advecção e o transporte de massa por difusão, ou seja

$$P_e = \underbrace{\frac{\text{transporte de calor por convecção}}{\text{transporte de calor por condução}}}_{\text{Foco na transferência de calor}} \propto \underbrace{\frac{\text{transporte de massa por advecção}}{\text{transporte de massa por difusão}}}_{\text{Foco na transferência de massa}} \quad [19]$$

Dependendo das condições do meio como, por exemplo, o grau de mistura, a difusão poderá ser predominantemente molecular ou predominantemente turbulenta. Se existir escoamento, com formação de linhas de corrente, haverá o acréscimo do termo advectivo.

Deste modo, ao se buscar uma representação física-numérica dessa relação adimensional, quanto maior for o número de Péclet, o termo advectivo será mais importante na transferência de massa, o que significa que o escoamento se direcionará ao estabelecimento do fluxo em pistão. Ao contrário, quanto menor for o número de Péclet, o escoamento terá características mais próximas de um regime de mistura completa.

Por outro lado, se considerarmos o número de dispersão (d), em que $d = \frac{D}{uL}$, que corresponde ao inverso do número de Péclet, na última análise realizada no parágrafo anterior o escoamento terá características mais próximas de um fluxo em pistão.

Portanto, por analogia, temos que

$$P_e = \frac{uL}{D}; d = \frac{D}{uL} \therefore d = \frac{1}{P_e} \quad [20]$$

A determinação do número de dispersão (d) é um elemento importante na elaboração de modelos matemáticos voltados para avaliação hidrodinâmica de escoamentos em unidades de tratamento, pois seu valor pode caracterizar o tipo de escoamento. Para escoamentos em regime permanente de vazão, alguns dos modelos utilizados para a avaliação hidrodinâmica são:

- a. modelo de escoamento pistonado com dispersão de pequena intensidade, quando $\left(\frac{D}{uL} < 0,01\right)$;
- b. modelo de escoamento pistonado com dispersão de grande intensidade, quando $\left(\frac{D}{uL} > 0,01\right)$;

c. modelo de reatores em série com mistura completa.

Os limites dos valores do número de dispersão (d) apresentados nos itens a e b, foram baseados em Levenspiel (1999).

3.7. Modelos matemáticos de reatores: o uso das técnicas DTR e CFD

Para Levenspiel (1999) poderíamos ser capazes de prever o comportamento do escoamento de um reator se tivéssemos o mapa completo de distribuição de velocidades para o fluido no reator. No entanto, o autor descreveu que "...infelizmente esta abordagem não é prática, mesmo na era atual¹ de computadores", sugerindo que "...para realizarmos uma caracterização hidrodinâmica de um reator deveríamos ser menos ambiciosos e nos ater em aspectos práticos, bastando simplesmente saber a distribuição do tempo de residência (DTR) do fluido escoando".

Na década de 70 os computadores e seus programas não eram tão práticos, ágeis, de fácil utilização e com o domínio público como é atualmente. Hoje em dia existem programas computacionais robustos capazes de gerar previsões do comportamento hidrodinâmico de escoamentos de forma tridimensional, com aplicação de condições iniciais e de contorno bastante detalhadas.

Os programas computacionais a que esse texto está se referindo são os utilizados em uma área emergente da engenharia que é a Dinâmica dos Fluidos Computacional, ou CFD da sigla em inglês, *Computational Fluid Dynamics*. Para a utilização desses programas, as principais equações que devem ser de conhecimento do usuário são as equações fundamentais da conservação da massa, quantidade de movimento e do transporte de massa em escoamentos apresentadas na seção 3.2 (*Equações fundamentais*

¹ Essa publicação ocorreu em 2000, entretanto, se refere à 3ª edição da obra que foi publicada pela primeira vez em 1962. Na década de 70 os processadores de dados e computadores ainda não eram tão ágeis como são atualmente.

da conservação da massa, quantidade de movimento e do transporte de massa em escoamentos).

A CFD têm se demonstrado como uma ferramenta com enorme potencial para solucionar problemas de hidrodinâmica e aerodinâmica. Desde que elaborados com racionalidade e considerando a consistência física requerida para cada situação, os modelos desenvolvidos com o uso dessa técnica podem complementar os resultados experimentais, sendo vantajoso seu uso principalmente para situações que exigem a obtenção de parâmetros difíceis de serem determinados experimentalmente.

Um exemplo que vem sendo estudado por pesquisadores vem de encontro com o que Levenspiel descreveu em sua obra publicada inicialmente em 1962 (Levenspiel, 1999), e mencionada no primeiro parágrafo dessa seção (Ren et al 2009, Ding et al 2010, e Le Moullec et al 2010). Através do uso de CFD atualmente verifica-se ser possível obter o mapa completo de distribuição de velocidades para os fluidos que escoam nos reatores, ou em qualquer domínio físico, realizando simulações para a previsão do comportamento dos escoamentos. Nessas simulações é possível considerar, dentro da capacidade do programa, as características hidrodinâmicas e os aspectos bioquímicos das unidades de tratamento.

Por esse motivo, visto a importância e o potencial do uso de CFD nessa área do conhecimento, será indicado no final dessa tese como "sugestão de trabalhos futuros" a realização de simulações virtuais em CFD de todos os ensaios realizados nesse trabalho.

A aplicação dessa técnica poderá trazer explicações mais detalhadas a respeito de deficiências hidráulicas que ocorreram no interior dos reatores e que não foram possíveis de serem explicadas com o uso do modelo desenvolvido, devido principalmente a uma limitação intrínseca a ele que é a consideração do escoamento unidimensional e da abordagem global ou integral adotada nos balanços de massa

realizados nos volumes de controle (modelo N-CSTR). Como o uso de CFD considera uma abordagem diferencial em um plano tridimensional, será possível, por exemplo, localizar no interior dos reatores as regiões de ocorrência de zonas mortas e curto-circuitos.

Alguns dos estudos realizados na EESC/USP, e em outras universidades, que envolveram a previsão do comportamento hidrodinâmico com o uso de CFD para diferentes geometrias, são: Prado (2006), Arantes (2007), Botari (2007), Ren et al (2009), Ding et al (2010), e Le Moullec et al (2010).

Para Metcalf & Eddy (2003), a CFD pode ser utilizada para otimizar o desempenho hidráulico de sistemas de tratamento de águas residuárias. Os autores da obra relatam que as aplicações de CFD incluem a concepção de novos sistemas ou a otimização de sistemas existentes; como separadores de vórtice, tanques de mistura, tanques de sedimentação e unidades de flotação por ar dissolvido; com aplicações voltadas para a redução ou eliminação de zonas mortas e curtos-circuitos.

Entretanto, uma ressalva que muitos pesquisadores ainda fazem é que apesar do significativo avanço dos programas computacionais ocorrido nas últimas décadas e do domínio técnico de ferramentas como a CFD, as tomadas de decisões em projetos de engenharia não podem se basear no uso de técnicas puramente virtuais. Essa ressalva existe principalmente por dois motivos: i) muitos utilizam os programas computacionais como uma "caixa-preta", e ii) mesmo considerando que o usuário possui conhecimentos plenos no quesito físico-matemático do problema, os métodos numéricos utilizados nos pacotes computacionais não estão livres das incertezas numéricas provenientes de erros de cálculo como, por exemplo, os erros de truncamento e dispersão numérica que podem se acumular ao longo dos cálculos nas simulações.

Sendo assim, seja em laboratório com escalas físicas reduzidas ou em campo com escala real, a realização de experimentos ainda é um fator-chave para a obtenção de parâmetros e definição de critérios de projeto confiáveis. Portanto, a adoção de metodologias intermediárias para a solução de problemas na engenharia, que inter-relacionam a abordagem experimental com a abordagem virtual (através de simulações numéricas), demonstra-se ser bastante consistente e, por isso, foi a forma adotada para o desenvolvimento do modelo apresentado nessa tese.

Nesse trabalho foram realizados ensaios experimentais do tipo DTR para obter os dados que subsidiaram o processo de calibração e validação do novo modelo matemático.

O uso de funções de distribuição de tempos de residência (DTR), proposto por Danckwerts (1953), sugere uma metodologia experimental para o cálculo da eficiência de reatores de sistemas de escoamentos contínuos, mostrando como modelos matemáticos podem ser úteis na determinação da distribuição do tempo de residência de sistemas reais, com escoamento contínuo não-ideal.

O trabalho de Danckwerts foi utilizado como referência por pesquisadores como Lenvenspiel & Smith (1957), Wolf & Resnick (1963), Rebhun & Argaman (1965), Reimer et al (1980), Castaño & Carrion (1985), Theoleyre & Mlaouhi (1988), Pires & Ribeiro (1991), Chiang & Dague (1992), Andrade (1995), Hanisch (1995), Matsumoto (1995), Povinelli (2000), Carvalho (2002), Passig (2005), Carvalho (2006), e Salgado (2008).

3.8. Estudos em regime permanente

A modelagem matemática de escoamentos em regime permanente quando são utilizadas as funções de distribuição de tempos de residência (DTR), pode ter como referência o modelo de Gauss modificado, equação [21], que é bastante útil na estimativa de parâmetros hidráulicos (Levenspiel, 1999; Fogler, 2006)

$$y(t) = \frac{k_1}{\sqrt{t}} \exp\left(\frac{k_2}{t} + k_3 + k_4 t\right) \quad [21]$$

Em que

$y(t)$ = concentração de traçador ao longo do tempo $[M.L^{-3}]$;

k_1, k_2, k_3, k_4 são parâmetros de ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tomando-se como referência o modelo da equação [21], seguem nas seções 3.8.1 e 3.8.2 a apresentação de dois modelos matemáticos bastante utilizados na avaliação de escoamentos em regime permanente (Hanisch & Pires, 1996; Nardi, Zaiat & Foresti, 1999; Carvalho et al 2008; Bodin et al, 2012). São eles: o modelo de escoamento pistonado com dispersão de pequena intensidade e o modelo de escoamento pistonado com dispersão de grande intensidade.

Em seguida, segue uma apresentação do modelo de reatores em série com mistura completa. Sua dedução pode ser realizada a partir do balanço de massa de um traçador inerte em reatores de mistura completa, e está apresentada na seção 4.1.1.2 (*O modelo de reatores de mistura completa em série (N-CSTR)*).

3.8.1. Modelo de escoamento pistonado com dispersão de pequena intensidade

Se a dispersão da curva-resposta é pequena, a curva de distribuição do tempo de residência do fluido, normalizado e com área unitária sob a curva (E_θ) adimensional, será determinada pela equação [22] (Levenspiel, 1999)

$$E_{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\left(\frac{D}{uL}\right)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\left(\frac{D}{uL}\right)}\right] \quad [22]$$

em que

D = coeficiente de dispersão axial [$L^2.T^{-1}$];

u = velocidade do escoamento [$L.T^{-1}$];

L = comprimento característico [L];

θ = tempo normalizado [-].

Na equação [22] o termo $\left(\frac{D}{uL}\right)$ representa o número de dispersão (d) que é o parâmetro característico dessa curva e pode ser obtido pelo cálculo da variância (σ_{θ}^2) a partir de

$$\sigma_{\theta}^2 = 2\left(\frac{D}{uL}\right) \quad [23]$$

3.8.2. Modelo de escoamento pistonado com dispersão de grande intensidade

A solução analítica desse escoamento para entrada em pulso instantâneo em reatores abertos² pode ser representada pelas seguintes equações (Levenspiel, 1999)

$$E_{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\left(\frac{D}{uL}\right)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta\left(\frac{D}{uL}\right)}\right] \quad [24]$$

A variância da concentração de saída (σ_{θ}^2) pode ser obtida a partir de

$$\sigma_{\theta}^2 = 2\left(\frac{D}{uL}\right) + 8\left(\frac{D}{uL}\right)^2 \quad [25]$$

3.8.3. Modelo de reatores em série com mistura completa

Neste caso o parâmetro característico é o número de reatores virtuais em série equivalentes ao reator real e a solução analítica resulta em

$$E_{\theta} = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \quad [26]$$

Em que

² Reator aberto pode ser definido como a condição em que não existem mudanças significativas no comportamento do escoamento fora e dentro das fronteiras do volume de controle. Reator fechado pode ser definido quando existem mudanças significativas no comportamento do escoamento. Por exemplo, no último caso (reator fechado) o escoamento pode ter um comportamento de fluxo laminar externamente ao volume de controle e de fluxo turbulento internamente ao volume de controle.

N = número de reatores virtuais em série.

Este modelo destaca-se pela sua simplicidade, sendo, assim como o modelo de dispersão, um modelo de parâmetro único. Supõe-se que o fluido escoar através de tanques de mistura completa em série e de igual tamanho.

Para esse modelo a variância da concentração de saída (σ_θ^2) é dada por

$$\sigma_\theta^2 = \frac{1}{N} \quad [27]$$

De acordo com Levenspiel (1999), para $\sigma_\theta^2 = 0$, tem-se o escoamento pistonado, para $\sigma_\theta^2 = \infty$, o escoamento será de mistura completa, e os valores intermediários a estes valores são os escoamentos reais, sendo uma mescla de mistura completa e escoamento pistonado.

A adequabilidade do número de dispersão (d) de uma unidade de tratamento deve ser sempre atendida com objetivo de alcançar o melhor desempenho possível dos processos e operações unitárias que ocorrem nesses ambientes, e consequentemente atingir níveis de eficiência de remoção de substrato satisfatórios.

As reações de degradação que ocorrem em despejos domésticos e industriais possuem uma taxa global de reação que assemelha-se a uma típica reação de primeira ordem (Arceivala, 1981). Isso significa que a taxa global de reação é diretamente proporcional à concentração do reagente. Assim sendo, de acordo com essa característica da cinética das reações, os escoamentos governados pelos modelos de fluxo em pistão têm condições de serem mais eficientes do que os modelos hidráulicos de mistura completa.

No entanto, sabe-se que essa hipótese é válida para sistemas homogêneos, não sendo aplicada em sistemas heterogêneos em que geralmente os processos de transferência de massa são mais complexos. Em muitos sistemas heterogêneos, como é o caso dos ambientes formados no interior de reatores UASB, há a necessidade de

aumentar o grau de mistura do meio para melhorar a transferência de massa entre o fluido (que contém substrato) e a biomassa presente no interior do reator, na forma de grânulos.

Wehner & Wilhelm (1956) apresentaram a solução analítica que relaciona o percentual remanescente de substrato ($\frac{C}{C_0}$) em função do número de dispersão (d).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{4ae^{\frac{1}{2d}}}{(1+a)^2 e^{\frac{a}{2d}} - (1-a)^2 e^{\frac{-a}{2d}}} \quad [28]$$

$$a = \sqrt{1 + 4Kt_h d} \quad [29]$$

em que

C = concentração efluente de substrato [M.L⁻³];

C_0 = concentração afluente de substrato [M.L⁻³];

d = número de dispersão [-];

K = constante de reação de primeira ordem [T⁻¹];

t_h = tempo de detenção hidráulico [T].

A partir das equações [28] e [29] pode-se determinar o percentual de eficiência de remoção de um substrato em função da constante K e do tempo de detenção hidráulica (t_h) de um reator, variando-se o número de dispersão (d) em intervalos contidos na faixa de 0 (fluxo em pistão ideal) a ∞ (mistura completa).

Um mapeamento dos resultados das equações [28] e [29] foi plotado em um gráfico por Thirumurthi (1969), identificando a diferença de desempenho dos modelos hidráulicos utilizados por meio das curvas obtidas, como mostrado na Figura 9.

Figura 9. Valores de $K.t_h$ da equação de Wehner & Wilhelm (1956) versus percentual remanescente de substrato para vários números de dispersão (d) e cinética de primeira ordem. Fonte: Thirumurthi (1969) apud Metcalf & Eddy (2003).

Arceivala (1981) apresentou alguns fatores que podem afetar a dispersão em unidades de tratamento, sendo: magnitude da mistura; geometria da unidade; energia introduzida por unidade de volume; tipo e disposição das entradas e saídas; velocidade do fluxo de entrada e suas flutuações; diferenças de temperatura e densidade entre o fluxo de entrada e o conteúdo do reator; e o número de Reynolds.

3.9. Estudos em regime não-permanente

Esse trabalho pretende trazer contribuições para uma área de estudos que provavelmente se iniciou no final da década de 1960, com o trabalho de Nauman (1969), que é o desenvolvimento de um modelo para avaliação hidrodinâmica de escoamentos em regime não-permanente de vazão.

Com o passar do tempo, visto a crescente aplicação e aumento da complexidade dos sistemas de tratamento de águas residuárias, Pires & Ribeiro (1991), observaram que se tornou necessário um melhor entendimento dos aspectos hidrodinâmicos dos reatores utilizados, na medida em que a maioria dos trabalhos realizados aborda o

problema sob o ponto de vista da eficiência de remoção de matéria-orgânica, sólidos e outros parâmetros, pouco se conhecendo sobre as características hidrodinâmicas do sistema.

Para Hanisch (1995), a dinâmica de reatores como o UASB é extremamente complexa, e a importância fundamental dos estudos hidrodinâmicos nestes tipos de reatores está na otimização da geometria, evitando assim, problemas que podem afetar o funcionamento e desempenho do sistema e solucionados por um estudo hidrodinâmico. Tais deficiências podem ser a distribuição do afluente, formação de caminhos preferenciais, regiões de volume morto ou correntes de curto-circuito.

Di Bernardo, Dantas & Voltan (2011) observaram que grande parte do mau funcionamento de estações de tratamento de águas de abastecimento (ETA) está ligada a problemas hidráulicos nas unidades, relacionados principalmente à: i) divisão desigual de vazão entre diferentes módulos de tratamento; ii) curto-circuitos hidráulicos, iii) zonas mortas e; iv) características inadequadas do meio filtrante. A divisão desigual de vazão pode sobrecarregar um ou mais módulos, devido à maior vazão que escoar por eles e a existência de curto-circuitos hidráulicos e de zonas mortas diminui consideravelmente o tempo de residência nas unidades. Os autores colocam que devem ser consideradas as características do escoamento da unidade – se do tipo pistão ou mistura completa – pois neste último, uma parcela do escoamento sai da unidade antes do tempo de detenção teórico.

Ainda no trabalho mencionado no parágrafo anterior, os dados dos autores demonstram que em um estudo hidrodinâmico realizado em uma unidade de floculação mecanizada seguida por decantação convencional de uma ETA, uma variação de apenas 35% da vazão afluente pode ocasionar um aumento de 5 vezes o número de reatores de mistura completa em série (N-CSTR), no modelo teórico de distribuição do tempo de

detenção hidráulica, para a floculação e em 3 vezes o número de reatores para a etapa de decantação.

Sendo assim, a variação da vazão afluyente não pode ser desconsiderada na avaliação hidrodinâmica de plantas de tratamento, uma vez que são fatores limitantes para o bom desempenho de um reator. Essas variações podem ser diárias, semanais ou sazonais (Lens & Verstraete, 1991).

No caso dos reatores UASB, a influência da variação de vazão sobre o seu desempenho pode ser bastante significativa, especialmente se o tempo de detenção hidráulica (t_h ou TDH) for muito reduzido, considerando-se que em condições operacionais normais, a carga hidráulica é o fator limitante da capacidade de tratamento deste sistema (Van Haandel & Lettinga, 1994).

Com relação ao padrão de comportamento, as variações de vazão dependem do tamanho da população e do tipo de sistema coletor. Os sistemas de tratamento de esgoto sanitários destinados a atender comunidades de pequeno porte estão mais susceptíveis a estas variações de vazão e os sistemas mistos de coleta combinando águas pluviais e águas servidas apresentam flutuações mais acentuadas (Metcalf & Eddy, 2003).

Em um estudo realizado durante um período de 2 semanas e de 5 dias úteis nas cidades de Cali (Colômbia) e Pedregal-PB (Brasil), respectivamente, Van Haandel & Lettinga (1994) apresentaram o comportamento da vazão afluyente de estações de tratamento de águas residuárias desses municípios. Os resultados estão apresentados na Figura 10.

Figura 10. Vazão afluyente da estação de tratamento de águas residuárias em função do tempo: a) na cidade de Cali (Colômbia), e b) na cidade de Pedregal-PB (Brasil).

Fonte: Van Haandel & Lettinga (1994).

Verifica-se, na Figura 10 (a e b), um padrão no comportamento durante o período analisado semelhante nos dois municípios, de modo a haver uma oscilação cíclica de valores máximos e mínimos com relação a vazão média. Além disso, para ambos os municípios a vazão máxima ($Q_{\text{máx}}$) ocorre aproximadamente às 10hs e a vazão mínima ($Q_{\text{mín}}$) aproximadamente às 4hs.

Na Figura 11 estão apresentadas as típicas variações de vazão de esgoto doméstico horárias (Figura 11a) e semanais (Figura 11b), a partir de dados levantados por Metcalf & Eddy (2003).

Figura 11. Típicas variações de vazão afluyente de esgotos domésticos: a) horária, e b) semanal.

Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2003).

Os padrões de variação da vazão afluyente de águas residuárias visualizados na Figura 11 podem ser denominados de variação senoidal cíclica de vazão, pois há uma oscilação da mesma com relação à vazão média na forma de uma senóide e ocorre de forma repetida ao longo do tempo.

Desta maneira, foi considerado esse tipo de comportamento de vazão afluyente para o modelo desenvolvido nesta tese.

Pesquisas realizadas na Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) têm oferecido importantes contribuições voltadas para o conhecimento da hidrodinâmica de unidades de tratamento, seja em regime permanente ou não-permanente. São eles: Pires & Ribeiro, 1991; Andrade, 1995; Hanisch, 1995; Matsumoto, 1995; Povinelli, 2000; Carvalho, 2002; Passig, 2005; Carvalho, 2006; e Salgado, 2008.

No âmbito da análise em regime não-permanente, podemos destacar os trabalhos de Carvalho (2002 e 2006) e Salgado (2008) em que foram estudados o comportamento de reatores para tratamento de águas residuárias em situações de regime não-permanente.

Carvalho (2002 e 2006) considerou em sua pesquisa tanto a componente hidrodinâmica, como as reações químicas e bioquímicas de um reator do tipo UASB. A consideração dessas duas componentes resultou em um trabalho complexo e interessante do ponto de vista do funcionamento pleno da unidade, no entanto, a avaliação hidrodinâmica foi realizada essencialmente através do uso do modelo matemático convencional de reatores de mistura completa em série (N-CSTR), proposto por Levenspiel (1999). Como os escoamentos estudados foram em regime não-permanente de vazão, os resultados da análise hidrodinâmica da autora levam consigo um erro conceitual, visto que o modelo utilizado foi concebido para uso em situações de regime permanente de vazão.

Salgado (2008) obteve alguns avanços nessa área de estudos. Definiu como escopo de sua pesquisa apenas a componente hidrodinâmica e utilizou nas análises, além do uso do

modelo convencional, proposto por Levenspiel (1999), o uso da metodologia desenvolvida por Niemi (1977), que é teoricamente adequada para aplicação de escoamentos em regime não-permanente de vazão.

Nauman (1969) e Niemi (1977) foram trabalhos pioneiros no desenvolvimento de funções para a avaliação de escoamentos em regime não-permanente de vazão. Ambos os trabalhos apresentam o desenvolvimento teórico de equações que podem representar o comportamento de escoamentos em condições de variação de vazão ao longo do tempo, entretanto, não apresentam resultados provenientes da aplicação real das equações desenvolvidas. Considerando o enfoque no modelo de escoamento adotado, dentre as funções apresentadas, Nauman (1969) desenvolveu uma função hidrodinâmica para apenas um reator de mistura completa, um modelo incompatível com o desenvolvido nessa tese que considera a hipótese de reatores de mistura completa em série.

Como extensão ao trabalho de Nauman, assumindo a hipótese de dois reatores de mistura completa em série e vazão de entrada variável, Niemi (1977) apresentou duas expressões analíticas para a concentração em função do tempo ($C_{(t)}$) no interior dos reatores após a injeção de traçador na forma de pulso, equações [30] e [31].

$$C_1(t_1) = \frac{M}{V_1} \exp \left[-\frac{1}{V_1} \int_0^{t_1} Q(v) dv \right] \quad [30]$$

$$C_2(t) = \int_0^t C_1(t_1) \frac{Q(t_1)}{V_1} \exp \left[-\frac{1}{V_1} \int_{t_1}^t Q(v) dv \right] dt_1 \quad [31]$$

Em que

C_1 = concentração de massa de traçador no reator 1 [M.L³];

C_2 = concentração de massa de traçador no reator 2 [M.L³];

M = massa total de traçador injetada [M];

V = volume do reator [L³].

No estudo de Salgado (2008) em que foram comparados os ajustes aos dados experimentais obtidos com o uso do modelo convencional de Levenspiel (1999) e o modelo de Niemi (1977), verifica-se que de modo geral o modelo de Niemi (1977) não apresentou resultados satisfatórios nas simulações realizadas. A autora descreveu que para reatores em escala de laboratório o modelo proposto por Niemi (1977) obteve correlações inferiores quando comparado com resultados obtidos com o uso do modelo de reatores de mistura completa em série (N-CSTR), proposto por Levenspiel (1999).

Fernández-Sempere et al (1995) apresentaram o desenvolvimento de expressões semelhantes às desenvolvidas por Nauman (1969) e Niemi (1977), tendo como inovação a aplicação das mesmas em condições reais e obtendo-se resultados experimentais do coeficiente de dispersão (D) para diferentes condições de variação de vazão. Os modelos apresentados foram utilizados para analisar o efeito causado por agentes poluidores provenientes de alguns laboratórios da Alicante University Science Faculty (Alicante, España) sobre a estação de tratamento de esgotos municipal. Foi utilizado como traçador o cloreto de sódio (NaCl), com injeção na forma de pulso. Nos resultados desse estudo pôde-se verificar que com o aumento da vazão de entrada houve diminuição do coeficiente de dispersão (D). Um comportamento inverso foi encontrado no trabalho de Furman et al (2005).

Utilizando traçadores colorimétricos, um reator cilíndrico com parede de vidro em escala de bancada e preenchido com partículas esféricas de polipropileno de 2mm de diâmetro, Furman et al (2005) verificaram por meio dos resultados experimentais que o aumento da vazão, tanto em regime permanente como não-permanente, ocasionou o aumento do coeficiente de dispersão (D). Entretanto, foram utilizadas velocidades de escoamento relativamente muito elevadas quando comparadas com as velocidades utilizadas nos experimentos desta tese, dificultando uma comparação entre os resultados. O tempo de detenção hidráulica máximo foi de 45,9s e o mínimo de 15,3s. Nos resultados experimentais

apresentados pelos autores de forma gráfica não é possível notar evidências de efeito parede ocasionados pelas esferas de polipropileno nas adjacências da parede do reator, como foram notados nos resultados desta tese e estão apresentados na seção de *Resultados e Discussão*.

A diferença entre os resultados observados por diversos autores (Fernández-Sempere et al, 1995; Furman et al, 2005; Carvalho, 2006; Salgado, 2008) quando correlacionada a variação de vazão afluente sobre o comportamento do coeficiente de dispersão (D), demonstra que a hidrodinâmica de escoamentos em reatores é bastante peculiar para cada caso. Sendo assim, para haver avanços nessa área do conhecimento será necessária a realização de muitos estudos com condições diversas, de modo que apesar de haverem características intrínsecas que governam o comportamento de cada escoamento, uma análise metodológica realizada sobre diversos trabalhos pode ter como resposta o descobrimento e definição das características comuns existentes entre eles, com a obtenção de possíveis padrões de comportamento e dos agentes causadores de interferências nos escoamentos.

É nesse contexto que através do presente trabalho o autor pretende trazer contribuições para essa área, com o desenvolvimento de mais um modelo matemático voltado para a avaliação hidrodinâmica de reatores que operam em regime não-permanente de vazão. O autor buscou desenvolver um modelo que seja de fácil uso, eficiente e com interface amigável.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Desenvolvimento teórico

Nessa seção encontra-se o modelo que foi utilizado nas simulações dos escoamentos em regime permanente de vazão (seção 4.1.1) e as hipóteses e metodologia utilizada para o desenvolvimento do novo modelo em regime não-permanente (seção 4.1.2).

Além disso, está apresentado o princípio de funcionamento do software de simulação de sistemas dinâmicos Vensim 6.3, da Ventana Systems, com o qual foi desenvolvido o modelo proposto nessa tese, sua plataforma de operação e os métodos numéricos utilizados para a solução das equações diferenciais (seção 4.1.3).

Por fim, estão apresentadas as metodologias de calibração (seção 4.1.4) e validação do novo modelo (seção 4.1.5), e a forma de determinação da eficiência hidráulica dos reatores (seção 4.1.6).

4.1.1. Modelo matemático para escoamentos em regime permanente

O modelo matemático utilizado para a avaliação hidrodinâmica dos escoamentos em regime permanente foi o modelo de reatores de mistura completa em série (N-CSTR). Antes de apresentar a abordagem utilizada para deduzir as equações que compõem o modelo N-CSTR, será apresentada uma maneira de deduzir a equação [8] (equação de advecção-difusão) apresentada na seção 3.2, na forma unidimensional (direção x), que por sua vez origina as equações [22] e [24] apresentadas nas seções 3.8.1 e 3.8.2. Uma análise mais detalhada dessas equações, principalmente da equação [8], pode ser útil em trabalhos futuros realizados com o objetivo de aprimorar o modelo desenvolvido nessa tese.

4.1.1.1. Dedução da equação de advecção-difusão unidimensional

Tomando-se como referência o reator tubular apresentado na Figura 1 da seção 3.2, pode-se realizar o balanço de massa em um volume de controle (VC) definido entre o intervalo x e $x + \Delta x$, como mostrado na Figura 12.

Figura 12. Reator tubular com detalhes das seções de entrada e saída do volume de controle considerado no balanço de massa.

Para um traçador injetado no reator o balanço de massa, de forma descritiva, tem a seguinte forma

$$\begin{aligned}
 \text{Taxa de} & & \text{Taxa de entrada} & & \text{Taxa de saída de} \\
 \text{acúmulo de} & = & \text{de escoamento} & - & \text{escoamento com} \\
 \text{traçador} & & \text{com traçador} & & \text{traçador} \\
 & & & + & \text{Taxa de produção} & - & \text{Taxa de degradação} \\
 & & & & \text{de traçador} & & \text{de traçador} \quad [32]
 \end{aligned}$$

Na forma simbólica, considerando as hipóteses de existência de dispersão axial, sem dispersão radial, e com vazão constante ao longo do tempo o balanço de massa na direção x resulta

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta C}{\Delta t} A_c \Delta x = & \underbrace{\left(\underbrace{V A_c C}_{1} - \underbrace{A_c D_e \frac{\Delta C}{\Delta x}}_{2} \right) \Big|_x}_{5} - \underbrace{\left(\underbrace{V A_c C}_{3} - \underbrace{A_c D_e \frac{\Delta C}{\Delta x}}_{4} \right) \Big|_{x+\Delta x}}_{5} + \underbrace{r_p A_c \Delta x}_{6} - \underbrace{r_c A_c \Delta x}_{7} \quad [33]
 \end{aligned}$$

Em que

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \text{mudança de concentração do traçador ao longo do tempo } [\text{M.L}^{-3}.\text{T}^{-1}];$$

A_c = área da seção transversal na direção x [L^2];

Δx = distância de discretização na direção x [L];

V = velocidade média na direção x [$L.T^{-1}$];

C = concentração do traçador [$M.L^{-3}$];

D_e = coeficiente de difusão turbulenta na direção x [$L^2.T^{-1}$];

r_p = coeficiente de produção [$M.L^{-3}.T^{-1}$];

r_c = coeficiente de consumo [$M.L^{-3}.T^{-1}$];

1 = fluxo de massa de traçador que entra na seção x do volume de controle por advecção [$M.T^{-1}$];

2 = fluxo de massa de traçador que entra na seção x do volume de controle por difusão [$M.T^{-1}$];

3 = fluxo de massa de traçador que sai da seção $x + \Delta x$ do volume de controle por advecção [$M.T^{-1}$];

4 = fluxo de massa de traçador que sai da seção $x + \Delta x$ do volume de controle por difusão [$M.T^{-1}$];

5 = transporte de traçador no volume de controle por dispersão [$M.T^{-1}$].

6 = taxa de produção no volume de controle [$M.T^{-1}$];

7 = taxa de consumo no volume de controle [$M.T^{-1}$].

A equação [33] é equivalente a

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} \Delta x = \left(VC - D_e \frac{\Delta C}{\Delta x} \right) \Big|_x - \left(VC - D_e \frac{\Delta C}{\Delta x} \right) \Big|_{x+\Delta x} + r_p \Delta x - r_c \Delta x \quad [34]$$

Desenvolvendo fica

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\left(VC - D_e \frac{\Delta C}{\Delta x} \right) \Big|_x}{\Delta x} - \frac{\left(VC - D_e \frac{\Delta C}{\Delta x} \right) \Big|_{x+\Delta x}}{\Delta x} + r_p - r_c \quad [35]$$

Tomando-se o limite na equação [35], em que $\Delta x \rightarrow 0$, obtêm-se a seguinte expressão

$$\frac{\partial C}{\partial t} = V \frac{\partial C}{\partial x} - D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + r_p - r_c \quad [36]$$

Ao utilizar traçadores inertes em que não há produção ou degradação dos mesmos, a equação [36] passa a ter a seguinte forma

$$\frac{\partial C}{\partial t} = V \frac{\partial C}{\partial x} - D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [37]$$

A partir de condições iniciais e de contorno que consideram injeção instantânea de traçador em $x = 0$, a solução da equação [37] dá origem as equações [22] e [24] apresentadas nas seções 3.8.1 (*Modelo de escoamento pistonado com dispersão de pequena intensidade*) e 3.8.2 (*Modelo de escoamento pistonado com dispersão de grande intensidade*).

As equações [22] e [24] são bastante utilizadas em estudos de avaliação hidrodinâmica de reatores (Hanisch & Pires, 1996; Nardi, Zaiat & Foresti, 1999; Carvalho et al 2008; Bodin et al, 2012), entretanto como são provenientes de hipóteses simplificadoras adotadas a partir da equação [37] (como, por exemplo, a consideração de ausência de termos viscosos), possuem aplicação limitada a escoamentos com condições muito específicas.

A equação [37] pode ser aplicada para inúmeras situações quando resolvida com o uso de métodos numéricos, e pode ser útil no aprimoramento do novo modelo apresentado nesta tese. Para ser utilizada em situações de escoamentos em regime não-permanente a velocidade média do escoamento na direção x deverá ser apresentada em função do tempo ($V_{(t)}$).

4.1.1.2. O modelo de reatores de mistura completa em série (N-CSTR) em regime permanente

Para as avaliações hidrodinâmicas em regime permanente realizadas nesse estudo foi considerado, como hipótese simplificadora, a adoção do modelo de reatores de mistura completa em série (N-CSTR) como padrão de comportamento dos escoamentos.

Na Figura 13 há um desenho esquemático que representa o modelo N-CSTR para reatores tubulares.

Figura 13. Desenho esquemático do modelo N-CSTR para reatores tubulares.

Seja em regime permanente ou não-permanente a principal característica que deve ser atendida em um reator de mistura completa é a homogeneidade de qualquer constituinte em qualquer ponto no interior do reator. Essa condição pode ser representada pela seguinte equação

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad [38]$$

Considerando um escoamento em regime permanente para um fluido que entra e sai do primeiro reator (N_1) (Figura 13), ao injetar um pulso de traçador a concentração (C) em N_1 será C_1 . Em qualquer instante após o momento em que C_1 atinge o valor máximo, o balanço de massa no reator pode ser realizado por meio da seguinte relação

$$\begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo de} \\ \text{traçador} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Taxa de entrada} \\ \text{de escoamento} \\ \text{com traçador} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Taxa de saída de} \\ \text{escoamento com} \\ \text{traçador} \end{array} \pm \begin{array}{l} \text{Reações de} \\ \text{produção e/ou} \\ \text{consumo} \end{array} \quad [39]$$

Na forma simbólica, para esse caso, a equação [39] toma a seguinte forma

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{reator\ 1} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_e - \left(\frac{dm}{dt}\right)_s \pm \left(\frac{dm}{dt}\right)_{reações} \quad [40]$$

Em que e reapresenta a entrada do reator e s representa a saída do reator.

Considerando-se que a partir deste instante no primeiro reator não há massa entrando, $\left(\frac{dm}{dt}\right)_e = 0$, mas apenas saindo; e que o traçador é conservativo,

$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{reações} = 0$, a equação [40] se reduz a

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{reator\ 1} = 0 - \left(\frac{dm}{dt}\right)_s \quad [41]$$

Sendo a massa de um elemento determinada pelo produto entre o volume ($\forall$) e a concentração (C) do mesmo no meio; e o fluxo mássico o produto entre a vazão (Q) e a concentração (C), a equação [41] têm a seguinte forma

$$\left(\frac{d(\forall C)}{dt}\right)_{reator\ 1} = -Q_s \cdot C_s \quad [42]$$

Desenvolvendo fica

$$C \cdot \left(\frac{d\forall}{dt}\right)_{reator\ 1} + \forall \cdot \left(\frac{dC}{dt}\right)_{reator\ 1} = -Q_s \cdot C_s \quad [43]$$

Considerando o volume do reator ($\forall$) constante, $\left(\frac{d\forall}{dt}\right)_{reator\ 1} = 0$, tem-se

$$\forall \cdot \left(\frac{dC}{dt}\right)_{reator\ 1} = -Q_s \cdot C_s \quad [44]$$

Em que

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{reator\ 1} = \frac{dC_1}{dt} = -\frac{Q}{\forall} C_s = -\frac{C_1}{\theta} \quad [45]$$

θ é o tempo de detenção hidráulica teórico do reator.

Para a obtenção da curva de distribuição de idade de saída do traçador (ou tempo de residência), curva E [T^{-1}], do inglês *Exit* (Levenspiel, 1999), pode-se usar a seguinte relação

$$E_1 = \frac{C_{pulso}}{MQ^{-1}} \quad [46]$$

Em que

C_{pulso} = concentração de traçador no reator após sua injeção na forma de pulso [M.L⁻³];

M = massa injetada de traçador [M].

A curva E pode ser adimensionalizada para o primeiro reator da seguinte maneira

$$E_{\theta_1} = \bar{t}_1 E_1 = e^{-\frac{t}{\bar{t}_1}} \quad [47]$$

Em que

E_{θ_1} = curva E para o reator 1 adimensionalizada [-].

Para o segundo reator, o balanço de massa resulta

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{reator } 2} = \frac{dC_2}{dt} = \frac{C_1}{\theta} - \frac{C_2}{\theta} \quad [48]$$

A curva E adimensionalizada para o reator 2 pode ser obtida a partir da seguinte relação

$$E_{\theta_2} = \bar{t}_2 E_2 = \frac{t}{\bar{t}_2} e^{-\frac{t}{\bar{t}_2}} \quad [49]$$

A integração para os demais reatores se torna mais complicada, sendo mais simples resolvê-las por meio das transformadas de Laplace (Levenspiel, 1999). De acordo com Levenspiel (1999), as funções de distribuição adimensionais de idade de saída (DTR) do traçador, considerando o modelo de escoamento de reatores de mistura completa em série (N-CSTR), foram deduzidas primeiramente por MacMullin & Weber (1935) e são representadas pela equação [26] da seção 3.8.3 (*Modelo de reatores em série com mistura completa*), para escoamentos em regime hidráulico permanente:

$$E_{\theta} = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \quad [26]$$

4.1.2 Modelo matemático para escoamentos em regime não-permanente

O modelo matemático para avaliações hidrodinâmicas em escoamentos em regime não-permanente também foi desenvolvido adotando-se como hipótese simplificadora o uso do modelo de reatores de mistura completa em série (N-CSTR).

Nesse modelo as simulações para o transporte de massa são realizadas considerando as premissas de existência de dispersão axial, sem dispersão radial, ausência de efeitos viscosos do fluido e vazão variável ao longo do tempo de forma senoidal cíclica. A vazão (Q) de uma seção transversal pode ser definida como sendo

$$Q = VA_c \quad [50]$$

Em que V é a velocidade média da seção [$L.T^{-1}$] e A_c a área da seção transversal do reator [L^2]. A velocidade do escoamento na direção x variando de forma senoidal cíclica ao longo do tempo (t) pode ser representada pela seguinte equação

$$V_{(t)} = \bar{V} + V_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t\right) \quad [51]$$

Em que

$V_{(t)}$ = velocidade do escoamento para um tempo qualquer [$M.T^{-1}$];

$\bar{V}$ = velocidade média do escoamento [$M.T^{-1}$];

V_a = amplitude da velocidade [$M.T^{-1}$];

T_p = período da oscilação [T].

O atendimento da condição de variação de vazão na forma senoidal cíclica foi realizado considerando a área da seção transversal do reator uniforme, de modo que a forma da equação [51] pode ser aplicada à vazão em regime não-permanente, e sendo representada da seguinte maneira

$$Q_{(t)} = \bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t\right) \quad [52]$$

Em que

$Q_{(t)}$ = vazão do escoamento para um tempo qualquer $[M.T^{-1}]$;

$\bar{Q}$ = vazão média do escoamento $[M.T^{-1}]$;

Q_a = amplitude da vazão $[M.T^{-1}]$;

T_p = período da oscilação $[T]$.

A amplitude da vazão (Q_a) foi realizada em duas condições diferentes: i) 80% de variação de vazão com relação à vazão média ($Q_a = 0.8$) e ii) 40% de variação de vazão com relação à vazão média ($Q_a = 0.4$).

Como exemplo, na Figura 14 está apresentado um comportamento padrão da variação cíclica de vazão ao longo do tempo, considerando $\bar{Q} = 1 L.min^{-1}$ e $T_p = 12h$.

Figura 14. Comportamento padrão da variação cíclica de vazão ao longo do tempo.

4.1.2.1. O modelo de reatores de mistura completa em série (N-CSTR) em regime não-permanente

Considerando um escoamento em regime não-permanente (com a velocidade do escoamento na direção x variando de forma senoidal cíclica ao longo do tempo (t) e a área da seção transversal (A_c) do reator uniforme) para um fluido que entra e sai do

primeiro reator (N_1) (Figura 13), ao injetar um pulso de traçador a concentração (C) em N_1 será C_1 . Em qualquer instante após o momento em que C_1 atinge o valor máximo, o balanço de massa no reator resulta na seguinte relação

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{reator } 1} = \frac{dC_1}{dt} = -\frac{Q(t)}{V} C_1 \quad [53]$$

Para o segundo reator, o balanço de massa resulta

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{reator } 2} = \frac{dC_2}{dt} = \frac{Q(t)}{V} C_1 - \frac{Q(t)}{V} C_2 \quad [54]$$

A equação geral do balanço de massa para cada um dos n reatores seguintes será

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{reator } n} = \frac{dC_n}{dt} = \frac{Q(t)}{V} C_{n-1} - \frac{Q(t)}{V} C_n \quad [55]$$

Para a solução do problema as equações [53, 54 e 55] devem ser resolvidas em conjunto, formando um sistema de equações diferenciais na forma

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{reator } 1} = f_1(C_1, C_2, \dots, C_n) \quad [56a]$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{reator } 2} = f_2(C_1, C_2, \dots, C_n) \quad [56b]$$

$$\text{-----}$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{reator } n} = f_n(C_1, C_2, \dots, C_n) \quad [56c]$$

A solução deste sistema de equações requer que as condições iniciais de concentração (C_1) sejam conhecidas.

Neste trabalho as simulações com o novo modelo foram sempre realizadas a partir do momento em que C_1 atinge o valor máximo após o evento de injeção de traçador na forma de pulso. Esse valor foi denominado de valor inicial (VI) e sua obtenção está descrita na etapa de calibração (*seção 4.1.4. Calibração e Validação*). Os valores iniciais de concentração para os demais reatores foram definidos como sendo igual a 0mg/L.

A solução do sistema de equações composto pelas equações [56a, b e c] pode ser obtida por métodos de integração numérica. A escolha do método a ser utilizado é resultado da ponderação entre o esforço computacional e o erro relativo percentual da solução (como apresentado na Figura 15). O software Vensim 6.3 oferece duas técnicas de integração numérica: o método de Euler e o método de Runge-Kutta de 4ª ordem (RK4).

O método de Euler é também conhecido como método de Runge-Kutta de 1ª ordem (RK1). Na Figura 15 está apresentada uma comparação entre o erro relativo percentual e o esforço computacional quando aplicados os métodos RK de 1ª (método de Euler) a 5ª ordem (método de Butcher).

Figura 15. Comparação do erro relativo percentual versus o esforço computacional para os métodos RK de primeira a quinta ordem.
Fonte: Chapra & Canale (2008).

Como o método de Runge-Kutta de 4ª ordem apresenta um erro relativo percentual significativamente menor do que o apresentado pelo método de Runge-Kutta

de 1ª ordem, o primeiro foi aplicado para a solução das equações diferenciais utilizadas nesse trabalho.

De acordo com Chapra & Canale (2008), os métodos de Runge-Kutta alcançam a acurácia de uma abordagem por série de Taylor sem exigir cálculos de derivadas de ordem superior. Todas as variações dos métodos RK podem ser postas na forma geral da equação [57].

$$y_{i+1} = y_i + \phi(x_i, y_i, h)h \quad [57]$$

Em que $\phi(x_i, y_i, h)$ é chamada função incremento, a qual pode ser interpretada como representativa da inclinação de um intervalo.

Na equação [58] está apresentada a forma genérica do RK4.

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)h \quad [58]$$

Em que

h é o tamanho do passo da discretização que pode ser com relação ao tempo ou ao espaço. Neste trabalho a discretização utilizada foi com relação ao tempo.

$$k_1 = f(x_i, y_i)$$

$$k_2 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1h\right)$$

$$k_3 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2h\right)$$

$$k_4 = f(x_i + h, y_i + k_3h)$$

Observe-se que os k 's são relações de recorrência, isto é, k_1 aparece na equação para k_2 , que por sua vez aparece na equação para k_3 , e assim por diante. Como cada k é um cálculo da função, essa recorrência torna os métodos RK eficientes para cálculos computacionais (Chapra & Canale, 2008).

Na Figura 16 está apresentada a equação [58] na forma gráfica com as estimativas de inclinação para k_1, k_2, k_3 e k_4 .

Figura 16. Descrição gráfica das estimativas de inclinação no método RK4.

Fonte: Chapra & Canale (2008).

A implementação deste método para o modelo de reatores de mistura completa em série (N-CSTR) em regime não-permanente estudado nesta tese é realizada da seguinte maneira:

De forma qualitativa os métodos de Runge-Kutta podem ser descritos como segue

$$\text{Valor futuro} = \text{Valor presente} + [\text{Inclinação do intervalo}] \cdot [\text{Passo no tempo}]$$

De forma simbólica tem-se

$$C_{i+1} = C_i + \phi \cdot h$$

Para o método de Runge-Kutta de quarta ordem tem-se que

$$\phi = (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

De modo que

$$k_1 = f(t_i, C_i)$$

$$k_2 = f\left(t_i + \frac{1}{2}h, C_i + \frac{1}{2}k_1h\right)$$

$$k_3 = f\left(t_i + \frac{1}{2}h, C_i + \frac{1}{2}k_2h\right)$$

$$k_4 = f(t_i + h, C_i + k_3h)$$

Considerando-se que o *tempo presente* ou *inicial* = t_i e que o *tempo futuro* = t_{i+1} ;

E ainda, que a *concentração presente* ou *inicial* = C_i e a *concentração futura* = C_{i+1} ;

A condição inicial, em (t_i), a ser atendida é

$$\begin{cases} t_i = 0; C_{i \text{ reator } 1} = VI \text{ (valor inicial)}^3 \\ t_i = 0; C_{i \text{ reator } 2} = 0 \\ t_i = 0; C_{i \text{ reator } n} = 0 \end{cases}$$

Para o próximo instante de tempo, em (t_{i+1}), a condição que deve ser atendida é

$$\begin{cases} t_{i+1} = t_i + h; C_{i+1 \text{ reator } 1} = C_{i \text{ reator } 1} + \phi \cdot h \\ t_{i+1} = t_i + h; C_{i+1 \text{ reator } 2} = C_{i \text{ reator } 2} + \phi \cdot h \\ t_{i+1} = t_i + h; C_{i+1 \text{ reator } n} = C_{i \text{ reator } n} + \phi \cdot h \end{cases}$$

Adotando-se que na relação k_{jm} o subíndice j se refere ao número da inclinação do intervalo, e o subíndice m se refere ao número do reator; tem-se que para o instante de tempo t_{i+1} a função incremento (ϕ) será definida pelas seguintes relações

No reator 1

$$\begin{aligned} k_{11} &= \left[-\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1}\right)}{V} \cdot C_{i+1 \text{ reator } 1} \right] \\ k_{21} &= \left[-\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + \frac{1}{2}h\right)}{V} \cdot C_{i+1 \text{ reator } 1} + \frac{1}{2}k_{11}h \right] \\ k_{31} &= \left[-\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + \frac{1}{2}h\right)}{V} \cdot C_{i+1 \text{ reator } 1} + \frac{1}{2}k_{21}h \right] \end{aligned}$$

³ O modo de obtenção do valor inicial para o reator 1 está descrito na seção 4.1.4 (*Calibração e Validação*)

$$k_{41} = \left[-\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + h\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ 1}} + k_{31} h \right]$$

No reator 2

$$k_{12} = \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1}\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ 1}} \right] - \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1}\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ 2}} \right]$$

$$k_{22} = \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + \frac{1}{2}h\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ 1}} + \frac{1}{2}k_{12}h \right] - \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + \frac{1}{2}h\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ 2}} + \frac{1}{2}k_{12}h \right]$$

$$k_{32} = \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + \frac{1}{2}h\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ 1}} + \frac{1}{2}k_{22}h \right] - \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + \frac{1}{2}h\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ 2}} + \frac{1}{2}k_{22}h \right]$$

$$k_{42} = \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + h\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ 1}} + k_{32}h \right] - \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + h\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ 2}} + k_{32}h \right]$$

No reator n

$$k_{1n} = \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1}\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ n-1}} \right] - \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1}\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ n}} \right]$$

$$k_{2n} = \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + \frac{1}{2}h\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ n-1}} + \frac{1}{2}k_{12}h \right] - \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + \frac{1}{2}h\right)}{\forall} \cdot C_{i+1_{reator\ n}} + \frac{1}{2}k_{12}h \right]$$

$$\begin{aligned}
k_{3n} &= \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + \frac{1}{2}h\right)}{V} \cdot C_{i+1reator\ n-1} + \frac{1}{2}k_{22}h \right] \\
&\quad - \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + \frac{1}{2}h\right)}{V} \cdot C_{i+1reator\ n} + \frac{1}{2}k_{22}h \right] \\
k_{4n} &= \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + h\right)}{V} \cdot C_{i+1reator\ n-1} + k_{32}h \right] \\
&\quad - \left[\frac{\bar{Q} + Q_a \sin\left(\frac{2\pi}{T_p} t_{i+1} + h\right)}{V} \cdot C_{i+1reator\ n} + k_{32}h \right]
\end{aligned}$$

Para os próximos instantes de tempo os cálculos são similares e obtêm-se os valores adicionais.

4.1.3. O software Vensim

O software Vensim 6.3 pode ser adquirido no endereço eletrônico⁴ de seu desenvolvedor, Ventana Systems. A versão utilizada nessa tese foi a 6.3, gratuita para uso pessoal, acadêmico ou para fins de pesquisa pública. As vantagens do uso desse software é que além de ser gratuito, é livre, possui uma interface amigável com o usuário e as equações diferenciais não estão prontamente disponíveis em seu banco de dados, o que estimula o usuário no desenvolvimento de novas equações. Além disso, por exigir a implementação das equações ou sistema de equações não é caracterizado como um software do tipo "caixa-preta".

Esse software funciona a partir dos princípios da Dinâmica de Sistemas, uma técnica criada em 1961 pelo Professor Jay W. Forrester do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (Corbett, 2007). Os modelos nessa área do conhecimento são construídos baseados no conceito das relações de causa e efeito.

⁴<http://www.vensim.com>

O Vensim 6.3 fornece um modo simples de construir modelos, a partir de diagramas de estoques e taxas. O modo de funcionamento e construção dos modelos se baseia essencialmente nos princípios de conservação de massa, calor e quantidade de movimento do ponto de vista macroscópico ou de volumes de controle.

Na Figura 17 há uma representação esquemática de um diagrama de estoque e taxas de entrada e saída de massa de um traçador do tipo cloreto de sódio (NaCl). Os estoques são representados por retângulos, as taxas de entrada e saída são representadas por setas grandes ($\Rightarrow$) que indicam o sentido do escoamento e as válvulas ($\otimes$) controlam as taxas de entrada e de saída.

Figura 17. Representação esquemática de um diagrama de estoque e taxas de entrada e saída para o traçador NaCl.

Os estoques são também chamados de integrais, variáveis de estado e pulmões. Já as taxas são as derivadas (Gonçalves & Giorgetti, 2013).

Foram criadas duas plataformas no software Vensim com a disposição dos reatores de mistura completa em série, sendo que cada reator é representado por um retângulo. A primeira plataforma, denominada de Plataforma 1, foi criada para as simulações em regime permanente de vazão e a segunda Plataforma, plataforma 2, foi criada para as simulações em regime não-permanente. Nessas plataformas cada reator é representado por um retângulo. A imagem da interface com o usuário das Plataformas 1 e 2 estão apresentadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Plataforma 1

Figura 18. Interface com o usuário da Plataforma 1: regime permanente de vazão.

Plataforma 2

Figura 19. Interface com o usuário da Plataforma 2: regime não-permanente de vazão.

Nas imagens acima, as setas em azul ( ) indicam uma relação de dependência entre as variáveis. O “N” se refere a um *reator n* qualquer e está apresentado nas Figuras 18 e 19 apenas como exemplificação, pois no programa é preciso criar todos os reatores de mistura completa em série (retângulos) para efetivamente simular o escoamento.

Q_i nas Plataformas 1 e 2 se refere a vazão inicial do escoamento, e Q_{entrada} na Plataforma 2 é quem governa as oscilações senoidais cíclicas do regime não-permanente de vazão. Nota-se que Q_{entrada} possui uma relação de dependência com a Função seno, de modo que o x da Função seno corresponde a relação $\left(\frac{2\pi}{T_p} t\right)$ da equação [52].

4.1.4. Calibração e validação

A calibração e validação são etapas necessárias para qualquer modelo matemático que está sendo desenvolvido e devem ser realizadas, de forma criteriosa, antes de o modelo ser utilizado em processos de tomadas de decisão. Além disso, qualquer usuário deve ter conhecimento dos critérios adotados nessas duas etapas, pois eles definem as potencialidades e limitações do modelo.

Neste trabalho essas duas etapas foram realizadas levando-se em consideração alguns critérios básicos referidos por alguns autores (Oberkampf et al, 2003; Babuska & Oden, 2004; Chapra, 1997; Sornette et al, 2007; Henninger et al, 2010). Como a modelagem matemática de um problema físico muitas vezes requer um rigor técnico e científico de difícil alcance ressalta-se aqui que o modelo desenvolvido não é definitivo e está passível de aperfeiçoamento. O processo de aperfeiçoamento de um modelo deve ocorrer de forma contínua ao longo do tempo e em conjunto com usuários e pesquisadores que o utilizam.

Os usuários devem se atentar ao fato de que os modelos matemáticos são representações numéricas simplificadas do mundo real e, por isso, sempre devem ser utilizados com criticidade.

4.1.4.1. Calibração

O processo de calibração se refere ao ajuste do modelo a um conjunto de dados experimentais. Isso consiste em variar parâmetros do modelo para obter uma ótima concordância entre o modelo e os dados (Chapra, 1997).

Nesse trabalho essa etapa foi realizada considerando os experimentos com escoamentos em regime permanente de vazão.

Inicialmente, a partir das características dos experimentos, foram definidas quais eram as variáveis conhecidas e quais as variáveis não conhecidas do modelo, ou seja,

que possuíam elevada incerteza. Em seguida, o ajuste do modelo aos dados experimentais foi realizado ao encontrar o valor mais adequado para as variáveis não conhecidas. Esse ajuste foi realizado com o uso do método dos mínimos quadrados (MMQ), por meio da ferramenta Solver do Excel.

As variáveis conhecidas nessa etapa eram: geometria do reator, vazão de escoamento, tempo teórico de detenção hidráulica, temperatura dos escoamentos e a massa de traçador injetada.

As variáveis não conhecidas eram duas: 1) o número total de reatores de mistura completa em série ($N - CSTR$) equivalente ao experimento realizado e 2) o valor inicial (VI) da concentração de traçador no primeiro reator ($1^o - CSTR$), o qual era utilizado como condição inicial das simulações no software Vensim na etapa de validação do modelo (próxima etapa).

Para determinação do número de reatores de mistura completa em série ($N - CSTR$) e do o valor inicial (VI)⁵ da concentração de traçador no reator 1, podem ser executados os passos seguintes:

i) Realização dos experimentos: foram realizados experimentos com condições de escoamento em regime permanente. As características de cada experimento estão apresentadas na Tabela 3 (*Codificação dos experimentos realizados nos reatores 1, 2 e 3, com o traçador NaCl, para a calibração e validação do modelo*) da seção 4.2.2 (*Planejamento experimental para a calibração e validação*).

ii) Determinação do número de reator de mistura completa em série ($N - CSTR$): ao invés de utilizar a equação [27] da seção 3.8.3, como sugerido por Levenspiel (1999), foi utilizada a equação [26] (função E_θ) considerando N como um

⁵ A determinação do valor inicial (VI) pode ser realizada de duas maneiras: 1) seguindo os passos iii e iv, ou 2) seguindo o passo v. Pode-se considerar que a primeira maneira (passos iii e iv) é de natureza empírica e a segunda (passo v) é teórica. O resultado encontrado em uma das maneiras pode ser útil para confirmar o resultado da outra, pois os mesmos devem ser iguais ou próximos.

valor incerto e que, por sua vez, era determinado por meio de ajuste aos dados experimentais, com o uso do método dos mínimos quadrados (MMQ).

iii) Determinação da concentração máxima do pulso de traçador ($C_{pulso_{m\acute{a}x}}$): por meio da curva do modelo obtida no passo anterior (E_θ), poderia ser obtida a concentração máxima do pulso de traçador ($C_{pulso_{m\acute{a}x}}$) [M.L⁻³] na saída do reator N , como apresentado na Figura 20.

A concentração máxima do pulso de traçador ($C_{pulso_{m\acute{a}x}}$) foi obtida por meio da curva de distribuição de idade de saída do traçador, curva E , equação [46], que para a obtenção dos valores máximos a equação [46], rearranjando, fica

$$C_{pulso_{m\acute{a}x}} = E_{m\acute{a}x} \cdot \left(\frac{M}{Q}\right) \quad [59]$$

Figura 20. Forma de obtenção da concentração máxima do pulso de traçador ($C_{pulso_{m\acute{a}x}}$) no reator N .

Utilizando a função MÁXIMO do Excel na curva E_θ , equação [26], foram encontrados os valores $E_{\theta m\acute{a}x}$ e, posteriormente, por meio da relação $E = E_\theta \cdot \bar{t}^{-1}$, foram encontrados os valores de $E_{m\acute{a}x}$.

Os passos ii e iii foram realizados em planilha eletrônica (Excel). O próximo passo, (passo iv - *Realização de simulações e determinação do valor inicial (VI) de concentração de traçador no primeiro reator*), foi realizado no software Vensim. Como os experimentos foram realizados em duplicata, os valores de concentração máxima do

pulso de traçador ($C_{pulso_{m\acute{a}x}}$) utilizados no passo iv foram os valores médios obtidos com as duplicatas.

iv) Realização de simulações e determinação do valor inicial (VI) de concentração de traçador no primeiro reator: no software Vensim foi construída a Plataforma 1 (Figura 18) que possui um modelo genérico, e de uso comum para todos os experimentos, com a possibilidade de variação de parâmetros de interesse como a vazão média do escoamento, o tempo de detenção hidráulica teórico, a massa de traçador injetada e o valor inicial (VI) de concentração de traçador no primeiro reator. Foram realizadas diversas simulações considerando valores iniciais (VI) aleatórios de concentração de traçador no reator 1 até encontrar, no reator N (obtido no passo ii), a concentração máxima de pulso ($C_{pulso_{m\acute{a}x}}$) de traçador que foi encontrada no passo iii.

v) Determinação do valor inicial (VI) de concentração de traçador no primeiro reator: a determinação do valor inicial de concentração de traçador de maneira teórica pode ser obtida através de apenas 3 parâmetros, sendo eles 1) o volume útil do reator, 2) o número de reatores de mistura completa em série obtido no passo ii e 3) a massa de traçador que foi injetada no ensaio de estímulo-resposta tipo pulso. Tendo-se o valor de $N - CSTR$ obtido, o mesmo pode dividir o volume útil do reator para encontrar o volume do primeiro reator de mistura completa ($1^o - CSTR$). Posteriormente, dividindo-se a massa de traçador injetada pelo volume do primeiro reator de mistura completa ($1^o - CSTR$), encontra-se o valor inicial (VI) teórico de concentração de traçador no primeiro reator.

O uso dos passos iii e iv, e do passo v, tem como resultado a obtenção do valor inicial (VI) da concentração de traçador no reator 1 que serve como ponto de partida para as simulações realizadas no passo ii' da etapa de validação do modelo. A forma de

determinação do VI neste trabalho foi realizada por meio dos passos iii e iv e, posteriormente, os valores foram confirmados com o uso do passo v.

Ressalta-se que os passos i, ii, iii, iv e v foram realizados em regime permanente de vazão.

4.1.4.2. Validação

Existem diversas definições na literatura científica a respeito do conceito de validação (Oreskes et al, 1994; Chapra, 1997; Oberkampf et al, 2003; Babuska & Oden, 2004; Sornette et al, 2007; Henninger et al, 2010). Dessas, os primeiros autores (Oreskes et al, 1994) apresentam definições diferentes dos demais, pois têm como foco a validação de modelos que representam a dinâmica de ambientes naturais como, por exemplo, os escoamentos subterrâneos e os fluxos do ciclo hidrológico. No entanto, por definição do próprio autor esses ambientes são considerados "abertos", podendo ter inúmeros interferentes de difícil previsão ao longo do tempo e do espaço os quais impossibilitam a atribuição de "validado" na qualidade de qualquer modelo matemático desse tipo.

O demais autores (Oberkampf et al, 2003; Babuska & Oden, 2004; Sornette et al, 2007; Henninger et al, 2010) fazem outras suposições e consideram que do ponto de vista da engenharia é possível validar um modelo se os mesmos forem submetidos a adequados testes de hipóteses.

Nessa tese a etapa de validação teve como referência o ponto de vista dos últimos autores, em que um modelo é considerado validado se as simulações preveem adequadamente os resultados reais. Como o termo "adequadamente" possui uma conotação ampla e relativa foi utilizado para confirmação da validação o teste de hipóteses de determinação do coeficiente estatístico de determinação (r^2) para todas as

simulações. Para os referidos autores quanto maior for a diversidade e o conjunto de dados em que ocorre o ajuste, mais o modelo será considerado robusto.

A obtenção da denominação de robustez para um modelo pode ser um processo lento e exige a avaliação do mesmo por diversos usuários, por isso, os experimentos realizados nesta tese tiveram o intuito apenas de validar o modelo desenvolvido e não de defini-lo como robusto.

Desta maneira, como parte da etapa de validação do novo modelo foram realizados experimentos, destinados à confirmação das previsões, com condições de regime hidráulico distinto dos realizados na etapa de calibração, ou seja, em regime não-permanente de vazão.

A realização da etapa de validação consistiu basicamente em três passos:

i') Realização dos experimentos: foram realizados experimentos com condições de escoamento em regime não-permanente, variando-se a vazão na forma senoidal cíclica. As características de cada experimento realizados nas duas etapas (calibração e validação) estão apresentadas na Tabela 3 (*Codificação dos experimentos realizados nos reatores 1, 2 e 3, com o traçador NaCl, para a calibração e validação do modelo*) da seção 4.2.2 (*Planejamento experimental para a calibração e validação*).

ii') Realização de simulações e escolha do reator a ser submetido à validação: foram simulados na Plataforma 2 do software Vensim (Figura 19) experimentos virtuais com as condições experimentais definidas no passo i'. Nesse passo não foram utilizados mecanismos de ajuste do modelo aos dados experimentais como, por exemplo, o método dos mínimos quadrados (MMQ) utilizado na etapa de calibração. Considerando a sequência de reatores presentes na Plataforma 2, o reator de mistura completa em série escolhido para ser submetido à validação no próximo passo (passo iii' – *Validação do modelo*) foi aquele em que foi encontrado o melhor valor para o coeficiente de

determinação (r^2), considerando-se as duplicatas realizadas no passo ii da etapa de calibração (*Determinação do número de reator de mistura completa em série (N – CSTR)*). Portanto, está sendo considerada a hipótese de que a mistura do escoamento ou o número de reatores de mistura completa em série não se alteram quando o reator funciona com a vazão em regime não-permanente. Essa hipótese foi adotada levando-se em consideração os resultados obtidos por Furman et al (2005), em que observa-se uma interferência insignificante na mistura do escoamento quando altera-se o regime de vazão de permanente para não-permanente, com oscilação senoidal cíclica.

iii') Validação do modelo: para verificar se o modelo está validado foi obtido o coeficiente estatístico de determinação (r^2) a partir da relação entre as simulações realizadas no passo ii' e os experimentos realizados no passo i'. Uma síntese com o coeficiente de determinação (r^2) obtidos para todos os experimentos realizados na etapa de calibração (regime permanente) e validação (regime não-permanente) do modelo estão apresentados na Tabela 9 (*N-CSTR e r^2 obtidos para os experimentos realizados nas etapas de calibração (reg. permanente) e validação (reg. não-permanente)*) da seção *Resultados e Discussão*.

4.1.5. Determinação da eficiência hidráulica dos reatores

Os escoamentos em reatores não se comportam como ideais devido a inúmeros fatores: efeitos viscosos do fluido, formação de caminhos preferenciais, zonas mortas, deficiências na distribuição de entrada do afluente e geometria do reator, além de efeitos turbulentos que são ocasionados de forma indevida e alteram a eficiência das unidades.

Desta forma, a caracterização dos aspectos hidrodinâmicos é importante para verificar se o comportamento do escoamento no reator está atendendo aos padrões

necessários para atingir um desempenho satisfatório dos processos e operações unitárias daquela etapa de tratamento.

Nesta tese a eficiência hidráulica dos reatores será definida considerando a determinação dos percentuais de escoamento do tipo pistão, mistura completa e zonas mortas dos reatores. Essa caracterização pode auxiliar na interpretação dos resultados obtidos nas etapas de calibração e validação e também contribuir com a otimização do modelo. Como atendimento aos requisitos da metodologia utilizada a determinação da eficiência hidráulica dos reatores foi realizada apenas para os experimentos em regime permanente de vazão.

Foi utilizada a metodologia desenvolvida por Wolf & Resnick (1963); Rebhun & Argaman, (1963); e Rebhun & Argaman (1965). A determinação da fração ou percentual de escoamento do tipo pistão (p), mistura completa ($1 - p$) e zonas mortas (m) foi realizada a partir dos dados de concentração do traçador que entra na unidade, para alguns experimentos, após a injeção na forma de pulso. Foi realizada uma análise gráfica dos resultados obtidos, como mostrado na Figura 21, seguida do tratamento de uma equação logarítmica (equação [64]).

De acordo com essa metodologia, o primeiro gráfico que deve ser obtido é o da concentração de traçador [$M.L^{-3}$] em função do tempo adimensional, denominado de curva C. Posteriormente, deve ser obtida a curva F (função $F(t)$) que, de acordo com Rebhun & Argaman (1965), fornece a fração de fluido que possui o tempo de detenção menor do que (t). Como exemplo, vamos considerar a seguinte equação que descreve uma unidade em que ocorre somente mistura completa em regime permanente

$$\frac{c}{c_0} = e^{-\frac{t}{\bar{t}}} \quad [60]$$

A função $F(t)$ para a condição representada pela equação [60] pode ser obtida integrando-a para o intervalo de 0 a 1 dividido pelo intervalo de 0 a ∞ (Wolf & Resnick, 1963; Rebhun & Argaman, 1963)

$$F(t) = \frac{\int_0^t e^{-\frac{t}{\bar{t}}} dt}{\int_0^\infty e^{-\frac{t}{\bar{t}}} dt} = 1 - e^{-\frac{t}{\bar{t}}} \quad [61]$$

Em escoamentos reais, que possuem o número de dispersão (d) intermediário às condições de mistura completa ($d = \infty$) e fluxo pistonado ($d = 0$), a função $F(t)$ em a seguinte forma

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{a(t-\theta)}{\bar{t}}} \quad [62]$$

Em que a e θ são constantes que variam de acordo com o número de dispersão (d).

Em um escoamento que abrange características típicas de mistura completa, fluxo em pistão e zonas mortas, a função $F(t)$ derivada do balanço de massa possui a seguinte forma (Wolf & Resnick, 1963; Rebhun & Argaman, 1963)

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{1}{(1-p)(1-m)}} \left[\frac{t}{\bar{t}} - p(1-m) \right] \quad [63]$$

Em que m = fração de zona morta do reator; $1 - m$ = fração de volume efetivo do reator; p = fração de escoamento pistonado da fração de volume efetivo do reator; e $1 - p$ = fração de mistura completa da fração de volume efetivo do reator.

Rearranjando a equação [63] e aplicando a função logaritmo em ambos os lados da igualdade, tem-se

$$\log[1 - F(t)] = \frac{-\log e}{(1-m)(1-p)} \left[\frac{t}{\bar{t}} - p(1-m) \right] \quad [64]$$

Plotando $[1 - F(t)]$ em função de $\frac{t}{\bar{t}}$ em uma escala semi-log será obtido uma linha reta com declividade $\left[\frac{-\log e}{(1-m)(1-p)} \right]$. Para $F(t) = 0$, $\log[1 - F(t)] = 0$ e $\frac{t}{\bar{t}} =$

$p(1 - m)$. Por meio da declividade da linha reta e do valor de $\frac{t}{\bar{t}}$ para $F(t) = 0$, m e p pode ser determinado.

Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011) apresentaram uma figura representativa de $\log[1 - F(t)]$ em função de $\frac{t}{\bar{t}}$, como apresentado na Figura 21.

Figura 21. Fração do escoamento remanescente em função de $\frac{t}{\bar{t}}$ em uma unidade com escoamento do tipo pistão e de mistura completa e com zonas mortas (aplicação de traçador na forma de pulso).

Fonte: Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011).

Como resumo das etapas que devem ser realizadas para a determinação da eficiência hidráulica de reatores ao fazer uso da metodologia proposta por Wolf & Resnick (1963); Rebhun & Argaman, (1963); e Rebhun & Argaman (1965); Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011) apresentaram uma figura representativa com os três principais gráficos que devem ser construídos para a determinação das frações m , $1 - m$, p e $1 - p$, como na Figura 22 (a, b e c).

Figura 22. Resultados típicos obtidos na avaliação do comportamento hidráulico de unidades de ETAs com escoamento misto (aplicação de traçador na forma de pulso).
Fonte: Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011).

Na figura 22a tem-se a variação da concentração do traçador na saída da unidade em função de $\frac{t}{\bar{t}}$; na Figura 22b, a variação de $F(t)$ em função de $\frac{t}{\bar{t}}$ e; na Figura 22c, a variação de $[1 - F(t)]$ em função de $\frac{t}{\bar{t}}$.

4.2. Desenvolvimento experimental

Nessa seção está apresentado o aparato experimental utilizado nos ensaios (seção 4.2.1) e o planejamento experimental na forma de tabelas com o conjunto de experimentos que foram realizados no âmbito da calibração e validação do novo modelo e da determinação da eficiência hidráulica dos reatores (seção 4.2.2).

4.2.1. Aparato experimental

Os experimentos foram realizados com o uso de uma bancada contendo 6 reatores tubulares de policloreto de vinila (pvc) posicionados horizontalmente, como apresentado na Foto 1 (a e b).

Foto 1. Reatores tubulares utilizados na pesquisa. a. Reatores 1, 2 e 3: diâmetro interno ($\emptyset$) de 4,8cm e comprimento longitudinal de 48cm; e b. Reatores 4, 5 e 6: diâmetro interno ($\emptyset$) de 1,7cm e comprimento longitudinal de 26cm.

Os reatores 1, 2 e 3 possuem diâmetro interno ($\emptyset$) de 4,8cm e comprimento longitudinal de 48cm; e os reatores 4, 5 e 6 possuem diâmetro interno ($\emptyset$) de 1,7cm e comprimento longitudinal de 26cm.

O reator 1 não foi preenchido e seu volume útil (volume ocupado pelo fluido escoante) resultou em 869mL; o reator 2 foi preenchido com pérolas de vidro (carboneto de silício) de diâmetro médio ($\emptyset$) de 4,4mm (pérolas maiores) e teve como resultado um volume útil de 290mL. Por último, o reator 3 foi preenchido com pérolas de vidro de diâmetro médio ($\emptyset$) de 2,4mm (pérolas menores), atingindo o volume útil de 255mL.

O volume útil dos reatores menores, reatores 4, 5 e 6, resultou em 59mL (sem preenchimento), 26mL (preenchido com pérolas maiores) e 25mL (preenchido com pérolas menores), respectivamente.

A porosidade efetiva dos reatores (ε^*), que é aquela que contribui efetivamente para o escoamento, foi definida de acordo com a equação [65] (Moreira et al, 2008) e o valor encontrado para cada reator está apresentado na Tabela 2.

$$\varepsilon^* = \frac{\text{volume ocupado pelo fluido escoante}}{\text{volume total do reator}} \quad [65]$$

Tabela 2. Porosidade efetiva dos reatores.

Reator	ε^* (-)
1	1
2	0,33
3	0,29
4	1
5	0,44
6	0,42

Na Foto 2 (a e b) estão apresentadas imagens com detalhes das pérolas maiores (2a) e das pérolas menores (2b).

Foto 2. Pérolas de vidro dispostas no interior de um "cap" de pvc com diâmetro interno de 5cm. a. pérolas maiores ($\varnothing = 4,0$ a $4,8\text{mm}$); e b. pérolas menores ($\varnothing = 2,0$ a $2,8\text{mm}$). As *figuras da esquerda* demonstram um preenchimento com pérolas de vidro com perfil baixo com relação ao fundo do "cap" e as *figuras da direita* demonstram um preenchimento com perfil mais alto.

As entradas e saídas dos reatores foram conectadas a uma mangueira incolor com diâmetro interno de 5mm.

Os experimentos das etapas de calibração e validação do modelo foram realizados nos reatores 1 a 3. Nestes reatores foram utilizadas vazões em regime permanente e em regime não-permanente. Para a determinação da eficiência hidráulica dos reatores foram utilizados os resultados experimentais de todos os reatores (reatores 1 a 6), entretanto, somente aqueles com regime permanente de vazão. Os detalhes das condições de cada experimento estão descritos na Tabela 3 (*Codificação dos experimentos realizados nos reatores 1, 2 e 3, com o traçador NaCl, para a calibração e validação do modelo*).

O bombeamento da água utilizada nos experimentos foi realizado com o uso de uma bomba dosadora da marca Grundfos, modelo DDA, com capacidade máxima de

7,5L/h. Essa bomba tem por característica oferecer um escoamento quase livre de pulsações por possuir um mecanismo que permite o rápido retorno do pistão ao final do seu curso.

A variação de vazão na forma senoidal cíclica foi produzida por um gerador de sinal conectado à bomba. Foi utilizado um gerador de sinal senoidal do tipo controlador lógico programável.

A água utilizada nos experimentos foi preliminarmente destilada com o uso de um destilador de parede da marca Quimis. Durante a realização dos experimentos o laboratório foi mantido climatizado com o uso de ar condicionado.

Nos ensaios realizados nas etapas de calibração e validação foi utilizado como traçador salino o cloreto de sódio (NaCl). Para efeito de comparação da massa de traçador recuperada, na etapa de determinação da eficiência hidráulica dos reatores foram utilizados dois tipos de traçadores salinos: o cloreto de sódio (NaCl) e o cloreto de potássio (KCl). O uso desses traçadores foi definido pelo seu custo de aquisição, praticidade de operação e viabilidade técnica de aferição dos dados.

Os traçadores colorimétricos como a Eosina Y, Dextrana Azul, Rodamina WT são utilizados por muitos pesquisadores (Nardi et al 1999; Carvalho et al 2008; Salgado, 2008; Qi et al 2013), pois geralmente são detectados em baixíssimas concentrações, e outros compostos presentes no meio dificilmente interferem em sua detecção. Além disso, causam pouca interferência na viscosidade e densidade do fluido que estão dispersos, o que é uma característica importante para traçadores que são utilizados com o objetivo de caracterizar a hidrodinâmica de escoamentos.

A dificuldade no uso desses traçadores está no método analítico para quantificá-los, sendo que a operação dos equipamentos é onerosa e exige o manuseio por técnicos especializados, como são os espectrofotômetros e fluorímetros. Além disso, geralmente

a aferição deve ser realizada por meio de amostragens em recipientes, o que passa a ser uma desvantagem quando comparado com o uso de sondas portáteis que permitem uma frequência amostral mais prática e rápida.

Uma alternativa ao uso dos traçadores colorimétricos são os traçadores salinos como o cloreto de sódio (NaCl), cloreto de lítio (LiCl) e cloreto e potássio (KCl) (Benkhelifa et al 2000; Teixeira et al 2001; Escudié et al 2005; López e Borzacconi, 2010; Zeng et al 2013; Wang et al 2014). O uso de LiCl é interessante pois não é degradado pela atividade microbiana (Escudié et al 2005) e geralmente não é encontrado nas águas residuárias.

Dos traçadores salinos mencionados o menos oneroso e mais fácil de ser encontrado é o NaCl. Possui a vantagem de ser quantificado com o uso de condutivímetros, que são equipamentos de baixo custo e podem ser encontrados na forma de sondas portáteis como mostrado na Foto 6.

Entretanto, o uso de NaCl em ensaios de caracterização hidrodinâmica de escoamentos deve ser realizado com alguns cuidados, pois dependendo das condições do meio os resultados podem ficar inviáveis para análise. Uma característica que dificulta o uso desse tipo de traçador em estações de tratamento é que grande parte dos compostos presentes nas águas residuárias interferem na condutividade do meio, o que resulta na demanda de grandes quantidades desse traçador nas unidades de tratamento. Isso pode ocasionar mudanças nas propriedades do fluido, e também poderá haver incertezas a respeito dos compostos dissolvidos que estarão interferindo na condutividade do meio. Como neste trabalho os ensaios foram realizados em meio abiótico, com ausência de substratos e biomassa, não houve essa dificuldade.

Além disso, como mencionado anteriormente a água utilizada foi preliminarmente destilada, o que reduziu sua condutividade e favoreceu o uso de uma

solução salina com baixa concentração de NaCl, diminuindo a probabilidade de ocorrência dos efeitos de densidade que poderiam prejudicar os resultados experimentais. Foi utilizada uma solução salina com concentração de $20000\mu S/cm$ que equivale a 10g/L. O volume de solução traçadora utilizado nos experimentos foi de 2mL, o que resultava, em massa, na injeção de 20mg de sal.

A injeção dos traçadores foi realizada na forma de pulso, através da parede de uma mangueira conectada na seção de entrada do reator, e com o auxílio de uma seringa.

Foi utilizado um sistema de aquisição de dados da marca Vernier Software & Technology. O sistema era composto de uma sonda de condutividade e uma interface de aquisição de dados com visualização gráfica instantânea.

Nos experimentos, a sonda de condutividade era posicionada no interior de um vertedouro instalado à jusante dos reatores, como mostrado na Foto 6 (a e b). Os eletrodos da sonda foram posicionados para receber diretamente o fluido que sai pelo espigão, mostrado na Foto 6b, para evitar efeitos de diluição que poderiam ser ocasionados no vertedouro.

Foto 6. a. Apresentação da sonda de condutividade, e b. Sonda posicionada no vertedouro de saída do reator.

Os dados recebidos pela sonda (*concentração em função do tempo*) poderiam ser visualizados em tempo real e armazenados em uma interface receptora, denominada pelo fabricante de LabQuest, como mostrado na Foto 7.

Foto 7. Interface para visualização e armazenamento dos dados.

O LabQuest permite a exportação dos dados para tratamento em planilhas eletrônicas através de uma saída do tipo USB (Universal Serial Bus).

Conforme descrito em Vernier (2014), a sonda utilizada apresenta três escalas (faixas) de medição, as quais possuem um erro a ser considerado:

i. Faixa curta: 0 a 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (0 a 100 mg/L sólidos totais dissolvidos)

Erro de medição = 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (0,05 mg/L sólidos totais dissolvidos)

ii. Faixa média: 0 a 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (0 a 1000 mg/L sólidos totais dissolvidos)

Erro de medição = 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (0,5 mg/L sólidos totais dissolvidos)

iii. Faixa longa: 0 a 20000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (0 a 10000 mg/L sólidos totais dissolvidos)

Erro de medição = 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (5 mg/L sólidos totais dissolvidos)

A faixa utilizada para coleta dos dados foi àquela definida como faixa curta, a fim de capturar as variações mais sensíveis de saída do traçador. Vale salientar que a sonda de condutividade na realidade mede a condutância da solução, que é definida

como o inverso da resistência. Enquanto resistência é aferida em ohms (Ω), a condutância é representada por Siemens (S).

A condutividade é encontrada, a partir da condutância, pela seguinte relação:

$$C = G \cdot kc$$

Em que G é a condutância e kc a constante da célula, sendo esta última obtida pela equação:

$$kc = d/A$$

Em que d é a distância entre as placas dos eletrodos e A a área do eletrodo.

Assim, se kc tiver como resultado o valor unitário (que depende somente da construção da sonda) o valor de condutividade será numericamente igual ao da condutância aferida. Outra característica da sonda de condutividade utilizada é que a mesma apresenta compensação de temperatura entre 5 e 35 °C, visto que as leituras são automaticamente referenciadas a um valor de condutividade a 25 °C.

Na Figura 23 está apresentado um desenho esquemático do aparato experimental com o posicionamento dos equipamentos nos reatores 1, 2 e 3.

Figura 23. Aparato experimental. 1: afluente; 2: bomba hidráulica; 3: controlador lógico programável; 4: conectores; 5: pulso de traçador; 6: sonda de condutividade; e 7: efluente. Imagem sem escala.

4.2.2. Planejamento experimental para a calibração e validação

Os experimentos destinados à calibração e validação do modelo foram realizados em duplicata, sendo uma série realizada em regime permanente de vazão e outra série em regime não-permanente de vazão. Como descrito na seção 4.1.2 (*Modelo matemático para escoamentos em regime não-permanente*) os experimentos em regime não-permanente foram realizados em duas condições diferentes considerando a amplitude de vazão (Q_a), sendo:

- i) 80% de variação de vazão com relação a vazão média ($Q_a = 0.8$); e
- ii) 40% de variação de vazão com relação a vazão média ($Q_a = 0.4$).

Considerando as etapas de calibração e validação foram realizados 52 experimentos com o traçador cloreto de sódio (NaCl). Na Tabela 3 estão apresentados a codificação dos experimentos realizados em cada reator com os respectivos tempo de detenção hidráulica teórico ($\bar{t}$), regimes de escoamentos e amplitude da vazão (Q_a) quando utilizado o regime não-permanente.

Não foi possível realizar os experimentos no reator 1 em regime não-permanente de vazão com variação senoidal cíclica de 80% com relação à vazão média e $\bar{t} = 10\text{min}$ devido a bomba dosadora não ser capaz de atingir a vazão necessária para essa condição.

Tabela 3. Codificação dos experimentos realizados nos reatores 1, 2 e 3, com o traçador NaCl, para a calibração e validação do modelo.

Reator	$\bar{t}$ (min)	Regime permanente	Regime não-permanente	
		$Q_a=0.0$	$Q_a=0.4$	$Q_a=0.8$
		Código do experimento	Código do experimento	Código do experimento
1	10	1	3	-
		2	4	-
	20	5	7	9
		6	8	10
	40	11	13	15
		12	14	16
2	10	17	19	21
		18	20	22
	20	23	25	27
		24	26	28
	40	29	31	33
		30	32	34
3	10	35	37	39
		36	38	40
	20	41	43	45
		42	44	46
	40	47	49	51
		48	50	52

4.2.3. Planejamento experimental para a determinação da eficiência hidráulica dos reatores

Os experimentos realizados no âmbito da determinação da eficiência hidráulica dos reatores estão apresentados nas Tabelas 4 e 5. Os experimentos realizados nessa avaliação foram em regime permanente de vazão. Os reatores 4, 5 e 6 foram utilizados exclusivamente para essa avaliação.

Foram realizados 24 experimentos nos reatores 4, 5 e 6 com o intuito de determinar a eficiência hidráulica desses reatores. Os mesmos foram realizados em duplicata, em regime permanente de vazão e foram utilizados dois traçadores: o cloreto de sódio (NaCl) e o cloreto de potássio (KCl). Tais experimentos estão apresentados na Tabela 4. Para diferenciá-los dos experimentos realizados nas etapas de calibração e validação eles estão apresentados na forma x' , sendo x o número correspondente adotado ao experimento.

Além desses experimentos, para efeito de comparação dos resultados, foi também realizado a determinação da eficiência hidráulica dos reatores 1, 2 e 3. Para esses reatores foram utilizados os resultados dos experimentos com $\bar{t}$ de 10 e 40min e estão apresentados na Tabela 5.

Considerando as três fases experimentais - calibração, validação e determinação da eficiência hidráulica dos reatores - foram realizados no total 76 experimentos.

Tabela 4. Codificação dos experimentos realizados nos reatores 4, 5 e 6 para a determinação da eficiência hidráulica dos reatores.

Reator	$\bar{t}$ (min)	Regime permanente			
		Código do experimento	Traçador salino	Código do experimento	Traçador salino
4	10	1'	NaCl	3'	KCl
		2'	NaCl	4'	KCl
	40	5'	NaCl	7'	KCl
		6'	NaCl	8'	KCl
5	10	9'	NaCl	11'	KCl
		10'	NaCl	12'	KCl
	40	13'	NaCl	15'	KCl
		14'	NaCl	16'	KCl
6	10	17'	NaCl	19'	KCl
		18'	NaCl	20'	KCl
	40	21'	NaCl	23'	KCl
		22'	NaCl	24'	KCl

Tabela 5. Experimentos realizados nos reatores 1, 2 e 3 para a determinação da eficiência hidráulica dos reatores.

Reator	$\bar{t}$ (min)	Regime permanente	
		Código do experimento	Traçador salino
1	10	1	NaCl
		2	NaCl
	40	11	NaCl
		12	NaCl
2	10	17	NaCl
		18	NaCl
	40	29	NaCl
		30	NaCl
3	10	35	NaCl
		36	NaCl
	40	47	NaCl
		48	NaCl

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) em regime permanente e não-permanente: simulações virtuais com o software Vensim

Nesta seção estão apresentadas duas simulações virtuais com o software Vensim, para verificação do padrão de comportamento esperado da curva DTR em experimentos com a função pulso. Foi realizada uma simulação em regime permanente e outra em regime não-permanente. Os resultados estão sobrepostos em um único gráfico, Figura 24, sendo possível verificar o comportamento dos 3 reatores de mistura completa em série iniciais.

Como descrito no capítulo *Materiais e Métodos* o software resolve as equações diferenciais com uso de métodos numéricos, sendo definido neste trabalho o uso do método Runge-Kutta de 4^a ordem (RK4).

As equações gerais na forma diferencial utilizadas para o regime permanente para os reatores 1 e 2 foram, respectivamente, as equações [45] e [48]

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{reator\ 1} = \frac{dC_1}{dt} = -\frac{Q}{V} C_s = -\frac{C_1}{\theta} \quad [45]$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{reator\ 2} = \frac{dC_2}{dt} = \frac{C_1}{\theta} - \frac{C_2}{\theta} \quad [48]$$

Para o regime não-permanente, as equações gerais na forma diferencial utilizadas para os reatores 1 e 2 foram, respectivamente, as equações [53] e [54]

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{reator\ 1} = \frac{dC_1}{dt} = -\frac{Q(t)}{V} C_1 \quad [53]$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{reator\ 2} = \frac{dC_2}{dt} = \frac{Q(t)}{V} C_1 - \frac{Q(t)}{V} C_2 \quad [54]$$

Figura 24. Resultados das simulações virtuais com o software Vensim para os 3-CSTR iniciais. $Q_a = 0,8$ para o regime não-permanente.

As condições utilizadas para as simulações virtuais foram: valor inicial (VI) de concentração de traçador no primeiro reator igual a 1400mg.L^{-1} , tempo de detenção hidráulica médio ($\bar{t}$) igual a 40min , $Q_{\text{média}} = 0,44\text{L.h}^{-1}$ e $V_{\text{média}} = 0,24\text{m.h}^{-1}$. Para o regime não-permanente foi utilizado $Q_a = 0,8$.

Quando em regime não-permanente é possível verificar na Figura 24 que no primeiro reator de mistura completa em série (1-CSTR), quando a vazão está acima da média há redução da concentração de traçador no reator ao comparar com o regime permanente.

Para o segundo reator de mistura completa em série (2-CSTR), quando em regime não-permanente, e considerando-se a região da curva que antecede a altura máxima, verifica-se um comportamento contrário. Quando a vazão está acima da média ocorre o mesmo para a concentração. Considerando-se a mesma curva, no entanto na região que sucede sua altura máxima, o comportamento é semelhante ao ocorrido no 1-CSTR, ou seja, quando a vazão está acima da média há redução da concentração de traçador no reator ao comparar com o regime permanente.

No terceiro reator de mistura completa em série (3-CSTR), nota-se um amortecimento das oscilações de concentração de traçador no regime não-permanente, considerando a intensidade com que ocorreram as oscilações nos dois primeiros reatores. Entretanto, apesar deste amortecimento, verifica-se que ainda há uma pequena diferença entre as curvas DTR obtidas em regime permanente e não-permanente, apresentadas na Figura 24, que para este caso ocorreu um pequeno deslocamento de forma antecipada da curva em regime não-permanente com relação à curva em regime permanente.

Para efeito de comparação foi realizada mais uma simulação em regime permanente e não-permanente, com as condições utilizadas na primeira simulação,

tendo a diferença de que para o regime não-permanente foi utilizado $Q_a = 0,4$. Esses resultados estão apresentados na Figura 25. As curvas obtidas para regime permanente e não-permanente foram sobrepostas em um único gráfico, sendo possível verificar o comportamento dos 3 reatores de mistura completa em série iniciais.

Visto que os gráficos apresentados nas Figuras 24 e 25 estão com a mesma escala é possível notar visualmente que para a situação em que foi utilizado $Q_a = 0,4$ (segunda simulação) a intensidade das oscilações nas curvas em regime não-permanente são menores do que quando comparados com a situação em que foi utilizado $Q_a = 0,8$ (primeira simulação), o que significa que para a segunda simulação os valores numéricos obtidos com o regime não-permanente estão mais próximos dos valores obtidos com o regime permanente.

Desta maneira é possível deduzir de forma preliminar que se os escoamentos reais tiverem um comportamento semelhante aos escoamentos virtuais simulados, é mais vantajoso utilizar o modelo desenvolvido nesta tese quando os escoamentos tenderem a um menor número de reatores de mistura completa em série e maiores valores de Q_a .

Figura 25. Resultados das simulações virtuais com o software Vensim para os 3-CSTR iniciais. $Q_a = 0,4$ para o regime não-permanente.

5.2. Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) em regime permanente: resultados experimentais

Nessa seção estão apresentados os experimentos que foram realizados para a determinação do tempo de residência (DTR) em regime permanente. Os resultados experimentais obtidos na forma de *concentração* (mg.L^{-1}) em função do *tempo* (min), foram adimensionalizados e estão apresentados nas Figuras 26, 27 e 28, na forma de E_θ (adm) em função de $\frac{t}{\bar{t}} = \theta$ (adm), para os reatores 1, 2 e 3, respectivamente.

Em todas as figuras está apresentado inicialmente o comportamento da vazão ao longo da realização dos experimentos. Esta vazão está sendo chamada de vazão adimensional (Q_θ) que se refere a vazão real no instante de tempo dividida pela vazão média ($Q_{\text{média}}$). Para os escoamentos em regime permanente a vazão adimensional será constantemente igual a 1.

Os experimentos 1 e 2, apresentados na Figura 26, que correspondem a $\bar{t} = 10\text{min}$ no reator 1 (sem preenchimento) apresentaram um comportamento razoavelmente bom (Levenspiel, 1999), de modo que o tempo médio de detenção hidráulica experimental encontra-se próximo do tempo médio teórico ($\theta=1$) e há uma queda exponencial de traçador no reator de modo contínuo, sem oscilações bruscas de concentração ao longo de tempo.

Figura 26. Curvas DTR para o reator 1 (sem recheio) em regime permanente de vazão.

Figura 27. Curvas DTR para o reator 2 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{médio} = 4,4\text{mm}$) em regime permanente de vazão.

Figura 28. Curvas DTR para o reator 3 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{\text{médio}} = 2,4\text{mm}$) em regime permanente de vazão.

Os experimentos 5 e 6 ($\bar{t} = 20\text{min}$) e 11 e 12 ($\bar{t} = 40\text{min}$), possuem oscilações bruscas, não-contínuas, de saída de traçador nos reatores. Esse comportamento é

intensificado nos experimentos 11 e 12, como pode ser visualizado na região demarcada do gráfico da Figura 29 que apresenta a função E adimensional para o experimento 11.

Figura 29. Curva DTR para o experimento 11 (reator 1, sem recheio, em regime permanente de vazão).

Esse efeito ocorre geralmente devido a uma mistura inadequada do traçador (Levenspiel, 1999) ao longo da seção transversal e longitudinal do reator. Há uma descontinuidade da dispersão da massa de traçador ao longo do escoamento que pode ser ocasionada por diversos fatores, como por exemplo, a má distribuição afluenta na seção de entrada do reator e os efeitos de densidade do traçador utilizado.

Neste caso é mais provável a ocorrência da má distribuição de traçador na entrada do reator, pois como pode ser visualizado na Foto 1 da seção 4 (*Material e Métodos*), a entrada de massa de traçador no reator ocorreu através de um espigão localizado no centro da seção transversal, favorecendo a formação de jatos que, em conjunto com o aumento da difusão no transporte de massa devido à baixas vazões (como é o caso do experimento 11), pode potencializar o efeito de mistura inadequada na seção transversal ao longo do escoamento.

A variação da força de arrasto do escoamento, ocasionada pela variação do $\bar{t}$ também pode influenciar nesse comportamento ao se utilizar traçadores não-ideais. Com o aumento do $\bar{t}$ há a diminuição da força de arrasto do escoamento e com isso o termo de transporte de massa por difusão da equação [19] passa a ganhar importância quando comparado com o termo de transporte de massa por advecção, e

consequentemente o número de dispersão (d) (equação [20]) aumenta. Esta observação pode ser confirmada como interpretação da Figura 32 (*Modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 1 (sem recheio) em regime permanente de vazão*) da seção 5.2.1 (*Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) em regime permanente: calibração do modelo*), ao verificar a obtenção de 3-CSTR para os experimentos 1 e 2 em que $\bar{t} = 10\text{min}$ ($Q_{\text{média}} = 5,21\text{L.h}^{-1}$; $V_{\text{média}} = 4,15\text{m.h}^{-1}$), e 2-CSTR para os experimentos 11 e 12 em que $\bar{t} = 40\text{min}$ ($Q_{\text{média}} = 1,30\text{L.h}^{-1}$; $V_{\text{média}} = 1,03\text{m.h}^{-1}$).

Os experimentos realizados com o reator preenchido com pérolas de vidro (reatores 2 e 3), possuem resultados bastante diferentes daqueles realizados com o meio sem preenchimento (reator 1). Nas Figuras 27 e 28 (referente aos experimentos com recheio) verifica-se que nas curvas do tipo gaussiana há uma maior simetria entre os lados que antecedem e sucedem o $\bar{t}$ ($\theta=1$), como pode ser visualizado nos experimentos 29 e 30 da Figura 27. Isso demonstra uma continuidade de saída de traçador do reator, sem oscilações bruscas como observado no experimento 11, Figura 29. No caso dos experimentos 29 e 30 o espalhamento do traçador com relação ao seu centro de massa ocorreu de modo mais uniforme.

Entretanto, nos resultados experimentais obtidos nos reatores com preenchimento (reatores 2 e 3) foi observado um novo efeito na curva DTR que não tinha se manifestado anteriormente no reator 1. Como exemplo, esse efeito está evidente na curva DTR do experimento 24, como apresentado na Figura 30, abaixo. Nos demais experimentos realizados nos reatores 2 e 3, em maior ou menor proporção, esse efeito também ocorreu.

Figura 30. Curva DTR para o experimento 24 (reator 2, preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{\text{médio}} = 4,4\text{mm}$, em regime permanente de vazão).

Observa-se que uma parcela de traçador percorreu o interior de reator com uma velocidade acima da média, havendo sua antecipação na saída do reator com relação ao tempo de detenção hidráulica média ($\bar{t}$). Esse comportamento deve-se a provável ocorrência de caminhos preferenciais no reator. Com as pérolas de vidro (que são esféricas) ocupando o interior do reator, os espaços vazios nas adjacências da parede são maiores do que nas demais regiões formando uma zona periférica com maior porosidade ou índice de vazios, como indicado nas Figuras 31 a e b.

A heterogeneidade da porosidade na seção transversal do reator, caracterizada por índices de vazios diferenciados nas adjacências da parede, ocasiona uma alteração no escoamento conhecida como efeito parede (Zotin, 1985; Ruzza, 1999), que em alguns casos é denominada de *bypass flow* (Bianchi et al 2014; Amini & Hassan, 2014). Como a velocidade do escoamento é proporcional à porosidade, o efeito parede será responsável pela ocorrência de um escoamento preferencial próximo às paredes do reator (Figura 31b).

Figura 31. a. Corte transversal do reator com indicação em azul da zona periférica com maior porosidade; b. Corte longitudinal do reator indicando a formação de caminhos preferenciais para o fluido; e c. Zona periférica do reator ampliada.

Além disso, a diferença de comportamento entre os experimentos 17 e 18 ($\bar{t} = 10\text{min}$; $Q_{\text{média}} = 1,74L.h^{-1}$; $V_{\text{média}} = 1,38m.h^{-1}$), e 23 e 24 ($\bar{t} = 20\text{min}$; $Q_{\text{média}} = 0,87L.h^{-1}$; $V_{\text{média}} = 0,69m.h^{-1}$), com relação aos experimentos 29 e 30 ($Q_{\text{média}} = 0,44L.h^{-1}$; $V_{\text{média}} = 0,35m.h^{-1}$), apresentados na Figura 27, todos realizados no reator 2 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{\text{medio}} = 4,4\text{mm}$) em regime permanente de vazão; em que nos primeiros (17, 18, 23 e 24) observa-se uma significativa parcela de traçador na região de $\theta = 0,5$; deve-se ao fato de que para o transporte hidráulico em meios porosos, a importância relativa da dispersão e difusão depende da magnitude da advecção no escoamento (Flury & Gimmi, 2002).

Considerando-se a descrição acima realizada por Flury & Gimmi, 2002 e a relação presente no número de Péclet (Pe), apresentada por meio das equações [18 e 19], nos experimentos 17 e 18 ($\bar{t} = 10\text{min}$), da Figura 27, nota-se a existência de um efeito

advectivo mais intenso, o que resultou em um perfil de velocidade transversal não-uniforme, principalmente nas regiões de ocorrência do efeito parede, ocasionando a chegada antecipada de uma parcela significativa de traçador na saída do reator, como mostrado nas curvas E_θ dos respectivos experimentos.

Por outro lado, os experimentos 29 e 30 ($\bar{t} = 40\text{min}$), com a velocidade média de escoamento mais baixa, provavelmente foram governados pela difusão (molecular e turbulenta) e, neste caso, tiveram um perfil de velocidade mais uniforme, de modo que a velocidade de escoamento nas proximidades da parede do reator foi próxima da velocidade média da seção transversal, resultando em curvas de distribuição do tempo de residência (E_θ) mais simétricas, como mostrado na Figura 27.

5.2.1. Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) em regime permanente: calibração do modelo

Para a calibração do modelo foram utilizadas as curvas DTR obtidas a partir dos experimentos realizados em regime permanente de vazão nos reatores 1, 2 e 3. Sendo assim, seguem as Figuras 32, 33 e 34 que apresentam o modelo N-CSTR ajustado aos resultados experimentais obtidos nos reatores 1, 2 e 3, respectivamente. Nas Figuras A1, A2 e A3, no Apêndice, estão apresentados os resíduos dos dados experimentais com relação ao modelo para cada experimento.

Figura 32. Modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 1 (sem recheio) em regime permanente de vazão.

Figura 33. Modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 2 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{\text{médio}} = 4,4\text{mm}$) em regime permanente de vazão.

Figura 34. Modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 3 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{\text{médio}} = 4,4\text{mm}$) em regime permanente de vazão.

Considerando os experimentos apresentados nas Figuras 33 e 34, referente aos reatores 2 e 3, respectivamente, nota-se que de modo geral o melhor ajuste do modelo

com relação aos dados experimentais, de acordo com o coeficiente de determinação (r^2), ocorreu nos experimentos realizados com os maiores tempo de detenção hidráulica ($\bar{t}=40\text{min}$), como os experimentos 29 e 30 ($Q_{\text{média}} = 0,44\text{L.h}^{-1}$; $V_{\text{média}} = 0,35\text{m.h}^{-1}$), e 47 e 48 ($Q_{\text{média}} = 0,38\text{L.h}^{-1}$; $V_{\text{média}} = 0,30\text{m.h}^{-1}$). Gráficamente é possível observar que o percentual ou fração de massa de traçador que chegou antecipadamente ao $\bar{t}$ nesses experimentos, por meio dos caminhos preferenciais formados pelo efeito parede, é menor do que os experimentos realizados com menor tempo de detenção hidráulica (principalmente os que possuem $\bar{t}=10\text{min}$). Essa diferença é mais nítida ao comparar os resultados dos 6 experimentos realizados no reator 2 e apresentados na Figura 33.

Devido ao uso de pérolas de vidro com maior diâmetro ($\varnothing = 4,0$ a $4,8\text{mm}$) a geometria interna do reator 2 possui uma fração de caminhos preferenciais nas adjacências da parede maior do que a fração formada no reator 3, em que foram utilizadas as pérolas de vidro com diâmetros menores ($\varnothing = 2,0$ a $2,8\text{mm}$). Devido a isso, observa-se graficamente que os experimentos realizados com $\bar{t}$ de 10 e 20min no reator 2 possuem uma maior parcela de traçador que percorreu através dos caminhos preferenciais que foram formados pelo efeito parede. Compare-se, por exemplo, os experimentos 23 e 24 (reator 2; $\bar{t} = 20\text{min}$; $Q_{\text{média}} = 0,87\text{L.h}^{-1}$; $V_{\text{média}} = 0,69\text{m.h}^{-1}$), com os experimentos 41 e 42 (reator 3; $\bar{t} = 20\text{min}$; $Q_{\text{média}} = 0,76\text{L.h}^{-1}$; $V_{\text{média}} = 0,61\text{m.h}^{-1}$). Dentre estes quatro experimentos (23, 24, 41 e 42), o melhor ajuste para o coeficiente de determinação (r^2) foi obtido no experimento número 41, pois foi a situação em que aparentemente a menor parcela de traçador percorreu por meio dos caminhos preferencias, resultando em uma curva relativamente mais simétrica.

A redução do coeficiente de determinação (r^2) dos demais experimentos apresentados nas Figuras 33 e 34, quando comparados com os experimentos 29 e 30 ($\bar{t} = 40min$, realizados no reator 2), demonstra uma limitação do modelo adotado ao representar a realidade desses escoamentos. Essa limitação deve-se ao fato que o modelo de reatores de mistura completa em série, assim como qualquer outro modelo uniparamétrico que desconsidera as tensões viscosas do escoamento, não é capaz de considerar o campo de velocidades na seção transversal do reator, ocasionado pelo efeito parede. O modelo N-CSTR considera um perfil de velocidades uniforme nessa seção, sendo incapaz de prever esse tipo de anomalia ou heterogeneidade no escoamento. Uma maneira de solucionar esse problema seria utilizar uma ferramenta que determina o campo de velocidades do escoamento de forma pontual, como é o caso do uso de softwares de Fluidodinâmica Computacional, ou CFD. Porém, essa aplicação resulta em modelos de maior complexidade.

5.3. Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) em regime não-permanente: resultados experimentais

Na Figura 35 estão apresentados os resultados experimentais obtidos no reator 1 (sem recheio) em regime não-permanente de vazão com variação senoidal cíclica de 40% ($Q_a = 0.4$), e na Figura 36 estão apresentados os resultados experimentais obtidos com o uso do reator 1 em regime não-permanente de vazão com variação senoidal cíclica de 80% ($Q_a = 0.8$).

Em todas as figuras está apresentado inicialmente o comportamento da vazão ao longo da realização dos experimentos. Como mencionado, esta vazão está sendo chamada de vazão adimensional (Q_Θ) que se refere a vazão real no instante de tempo dividida pela vazão média ($Q_{média}$). Para os escoamentos em regime não-permanente a vazão adimensional ficará oscilando de modo senoidal cíclico em torno do valor 1. A intensidade da oscilação dependerá da amplitude de oscilação (Q_a) e a duração da oscilação total (amplitude positiva mais a amplitude negativa com relação à média) será igual ao período, o qual por sua vez foi definido com sendo igual ao tempo de detenção hidráulica teórico do experimento ($\bar{t}$).

Figura 35. Curvas DTR para o reator 1 (sem recheio) em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.4$.

Figura 36. Curvas DTR para o reator 1 (sem recheio) em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.8$.

Nas Figuras 37 e 38 estão apresentados os resultados experimentais obtidos no reator 2 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{médio} = 4,4\text{mm}$) em regime não-permanente de vazão com variação senoidal cíclica de 40% ($Q_a = 0.4$) e com variação senoidal cíclica de 80% ($Q_a = 0.8$), respectivamente.

Figura 37. Curvas DTR para o reator 2 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{\text{médio}} = 4,4\text{mm}$) em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.4$.

Figura 38. Curvas DTR para o reator 2 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{médio} = 4,4\text{mm}$) em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.8$.

Nas Figuras 39 e 40 estão apresentados os resultados experimentais obtidos no reator 3 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{médio} = 2,4\text{mm}$) em regime não-

permanente de vazão com variação senoidal cíclica de 40% ($Q_a = 0.4$) e com variação senoidal cíclica de 80% ($Q_a = 0.8$), respectivamente.

Figura 39. Curvas DTR para o reator 3 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{medio} = 2,4\text{mm}$) em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.4$.

Figura 40. Curvas DTR para o reator 3 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{médio} = 2,4\text{mm}$) em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.8$.

Nota-se que nos escoamentos em regime não-permanente realizados nos reatores 2 e 3, além de haver baixa dispersão do traçador comprovado pela obtenção de curvas gaussianas deformadas quase simétricas, em todos os experimentos uma parcela de traçador percorreu através dos caminhos preferenciais formados pelo efeito parede, pois houve detecção de traçador muito antes de $\theta = 1$ (Figuras 37, 38, 39 e 40).

Comprando-se os resultados experimentais das Figuras 37, 38, 39 e 40 nota-se que, no reator 2 em que foram utilizadas as pérolas de vidro maiores ($\phi_{\text{médio}} = 4,4\text{mm}$), nitidamente uma maior parcela de traçador percorreu através dos caminhos preferenciais, quando comparado com os resultados experimentais do reator 3 em que foram utilizadas as pérolas de vidro com diâmetros menores ($\phi_{\text{médio}} = 2,4\text{mm}$).

Verifica-se que nas curvas DTR obtidas com o uso do reator 1 (sem recheio), apresentados nas Figuras 35 (regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.4$) e 36 (regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.8$) estão nítidos os efeitos da variação cíclica de vazão sobre a concentração de saída de traçador do reator. Em contrapartida, nos reatores 2 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{\text{médio}} = 4,4\text{mm}$) e 3 (preenchimento: pérolas de vidro com $\phi_{\text{médio}} = 2,4\text{mm}$), Figuras 37 a 40, esses efeitos não foram muito nítidos.

Como auxílio para a interpretação desses resultados pode-se recorrer ao número de reatores de mistura completa em série ($N - CSTR$) que os escoamentos estão se aproximando, pois de maneira indireta esse número está relacionado com o grau de dispersão no escoamento através da variância da concentração da saída (σ_θ^2) de traçador no reator. Gresch et al (2009) afirmam que o grau de dispersão em um escoamento pode ser ajustado pelo número de reatores (N) quando se utiliza o modelo de reatores de mistura completa em série.

Conforme a equação [27], seção 3.8.3 (*Modelo de reatores em série com mistura completa*) o número de reatores de mistura completa em série (N) é proporcional a $[\sigma_\theta^2]^{-1}$ da curva E_θ , ou seja, quanto menor a variância maior será o número de reatores de mistura completa e menor será a dispersão no escoamento.

Na etapa de validação⁶ do modelo, na próxima seção, pode-se verificar que os experimentos do reator 1 (sem recheio) foram bem representados por no máximo 3 – *CSTR* (são os experimentos de número 3 e 4) e os experimentos dos reatores 2 e 3 (com recheio) podem apresentar de 17 a 29 – *CSTR*⁷. Isso significa que os escoamentos no reator 1 apresentaram elevada dispersão e os escoamentos nos reatores 2 e 3 apresentaram dispersão relativamente baixa.

Dispersões muito elevadas ocasionam o espalhamento do traçador em todo o reator ou em parte significativa do mesmo, de modo que a massa de traçador sai rapidamente de seu interior em concentrações relativamente baixas (devido ao efeito de diluição) e as alterações no escoamento ao longo de tempo, como por exemplo as oscilações de vazão, podem ser detectadas em sua aferição.

Por outro lado, dispersões muito baixas são resultantes da dificuldade de espalhamento do traçador ao longo do escoamento, o que ocasiona uma saída mais concentrada da pluma de traçador e em um período de tempo mais curto (com relação ao tempo de passagem da pluma na seção de saída). Isso pode atenuar ou diminuir os efeitos ocasionados pela oscilação de vazão sobre a aferição da concentração de traçador na saída do reator ou em qualquer ponto em seu interior.

⁶ Esta análise está sendo realizada desta maneira (considerando os dados obtidos na etapa de validação) somente pelo fato de que os valores do coeficiente de determinação (r^2) obtidos nessa etapa (de validação) foram relativamente elevados e, consequentemente, os valores *N-CSTR* definidos representam adequadamente a realidade desses escoamentos.

⁷ Considerando a hipótese adotada nesta tese esses números são válidos tanto para os escoamentos em regime permanente (etapa de calibração) como para os escoamentos em regime não-permanente (etapa de validação), como pode ser verificado na Tabela 9 (*N-CSTR e r^2 obtidos para os experimentos realizados nas etapas de calibração (reg. permanente) e validação (reg. não-permanente)*).

Essa dificuldade ou facilidade de espalhamento de um traçador ao longo do escoamento, que de modo indireto representam o comportamento da conservação da quantidade de movimento de um fluido que escoar devido a um gradiente de pressão, é um assunto complexo e deve ser analisado sob a ótica da mecânica dos fluidos aplicada à diversas condições, pois são inúmeros os elementos que podem interferir simultaneamente na dispersão de um traçador em meio fluido, dentre eles: a geometria das superfícies que sustentam o fluido, a rugosidade dessas superfícies, a geometria interna dos reatores, a velocidade do escoamento, os gradientes de temperaturas e correntes de densidades.

Com relação ao modo da interferência provocada pela geometria interna dos reatores 2 e 3, que possuem recheio de pérolas de vidro, é provável que os vórtices turbulentos que seriam formados e dissipados ao longo do escoamento em situação de escoamento livre (sem o recheio), e que teriam o potencial de levar consigo o traçador presente no meio aumentando a dispersão radial e axial, têm a sua formação atenuada pelas esferas de vidro e a energia que seria dissipada é absorvida pelas esferas, resultando em menores valores de dispersão no escoamento.

A interação entre a velocidade do escoamento e a rugosidade da parede ou superfície que sustenta o escoamento também deve ser objeto de análise. Por exemplo, nos resultados desta tese apresentados para o reator 1 (sem recheio) em regime permanente, verifica-se que com o aumento da velocidade do escoamento houve aumento no número de reatores de mistura completa em série. Esses resultados podem ser verificados de forma sintetizada na Tabela 9 (*N-CSTR e r^2 obtidos para os experimentos realizados nas etapas de calibração (reg. permanente) e validação (reg. não-permanente)*)).

Para os experimentos 1 e 2 ($\bar{t} = 10\text{min}$; $Q_{\text{média}} = 5,21\text{L.h}^{-1}$; $V_{\text{média}} = 4,15\text{m.h}^{-1}$) foi obtido 3 – *CSTR*, para os experimentos 5 e 6 ($\bar{t} = 20\text{min}$; $Q_{\text{média}} = 2,61\text{L.h}^{-1}$; $V_{\text{média}} = 2,08\text{m.h}^{-1}$) foi obtido 2 – *CSTR*, e para os experimentos 11 e 12 ($\bar{t} = 40\text{min}$; $Q_{\text{média}} = 1,30\text{L.h}^{-1}$; $V_{\text{média}} = 1,03\text{m.h}^{-1}$) foi obtido 2 – *CSTR*.

Na realidade, os valores de $N - CSTR$ obtidos para os experimentos 1, 2, 5, 6, 11 e 12 mencionados acima foram arredondados por motivo de praticidade. No entanto, de modo mais preciso, os valores encontrados foram: 2,99 – *CSTR* para os experimentos 1 e 2; 1,93 e 1,89 – *CSTR* para os experimentos 5 e 6, respectivamente; e 1,74 e 1,63 – *CSTR* para os experimentos 11 e 12, respectivamente. Isso significa que para as condições dos experimentos desta tese, em que a parede do reator é lisa ou ao menos relativamente lisa (o coeficiente de rugosidade de Manning (n) para tubulações comerciais de pvc é de aproximadamente 0,0088, May et al (1986)) quando comparado com os exemplos a seguir (que se referem a estudos realizados em rios naturais e artificiais), com o aumento da velocidade do escoamento houve diminuição do número de dispersão. O mesmo comportamento foi encontrado nos trabalhos de Fernández-Sempere et al (1995), Nardi et al (1999), Carvalho (2008) e Méndez-Romero et al (2011). Nos três últimos foram utilizados reatores tubulares, em escala de bancada, com as paredes de vidro (Nardi et al, 1999), pvc (Carvalho, 2008) e acrílico (Méndez-Romero et al, 2011). O estudo de Fernández-Sempere et al (1995) foi realizado em uma estação de tratamento de esgotos municipal, em escala real.

Como exemplo, seguem nas Tabelas 6 e 7 os resultados experimentais obtidos por Nardi et al (1999) e Méndez-Romero et al (2011), respectivamente.

Tabela 6. Resumo do resultados experimentais no reator tubular.

$\bar{t}_r^*$ (h)	$N - CSTR$
3,2	10
6,8	9
10,1	8

* $\bar{t}_r$ = tempo de detenção hidráulica real obtido a partir da curva DTR, em ensaio tipo pulso, com uso de Rodamina WT.

Fonte: Nardi et al (1999).

Tabela 7. Parâmetros hidrodinâmicos obtidos por meio da curva DTR.

$Q_{média}$ (mL.min ⁻¹)	$N - CSTR$
2,29	1,44
3,79	1,48
13,00	1,49
27,90	1,51
110,00	3,17
204,00	8,89

Fonte: Méndez-Romero et al (2011).

Estudos realizados por Fischer (1968), Rutherford (1994), Kashefipour & Falconer (2002) e Perucca, Camporeale & Ridolfi (2009) demonstram resultados experimentais de ensaios com traçador em rios naturais e artificiais. Tais ambientes possuem a parede que sustenta o escoamento relativamente muito rugosa (o coeficiente de rugosidade de Manning (n) para canais naturais é de aproximadamente 0,040, Chow (1959)), quando comparado com a parede dos reatores utilizados nesta tese. Os resultados apresentados por esses autores foram adversos aos resultados apresentados no presente trabalho, e nos trabalhos de Nardi et al (1999), Carvalho (2008) e Méndez-Romero et al (2011). Com o aumento da velocidade do escoamento, no geral, houve aumento da dispersão do escoamento a qual foi determinada pelos autores por meio do coeficiente de dispersão longitudinal (D)[L².T⁻¹].

De acordo com Kashefipour & Falconer (2002), com a finalidade de estabelecer a melhor relação para prever o coeficiente de dispersão longitudinal em função de

parâmetros hidráulicos como profundidade do canal, largura do canal e velocidade do escoamento, 81 conjunto de dados foram coletados em 30 corpos de água dos Estados Unidos da América (EUA) e publicados por diversos autores (Fischer, 1968; McQuivey & Keefer, 1974; e Seo & Cheong, 1998). Como resultado da análise e tratamento desses dados, na Figura 41 está apresentado um gráfico que possui a relação, por meio de análise de regressão, entre o coeficiente de dispersão longitudinal (D) e a velocidade do escoamento.

Figura 41. Relação entre o coeficiente de dispersão longitudinal (D) e a velocidade.

Fonte: Kashefipour & Falconer (2002)

Verifica-se que nesses casos houve uma correlação positiva entre o aumento da velocidade de escoamento e coeficiente de dispersão longitudinal, ao contrário do que ocorreu nos escoamentos do reator 1 desta tese e nos trabalhos de Nardi (1999), Carvalho (2008) e Méndez-Romero et al (2011).

No entanto, não é possível ter uma conclusão definitiva a respeito desta comparação, entre os resultados de Kashefipour & Falconer (2002) e o outro grupo de pesquisadores (Nardi et al, 1999; Carvalho, 2008; e Méndez-Romero et al 2011), além dos resultados apresentados no reator 1 desta tese, pois as condições experimentais não foram exatamente as mesmas, além de haver diferença de escala física entre os escoamentos. Todavia, em estudos hidrodinâmicos realizados em unidades de floculação e decantação em escala real por Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011), destinados ao tratamento de águas de abastecimento, que possuem a parede

relativamente lisa, os resultados foram coerentes com os apresentados por Nardi et al (1999), Carvalho (2008), Méndez-Romero et al (2011) e ao reator 1 desta tese. Também foi coerente com o trabalho desses últimos autores os resultados apresentados por Fernández-Sempere et al (1995) que realizaram estudos de dispersão com traçadores em uma estação de tratamentos de esgotos em escala real da cidade de Alicante, Espanha, os quais podem ser visualizados na Tabela 8.

Tabela 8. Características do sistema estudado.

<i>Faixa de vazão</i> (. 10^4) ($m^3 \cdot s^{-1}$)	<i>D*</i> ($m^2 \cdot s^{-1}$)
2,6 - 6	0,553
6 - 14,3	0,351
11,6 - 16,6	0,245

* D = coeficiente de dispersão.

Fonte: Fernández-Sempere et al (1995).

Na Tabela 9 (N -CSTR e r^2 obtidos para os experimentos realizados nas etapas de calibração (reg. permanente) e validação (reg. não-permanente)) pode-se verificar que os resultados da avaliação hidrodinâmica apresentados com o uso dos reatores 2 e 3 foram contrários aos resultados do reator 1. Nos reatores 2 e 3, preenchidos com pérolas de vidro com $\varnothing_{médio} = 4,4mm$ e $2,4mm$, respectivamente, com o aumento da velocidade houve aumento da dispersão nos escoamentos. O número de reatores de mistura completa em série (N – CSTR) encontrados no reator 2, foi no mínimo 17 – CSTR para $\bar{t} = 10min$ e no máximo 30 – CSTR para $\bar{t} = 40min$. No reator 3, o valor mínimo encontrado foi 17 – CSTR para $\bar{t} = 10min$ e o valor máximo foi 29 – CSTR para $\bar{t} = 20min$. É muito provável que a contrariedade desses resultados com relação aos resultados obtidos no reator 1 deve-se pelos caminhos preferencias formados devido ao efeito parede. Com o aumento da velocidade o gradiente de velocidade entre as extremidades do reator (ocasionado pelos caminhos preferencias, mostrado na Figura 31b) e centro do reator torna-se mais intenso.

Como resultado haverá maior parcela de traçador que se antecipará com relação ao tempo de detenção hidráulico médio, e será aferida pela sonda de condutividade, resultando no efeito que foi indicado na Figura 30 (*Curva DTR para o experimento 24*). A consequência dessa antecipação será dar principalmente no aumento da variância da concentração da saída (σ_{θ}^2) das curvas DTR adimensionais obtidas. É possível notar essa interferência sobre σ_{θ}^2 ao comparar os experimentos 29-30 e 47-48, das Figuras 27 e 28, respectivamente, que foram realizados com $\bar{t} = 40min$ e os experimentos 17-18 e 35 e 35, das mesmas figuras, que foram realizados com $\bar{t} = 10min$. Nota-se que quanto mais massa de traçador é aferida de forma antecipada, maior será a variância da curva, pois o modelo será ajustado para todos os dados experimentais, independentemente da existência ou não de anomalias no escoamento.

Em contrapartida, como o modelo $N - CSTR$ não é capaz de representar os caminhos preferencias, pois têm como premissa a mistura completa na seção transversal do reator, haverá uma maior defasagem no ajuste do modelo aos dados experimentais para os casos de maior antecipação de massa de traçador, o que resulta em menores valores do coeficiente de determinação (r^2).

Resultados semelhantes ao que ocorreu nos reatores 2 e 3 foram encontrados por Furman et al (2005) ao correlacionar a velocidade de escoamento com o coeficiente de dispersão (D) em um reator tubular em escala reduzida (5 cm de diâmetro e 100cm de comprimento), preenchido com esferas de polipropileno com diâmetro de 2mm. Os experimentos também foram realizados em regime permanente e não-permanente de vazão. Nesta última forma, a variação de vazão foi realizada de modo semelhante a esta tese: oscilações senoidais cíclicas. Considerando-se que foram utilizadas três velocidades de escoamentos, sendo elas: $30,7m.h^{-1}$; $61,2m.h^{-1}$ e $91,8m.h^{-1}$; de acordo com o autor os escoamentos em regime permanente de vazão, foram obtidos,

respectivamente, para o coeficiente de dispersão (D) os valores $0,72\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$; $1,48\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ e $2,18\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. Para os escoamentos em regime não-permanente de vazão foram obtidos, respectivamente, para o coeficiente de dispersão (D) os valores $0,77\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$; $1,57\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ e $2,24\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Os resultados apresentados por Furman et al (2005), que mostram a obtenção de valores muito próximos do coeficiente de dispersão (D) para as situações de regime permanente e não-permanente, subsidiaram a hipótese adotada no passo ii' da etapa de validação com relação a forma de escolha do reator a ser submetido à validação, que reescrevendo foi a seguinte: "...Considerando a sequência de reatores presentes na Plataforma 2, o reator de mistura completa em série escolhido para ser submetido à validação no próximo passo (passo iii' – *Validação do modelo*) foi aquele em que foi encontrado o melhor valor para o coeficiente de determinação (r^2), considerando-se as duplicatas realizadas no passo ii da etapa de calibração (*Determinação do número de reator de mistura completa em série (N – CSTR)*). Portanto, está sendo considerada a hipótese de que a mistura do escoamento ou o número de reatores de mistura completa em série não se alteram quando o reator funciona com a vazão em regime não-permanente."

5.3.1. Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) em regime não-permanente: validação do modelo

Os experimentos dessa etapa foram diferentes daqueles apresentados na etapa de calibração, pois foram realizados em regime não-permanente de vazão. Entretanto, foram utilizados os mesmos tempos de detenção hidráulica e também foram considerados os mesmos números de reatores de mistura completa em série ($N - CSTR$) obtidos no passo ii da etapa de calibração do modelo. Os resultados experimentais para validação do modelo e confirmação de suas previsões estão apresentados nas Figuras 42 a 47.

Nessa etapa o nível de aproximação dos resultados de previsão do modelo aos dados reais foi obtido pelo coeficiente de determinação (r^2) que representa, neste caso, a capacidade do modelo de prever ou explicar o comportamento hidrodinâmico do reator. Ressalta-se que nessa etapa não foi utilizada qualquer ferramenta de ajuste do modelo aos dados reais obtidos experimentalmente, como por exemplo, o método dos mínimos quadrados utilizado na etapa de calibração.

Figura 42. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 1 em regime não-permanente de vazão com $Q_\alpha = 0.4$.

Figura 43. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 1 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.8$.

Verifica-se que o modelo foi capaz de prever satisfatoriamente os escoamentos utilizados no reator 1. Foram obtidos, por exemplo, os coeficientes de determinação 0,891; 0,859 e 0,852 para os experimentos 14, 15 e 16, respectivamente.

No reator 1 a dispersão do traçador foi maior do que as ocorridas nos reatores 2 e 3. No primeiro as previsões demonstraram um comportamento hidrodinâmico típico de 2-CSTR, nos outros dois foram encontrados elevados valores de reatores de mistura

completa em série, variando de 13-CSTR a 28-CSTR, o que caracteriza esses escoamentos como pistonado.

Figura 44. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 2 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.4$.

Figura 45. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 2 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.8$.

Figura 46. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 3 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.4$.

Figura 47. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 3 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.8$.

Nas simulações realizadas para os reatores 2 e 3 também foi possível verificar que o modelo foi capaz de prever satisfatoriamente os escoamentos levando-se em consideração os valores de r^2 obtidos.

Para essas simulações foi verificado que o modelo aparentemente representou um comportamento típico de um escoamento com presença de efeito parede, como verificado nos experimentos realizados na etapa de calibração. Esse comportamento está nítido nos resultados da Figura 45 (Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 2 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.8$), como indicado no experimento 22 da Figura 48.

Figura 48. Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o experimento 22.

Visto que conceitualmente esse modelo considera um perfil de velocidade uniforme na seção transversal do reator, não sendo capaz de representar numericamente o gradiente de velocidade que ocorre entre os caminhos preferenciais e demais regiões, não é possível concluir que para esses casos o modelo realmente está representando o

efeito parede, mas sim a possibilidade de que este comportamento seja proveniente da variação senoidal cíclica de vazão.

Sendo assim, nesses escoamentos haverá a presença de dois mecanismos que antecipam a chegada de parcelas de traçador na saída do reator: i) o regime não-permanente de vazão, e ii) o efeito parede. Este último continua sendo um fator responsável pela atenuação ou redução dos valores do r^2 no ajuste do modelo aos dados experimentais visto a limitação do modelo com relação à representação numérica deste efeito.

Na Tabela 9 (*N-CSTR e r^2 obtidos para os experimentos realizados nas etapas de calibração (reg. permanente) e validação (reg. não-permanente)*) está apresentado uma síntese com o número de reatores de mistura completa em série (*N – CSTR*) e o coeficiente de determinação (r^2) para todos os experimentos realizados na etapa de calibração (regime permanente) e validação (regime não-permanente) do novo modelo, por meio das curvas DTR.

A partir de todos os valores do coeficiente de determinação (r^2) obtidos para os escoamentos em regime não-permanente, com $Q_a = 0,4$ e $0,8$, apresentados na Tabela 9, é possível obter 0,848 como sendo a média da somatória desses valores. Considerando-se que o coeficiente de determinação (r^2) deve ser interpretado como a proporção de variação total da variável dependente (E_θ) que é explicada pela variação da variável independente (θ), entende-se que o novo modelo é capaz de explicar em média 84,8% do comportamento dos escoamentos estudados nesta tese. Assim, mostra-se a aderência do modelo aos dados experimentais.

Tabela 9. $N - CSTR$ e r^2 obtidos para os experimentos realizados nas etapas de calibração (reg. permanente) e validação (reg. não-permanente).

Reator	$\bar{t}$ (min)	$Q_{média}$ (L.h ⁻¹)	Regime permanente			Regime não-permanente					
			$Q_a = 0,0$			$Q_a = 0,4$			$Q_a = 0,8$		
			Cód.	N-CSTR	Modelo convencional (r^2)	Cód.	N-CSTR	Novo modelo (r^2)	Cód.	N-CSTR	Novo modelo (r^2)
1	10	5,21	1	3	0,941	3	3	0,750	-	-	-
			2	3	0,945	4	3	0,752	-	-	-
	20	2,61	5	2	0,870	7	2	0,670	9	2	0,779
			6	2	0,806	8	2	0,769	10	2	0,776
	40	1,30	11	2	0,670	13	2	0,761	15	2	0,859
			12	2	0,828	14	2	0,891	16	2	0,852
2	10	1,74	17	17	0,879	19	17	0,959	21	17	0,915
			18	17	0,853	20	17	0,958	22	17	0,927
	20	0,87	23	19	0,865	25	19	0,952	27	19	0,896
			24	17	0,795	26	19	0,929	28	19	0,896
	40	0,44	29	23	0,974	31	23	0,966	33	23	0,944
			30	20	0,968	32	23	0,964	34	23	0,916
3	10	1,53	35	21	0,757	37	24	0,922	39	24	0,747
			36	24	0,820	38	24	0,903	40	24	0,726
	20	0,77	41	29	0,945	43	29	0,881	45	29	0,893
			42	23	0,775	44	29	0,904	46	29	0,923
	40	0,38	47	25	0,827	49	28	0,404	51	28	0,771
			48	28	0,940	50	28	0,815	52	28	0,695

Na Tabela 10 estão apresentados os valores de recuperação de massa de traçador que foram obtidos nos experimentos realizados nos reatores 1, 2 e 3 nas etapas de calibração (reg. permanente) e validação (reg. não-permanente).

Tabela 10. Recuperação de massa de traçador para os experimentos realizados nos reatores 1, 2 e 3.

Reator	$\bar{t}$ (min)	Regime permanente		Regime não-permanente			
		$Q_a=0.0$		$Q_a=0.4$		$Q_a=0.8$	
		Cód.	Recuperação (%)	Cód.	Recuperação (%)	Cód.	Recuperação (%)
1	10	1	87,6	3	61,1	-	-
		2	80,7	4	57,8	-	-
	20	5	90,9	7	94,0	9	95,0
		6	85,0	8	92,0	10	97,1
	40	11	71,0	13	66,0	15	94,0
		12	73,0	14	87,5	16	96,3
2	10	17	96,1	19	83,3	21	69,7
		18	85,2	20	83,8	22	69,4
	20	23	81,4	25	76,0	27	63,6
		24	83,5	26	73,2	28	68,3
	40	29	78,1	31	75,0	33	68,5
		30	82,2	32	73,1	34	66,5
3	10	35	81,9	37	72,6	39	65,7
		36	82,0	38	75,0	40	66,0
	20	41	79,7	43	60,7	45	58,3
		42	82,8	44	72,8	46	52,8
	40	47	81,8	49	65,7	51	68,3
		48	77,5	50	66,8	52	67,0

É possível observar nos resultados da Tabela 10 que geralmente as piores condições de recuperação de massa de traçador ocorreram para os experimentos realizados com o maior tempo de detenção hidráulica, ou seja, menor velocidade de escoamento. Além disso, as recuperações foram piores nos reatores com preenchimentos interno com pérolas de vidro, reatores 2 e 3, sendo mais desfavorável para o último.

De acordo com esses dados é provável que exista uma interação do tipo íon-dipolo dos íons do traçador com a superfície das pérolas de vidro (Atkins & Jones, 2006). Quando o meio está preenchido com as pérolas de menor diâmetro, como é o caso do reator 3, há uma maior área superficial disponível para contato das pérolas com os íons dos traçadores. E ainda, escoamentos com tempo de detenção hidráulica elevado possuem uma força de arrasto menor que pode ser insuficiente para a retirada ou lavagem dos íons que eventualmente ficaram adsorvidos nas paredes das pérolas de vidro.

Havendo uma parcela do traçador adsorvida no material de preenchimento do reator, é comum que essa massa seja liberada lentamente ao longo da corrente hidráulica do escoamento e como resultado haverá a formação de uma típica cauda na curva de saída do traçador (curva E). Esse fenômeno foi denominado de "“tailing phenomenon”" ou "fenômeno cauda" por Jimenez et al (1988).

Em uma análise comparativa entre as Figuras 44 e 45 (Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 2 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.4$ e 0.8 , respectivamente) e 46 e 47 (Novo modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 3 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.4$ e 0.8 , respectivamente), nota-se que apesar de ocorrido em pequenas proporções, houve a formação do "fenômeno cauda" nos resultados experimentais do reator 3, principalmente quando $Q_a = 0.4$.

5.4. Comparativo entre o modelo convencional (regime permanente) e o novo modelo (regime não-permanente)

Nesta seção há uma comparação entre o modelo convencional e o novo modelo para os escoamentos em regime não-permanente. O intuito é mostrar a diferença de ajuste entre os dois modelos para os escoamentos em regime não-permanente de vazão e verificar de forma quantitativa, por meio do coeficiente de determinação (r^2), o modelo mais adequado para esse tipo de situação.

Inicialmente apresenta-se uma comparação gráfica e numérica, por meio das Figuras 49 a 52, em que foram escolhidos alguns experimentos que obtiveram bom ajuste ao novo modelo. Essa análise foi realizada para verificar a potencialidade de uso do novo modelo em substituição ao modelo convencional para os escoamentos em regime não-permanente de vazão, com variação senoidal cíclica.

Posteriormente, apresenta-se uma tabela (Tabela 11) que contém dados de todos os experimentos realizados em regime não-permanente e as melhorias obtidas com o uso do novo modelo no ajuste aos dados experimentais em comparação com o modelo convencional.

Nas Figuras 49 a 52 estão apresentados os gráficos comparativos entre o modelo convencional e o novo modelo para os experimentos 8, 15, 21 e 38, respectivamente, tomando-se como referência o coeficiente de determinação (r^2).

Figura 49. Gráfico comparativo entre o modelo convencional (linha preta tracejada) e o novo modelo (linha vermelha contínua) para o experimento 8, realizado no reator 1 (sem preenchimento), $2 - CSTR$, $Q_a = 0.4$.

Figura 50. Gráfico comparativo entre o modelo convencional (linha preta tracejada) e o novo modelo (linha vermelha contínua) para o experimento 15, realizado no reator 1 (sem preenchimento), $2 - CSTR$, $Q_a = 0.8$.

Figura 51. Gráfico comparativo entre o modelo convencional (linha preta tracejada) e o novo modelo (linha vermelha contínua) para o experimento 21, realizado no reator 2 (pérolas de vidro com $\phi_{\text{médio}} = 4,4\text{mm}$), **17 – CSTR**, $Q_a = 0.8$.

Figura 52. Gráfico comparativo entre o modelo convencional (linha preta tracejada) e o novo modelo (linha vermelha contínua) para o experimento 21, realizado no reator 3 (pérolas de vidro com $\phi_{\text{médio}} = 2,4\text{mm}$), **24 – CSTR**, $Q_a = 0.4$.

Comprando-se os valores do coeficiente de determinação (r^2), obtidos para o modelo convencional e o novo modelo com relação aos experimentos 8, 15, 21 e 38, o

novo modelo foi capaz de atingir avanços de ajuste na ordem de 20% para o experimento 8; 120,3% para o experimento 15; 32% para o experimento 21 e 33,6% para o experimento 38.

Verifica-se que dentre os resultados experimentais apresentados nas Figuras 49 a 52, o avanço mais significativo foi obtido no experimento 15 realizado no reator 1, sem preenchimento. Neste reator os escoamentos apresentaram maior dispersão, quando comparado com os escoamentos realizados nos reatores 2 e 3 (que possuíam recheio), pois foram obtidos de 2 a 3 – *CSTR*. Em contrapartida, os escoamentos nos reatores 2 e 3 apresentaram de 17 a 29 – *CSTR*, como pode-se verificar nas curvas DTR apresentadas ao longo da seção *Resultados e Discussão* dessa tese e em síntese na Tabela 9 (*N-CSTR e r^2 obtidos para os experimentos realizados nas etapas de calibração (reg. permanente) e validação (reg. não-permanente)*).

Sendo assim, uma possível justificativa para o fato de o novo modelo ter apresentado melhores avanços para os experimentos realizados no reator 1 é que, como já descrito anteriormente, em situações de dispersões muito elevadas há o espalhamento do traçador em todo o reator ou em parte significativa do mesmo, de modo que a massa de traçador sai rapidamente de seu interior em concentrações relativamente baixas (devido ao efeito de diluição) e as alterações no escoamento ao longo de tempo, como por exemplo as oscilações de vazão, são detectadas em sua aferição. Como o novo modelo pôde representar muito bem essas oscilações de vazão, de modo a acompanhar as variações de concentração de traçador como mostrado nas curvas DTR dos experimentos 8 e 15, houve um bom ajuste aos dados experimentais para essas condições. Isso não foi possível ser realizado com o modelo convencional, pois o mesmo não é capaz de representar a variação de vazão, obtendo-se em sua aplicação

baixos valores do coeficiente de determinação (r^2), principalmente para essas situações de elevada dispersão no escoamento.

Por outro lado, as dispersões relativamente baixas encontradas nos escoamentos dos reatores 2 e 3, como apresentadas nas curvas DTR dos experimentos 21 e 38, são resultantes da dificuldade de espalhamento do traçador ao longo do escoamento, o que ocasiona uma saída mais concentrada da pluma de traçador e em um período de tempo mais curto (com relação à passagem da pluma de traçador na saída do reator). Nesses casos pode haver a atenuação ou diminuição dos efeitos ocasionados pela oscilação de vazão sobre a aferição da concentração de traçador na saída do reator ou em qualquer ponto em seu interior. Esta atenuação reduz a diferença nos valores de ajuste aos dados experimentais entre o modelo convencional e o novo modelo.

Na Tabela 11 estão apresentados os dados comparativos de todos os experimentos realizados em regime não-permanente de vazão e as melhorias obtidas, em termos percentuais, com o uso do novo modelo no ajuste aos dados experimentais em comparação com o ajuste obtido com o uso do modelo convencional.

Com os resultados apresentados na Tabela 11 no que se refere à melhoria de ajuste do novo modelo com relação ao modelo convencional, verifica-se que em quase todos os experimentos houve melhoria, ou seja, o novo modelo representa mais adequadamente o comportamento dos escoamentos desenvolvidos neste trabalho em regime não-permanente de vazão, com oscilação senoidal cíclica, se for considerado como critério de comparação o coeficiente de determinação (r^2). A exceção ocorreu para os experimentos 49, 50, 51 e 52, os quais foram realizados no reator 3 (preenchido com pérolas de vidro de diâmetro médio ($\emptyset$) de 2,4mm), $\bar{t} = 40min$, $Q_{média} = 0,38L.h^{-1}$, e com amplitudes de vazão (Q_a) de 0,4 (experimentos 49 e 50) e 0,8 (experimentos 51 e 52). Para esses casos não houve melhoria quando utilizado o

novo modelo o que indica, se for considerado como critério de avaliação o coeficiente de determinação (r^2), que para essas condições não é necessário utilizar o novo modelo.

Tabela 11. Comparação no ajuste dos dados experimentais em regime não-permanente para o novo modelo e o modelo convencional.

Reator	$\bar{t}$ (min)	$Q_{média}$ (L.h ⁻¹)	Regime não-permanente									
			$Q_a = 0,4$					$Q_a = 0,8$				
			Cód.	N-CSTR	Novo modelo (r ²)	Modelo convencional (r ²)	Melhoria ⁸ de ajuste (%)	Cód.	N-CSTR	Novo modelo (r ²)	Modelo convencional (r ²)	Melhoria ⁹ de ajuste (%)
1	10	5,21	3	3	0,750	0,527	46,3	-	-	-	-	-
			4	3	0,752	0,734	2,5	-	-	-	-	-
	20	2,61	7	2	0,670	0,439	52,6	9	2	0,779	0,462	68,6
			8	2	0,769	0,641	20,0	10	2	0,776	0,443	75,2
	40	1,30	13	2	0,761	0,592	28,5	15	2	0,859	0,390	120,3
			14	2	0,891	0,771	15,6	16	2	0,852	0,424	100,9
2	10	1,74	19	17	0,959	0,764	25,5	21	17	0,915	0,693	32,0
			20	17	0,958	0,762	25,7	22	17	0,927	0,752	23,3
	20	0,87	25	19	0,952	0,749	27,1	27	19	0,896	0,771	16,2
			26	19	0,929	0,663	40,1	28	19	0,896	0,772	16,1
	40	0,44	31	23	0,966	0,785	23,1	33	23	0,944	0,802	17,7
			32	23	0,964	0,792	21,7	34	23	0,916	0,795	15,2
3	10	1,53	37	24	0,922	0,727	26,8	39	24	0,747	0,321	132,7
			38	24	0,903	0,676	33,6	40	24	0,726	0,339	114,2
	20	0,77	43	29	0,881	0,445	98,0	45	29	0,893	0,262	240,8
			44	29	0,904	0,444	103,6	46	29	0,923	0,210	339,5
	40	0,38	49	28	0,404	0,694	-41,8	51	28	0,771	0,918	-16,0
			50	28	0,815	0,935	-12,8	52	28	0,695	0,894	-22,3

^{8,4} Referem-se à melhoria obtida quando se faz uso do novo modelo. A equação utilizada foi:

$$\text{Melhoria de ajuste (\%)} = \frac{r^2 \text{ Novo modelo} - r^2 \text{ Modelo convencional}}{r^2 \text{ Modelo convencional}} \cdot 100$$

É possível verificar na Tabela 11 que, no geral, os melhores avanços no ajuste foram obtidos para os experimentos com maior amplitude de vazão ($Q_a = 0,8$). Apenas em caráter de comparação, realizando-se a somatória de todos os resultados apresentados na coluna “Melhoria de ajuste (%)” para a condição $Q_a = 0,4$, resulta-se em 536,1% de melhoria, para a condição $Q_a = 0,8$, a somatória da mesma coluna resulta em 1274,5% de melhoria. Esse resultado indica que quanto maior for a amplitude de vazão pode ser ainda mais necessário o uso do novo modelo. A diferença dos resultados provenientes da aplicação do modelo convencional na condição de existência de amplitudes de vazão deve-se ao fato de que conceitualmente este modelo não é capaz de representar numericamente, nas simulações, qualquer alteração de regime de vazão que se diferencie do regime permanente.

Desta maneira, os valores apresentados na Tabela 11 referentes ao reator 1, comprovam a dedução apresentada na seção 5.1 (*Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) em regime permanente e não-permanente: simulações virtuais com o software Vensim*) a qual indica que “é mais vantajoso utilizar o modelo desenvolvido nesta tese quando os escoamentos tenderem a um menor número de reatores de mistura completa em série e maiores valores de Q_a ”.

5.5. Eficiência hidráulica dos reatores

Nas figuras abaixo, Figuras 53 a 58, estão apresentados alguns resultados experimentais para a determinação da eficiência hidráulica dos reatores 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Os demais resultados estão apresentados no Apêndice. Por meio de análise gráfica e utilizando a metodologia proposta por Wolf & Resnick (1963); Rebhun & Argaman, (1963); e Rebhun & Argaman (1965) foram obtidos os dados das Tabelas 12 e 13 que

possuem as frações de escoamentos do tipo pistão, mistura completa e zonas mortas em cada experimento.

Ressalta-se que todos os experimentos desta seção (*Eficiência hidráulica dos reatores*) foram realizados em regime permanente de vazão.

Figura 53. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 1.

Figura 54. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 11.

Figura 55. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 17.

Figura 56. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 29.

Figura 57. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 35.

Figura 58. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 47.

Nas Tabelas 12 e 13 estão apresentados os resultados experimentais referentes às frações de escoamentos do tipo pistão (FP), mistura completa (MC) e zonas mortas (ZM) em cada experimento, além do percentual de recuperação de massa de traçador (Rec.).

Tabela 12. Frações de escoamentos do tipo pistão, mistura completa, zonas mortas e percentual de recuperação de massa nos reatores 1, 2 e 3.

Reator	$\bar{t}$ (min)	$Q_{média}$ (L.h ⁻¹)	Cód.* [NaCl]	FP (%)	MC (%)	ZM (%)	Rec. (%)
1	10	5,21	1	59	41	10	87,6
			2	62	38	12	80,7
	40	1,30	11	82	38	33	71,0
			12	71	29	35	73,0
2	10	1,74	17	85	15	8	96,1
			18	86	14	10	85,2
	40	0,44	29	89	11	7	78,1
			30	88	12	8	82,2
3	10	1,53	35	90	10	10	81,9
			36	90	10	9	82,0
	40	0,38	47	90	10	10	81,8
			48	89	11	7	77,5

Legenda: (*) Código do experimento e [traçador utilizado]. FP = fluxo pistonado; MC = mistura completa; ZM = zonas mortas; e Rec. = recuperação de massa de traçador.

Tabela 13. Frações de escoamentos do tipo pistão, mistura completa, zonas mortas e percentual de recuperação de massa nos reatores 4, 5 e 6.

Reator	$\bar{t}$ (min)	$Q_{média}$ (L.h ⁻¹)	Cód.* [NaCl]	FP (%)	MC (%)	ZM (%)	Rec. (%)	Cód.* [KCl]	FP (%)	MC (%)	ZM (%)	Rec. (%)
4	10	0,35	1'	73	27	16	75,6	3'	75	25	13	80,2
			2'	66	34	13	75,8	4'	69	31	11	70,8
	40	0,08	5'	69	31	21	65,7	7'	71	29	17	84,9
			6'	68	32	15	77,0	8'	67	33	17	87,0
5	10	0,16	9'	73	24	8	57,3	11'	67	33	8	65,9
			10'	70	30	8	66,0	12'	56	44	3	75,8
	40	0,039	13'	69	31	4	64,7	15'	68	32	10	63,6
			14'	70	30	4	64,7	16'	81	19	22	72,7
6	10	0,15	17'	80	20	7	52,8	19'	62	38	6	72,1
			18'	82	18	26	63,2	20'	71	29	7	68,4
	40	0,037	21'	71	29	8	34,6	23'	77	23	19	35,9
			22'	82	18	18	35,1	24'	78	22	16	46,4

Legenda: (*) Código do experimento e [traçador utilizado]. FP = fluxo pistonado; MC = mistura completa; ZM = zonas mortas; e Rec. = recuperação de massa de traçador.

No que se refere a relação entre a velocidade do escoamento e o número de dispersão (d), foi apresentado uma incoerência entre os resultados experimentais do

reator 1 (Tabela 12) com relação aos resultados apresentados, para o mesmo reator e nas mesmas condições de vazão, na etapa de calibração do modelo. De acordo com a Tabela 12, houve uma tendência ao escoamento pistonado com a diminuição da velocidade do escoamento. Ao contrário, na Figura 32 (*Modelo N-CSTR e resultados experimentais para o reator 1 (sem recheio) em regime permanente de vazão*), nota-se que os escoamentos mais lentos resultaram em um número de reatores de mistura completa em série menor do que os escoamentos mais rápidos. Considerando a relação $d = \frac{D}{uL}$ apresentada na seção 3.6 (*O número de Péclet*), os resultados apresentados na Figura 32 são aparentemente mais consistentes e coerentes com a respectiva relação.

Os demais resultados foram coerentes com os resultados apresentados nas etapas de calibração do modelo sendo que houve, de modo geral, nos reatores preenchidos com pérolas de vidro, um comportamento hidrodinâmico predominantemente pistonado. Além disso, os resultados dessa seção demonstraram a existência de frações de zonas mortas relativamente baixas.

Um resultado interessante que deve ser notado na Tabela 12 é o percentual de zonas mortas obtidos nos experimentos 11 e 12 ($\bar{t} = 40min$), sendo 33% e 35%, respectivamente, que correspondem ao maior percentual encontrado para todas as condições experimentais utilizadas neste trabalho. Nas figuras que mostram os valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para os experimentos 11 e 12 observa-se um comportamento diferenciado de decaimento dos valores de $\log[1 - F(t)]$ com o aumento de θ , que representam o aumento atípico do percentual de zonas mortas no reator.

As baixas vazões ($\bar{t} = 40min$) também influenciaram na obtenção de elevadas frações de zonas mortas do reator 4, o qual assim como o reator 1 não possui preenchimento em seu interior. Para esse tempo de detenção hidráulica foram obtidos

para os experimentos 5' e 6' (*NaCl*) e 7'e 8'(*KCl*) os percentuais de 18% e 17% de zonas mortas, respectivamente.

Nota-se ainda, no reator 4 que considerando os valores médios de frações de escoamento pistonado, mistura completa e zonas mortas, para os dois traçadores salinos, com o aumento da velocidade do escoamento, há tendência a um escoamento mais pistonado e significativa redução das frações de zonas mortas. Resultados semelhantes foram encontrados por Di Bernardo, Dantas & Voltan (2011) e por Méndez-Romero et al (2011).

Di Bernardo, Dantas & Voltan (2011) apresentaram um estudo hidrodinâmico de uma unidade de floculação mecanizada seguida por decantação convencional de uma ETA ("Estudo de caso 5") em que o aumento de 35% da vazão afluyente ocasionou um aumento de 5 vezes o número de reatores de mistura completa em série para a floculação (passando de 6-CSTR para 31-CSTR), e em 3 vezes o número de reatores para a etapa de decantação (passando de 7-CSTR para 21-CSTR).

Méndez-Romero et al (2011) apresentaram a relação do aumento da vazão de escoamento sobre o número de Péclet (P_e), o número de reatores de mistura completa em série obtidos ($N - CSTR$) e o volume de zonas mortas, como pode-se visualizar na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros hidrodinâmicos obtidos a partir da curva DTR.

$Q_{média}$ (mL.min ⁻¹)	P_e (-)	$N - CSTR$	Volume de zonas mortas (mL)
2,29	3,15	1,44	2140
3,79	4,90	1,48	1573
13,00	5,10	1,49	1240
27,90	5,30	1,51	1086
110,00	9,05	3,17	812
204,00	21,20	8,89	726

Fonte: Méndez-Romero et al (2011)

O uso do *KCl* como traçador nos reatores 4, 5 e 6 foi realizado para verificar se haveria maior potencial de recuperação de massa desse soluto, para as condições experimentais adotadas nesse trabalho, quando comparado com o uso de *NaCl*. Uma característica do traçador importante nessa análise é o coeficiente de difusão molecular do soluto quando dissolvido no meio fluido. Como o meio fluido utilizado nessa tese para o transporte hidráulico dos traçadores foi a água destilada, foi realizado uma análise teórica da previsão do que poderia ocorrer considerando alguns dados da literatura para esse tipo de fluido.

Para a difusão de um composto químico na fase líquida de uma solução diluída, o coeficiente de difusão pode ser determinado pela equação de Stokes-Einstein se o raio do soluto for maior do que o raio do solvente (Jost, 1952 apud Flury & Gimmi, 2002), sendo

$$D_m = \frac{kT}{6\pi\mu r_m} \quad [66]$$

Em que D_m [$L^2.T^{-1}$] é o coeficiente de difusão molecular, k [$ML^2T^{-1}K^{-1}$] é a constante de Boltzmann ($k=1.380 \times 10^{-23} J K^{-1}$), T [K] é a temperatura absoluta, μ [$ML^{-1}T^{-1}$] a viscosidade dinâmica do líquido, e r_m [L] é o raio do soluto. De acordo com os autores a equação 51 é uma dentre outras aproximações empíricas, que demonstram a existência de uma dependência proporcional da difusão molecular com a temperatura, e inversamente proporcional da difusão molecular com a viscosidade e o tamanho do soluto, o qual pode ser obtido pelo raio, volume molar ou peso molecular.

Por meio da equação [66] é também possível verificar que para uma dada temperatura e viscosidade as partículas grandes são mais lentas do que partículas menores. Essa observação pode explicar a diferença do percentual de recuperação dos traçadores *NaCl* e *KCl* nos resultados experimentais apresentados na Tabela 13. Nota-se

que quando utilizada a solução de KCl como traçador foram obtidos, no geral, os melhores resultados de recuperação de massa.

Quando um soluto, que neste caso é a solução traçadora, é diluído em um solvente há a solvatação dos íons, de modo que nessa situação o coeficiente de difusão iônica define a mobilidade iônica do composto no meio. A partir do valor do coeficiente de difusão iônica é possível prever, principalmente em escoamentos mais lentos, se os íons solvatados ($Na_{(aq)}^+$ e $Cl_{(aq)}^-$ ou $K_{(aq)}^+$ e $Cl_{(aq)}^-$) chegarão simultaneamente até o detector iônico da sonda. Neste trabalho, a aferição foi realizada por uma sonda de condutividade (Foto 6), que por sua vez possui dois eletrodos, o cátodo e o ânodo. Sabe-se que neste tipo de equipamento a condutividade iônica só é aferida quando ambos os íons estão adsorvidos no cátodo e no ânodo da sonda. Caso contrário, a presença de apenas um dos íons não é suficiente para fechar o circuito da sonda e a medida não é realizada.

Flury & Gimmi (2002) apresentaram os valores do coeficiente de difusão iônica para diversos íons solvatados em água a 25°C, a partir do estudo de Lide (1994), Tabela 15.

Tabela 15. Coeficientes de difusão iônica em água para diluições a 25°C.

<i>Cátion</i>	$D_m(10^{-9}m^2s^{-1})$	<i>Ânion</i>	$D_m(10^{-9}m^2s^{-1})$
Na^+	1,334	Cl^-	2,032
K^+	1,957	-	-

A partir desses dados é possível verificar uma diferença entre a mobilidade iônica do $Na_{(aq)}^+$ e $Cl_{(aq)}^-$ ao sofrer a solvatação no meio aquoso, o que justifica a menor porcentagem de recuperação desse traçador. Além disso, os íons $K_{(aq)}^+$ e $Cl_{(aq)}^-$ possuem mobilidade iônica semelhante, sendo essa uma propriedade que otimiza a detecção

desses íons em função do tempo, resultando em maiores percentuais de recuperação de massa.

Essa caracterização em conjunto com os resultados experimentais apresentados na Tabela 13 mostra que o traçador *KCl* é mais adequado para as condições experimentais desse estudo, sendo recomendado o seu uso em estudos realizados futuramente, em substituição ao *NaCl*.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Considerando que atualmente a caracterização hidrodinâmica de escoamentos em regime não-permanente de vazão em unidades de tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias são geralmente realizados com uso do equacionamento deduzido para escoamentos em regime permanente, é possível concluir, levando-se em consideração o coeficiente de determinação (r^2), que o modelo proposto nessa tese é mais adequado para essas situações. Por meio dos resultados demonstra-se que a determinação das características hidrodinâmicas de reatores relacionadas com a mistura do escoamento e tempo de detenção hidráulica requer modelos matemáticos que consideram o comportamento da vazão de entrada em relação ao tempo.

Neste trabalho ficou evidenciado que a diferença entre os resultados obtidos aplicando-se o modelo em regime permanente e em regime não-permanente de vazão são influenciados pelo tempo de detenção e amplitude da variação da vazão. Em geral menores tempos de detenção hidráulica (10 e 20 min, de acordo com a Tabela 11) e maior amplitude de variação de vazão ($Q_a = 0,8$, de acordo com a Tabela 11) resulta em maior diferença no ajuste entre os modelos, com vantagens de aplicação para o modelo deduzido para regime não-permanente.

O uso do presente modelo é recomendado para as condições experimentais iguais ou que se aproximam das mesmas realizadas nesse trabalho. O modelo foi validado para experimentos realizados em escala de laboratório, com reatores tubulares com parede lisa (pvc), sem agitadores, com meio abiótico e com escoamento de água destilada.

Verifica-se que as propriedades dos traçadores salinos em estudos hidrodinâmicos devem ser observadas visto que diferentes traçadores apresentam

diferentes percentuais de recuperação de massa quando utilizado uma sonda portátil para a quantificação da concentração ao longo do tempo e do espaço. Uma das propriedades que demonstrou ser de grande importância foi a mobilidade iônica dos íons após a solvatação do soluto no escoamento. De acordo com a análise realizada nos resultados desse trabalho, observa-se que se forem utilizadas soluções salinas com íons que possuem mobilidade iônica semelhantes ou com valores próximos, poderão haver melhores resultados de recuperação de massa.

Apesar de na realidade ocorrer a dispersão do traçador por meio da advecção diferenciada, que é ocasionada pela viscosidade do fluido, que por consequência forma um gradiente de velocidade do mesmo lateralmente (transversal) e longitudinalmente ao escoamento, esse fenômeno não foi significativo (principalmente com relação ao gradiente lateral) nos experimentos realizados, e deve-se ter ocorrido em pequenas proporções devido a pequena escala dos reatores utilizados. Chega-se nessa conclusão pois o modelo desenvolvido não considera como premissa a dispersão lateral ao escoamentos e ainda assim foram obtidos valores de ajustes (r^2) relativamente satisfatórios. Se forem realizados estudos de *scale-up*, que contemplem o aumento de escala de unidades de bancada ou piloto é possível que o modelo desenvolvido não seja aplicável, pois serão formados importantes gradientes de massa bi e tridimensionais que o modelo desenvolvido e o modelo convencional, os quais são conceitualmente unidimensionais, serão incapazes de quantificá-los. Nesse aspecto deve analisada a possibilidade de aplicação de outras ferramentas computacionais que permitem a representação dessa variabilidade espacial e temporal, como por exemplo, o uso de CFD.

Diante dos resultados encontrados sugere-se como trabalhos futuros:

- ✓ Realizar experimentos com meio biótico para verificar as limitações dos traçadores nessas condições e as possíveis interferências da variação de vazão sobre o comportamento dos microrganismos e substratos;
- ✓ Realizar experimentos em escala real para diversos tipos de sistemas de tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias para verificar a resposta do modelo para essas condições;
- ✓ Visto que o modelo desenvolvido tem como premissa ser unidimensional, é provável que em muitos sistemas em escala real sua aplicação não tenha o mesmo êxito quando comparado com as condições utilizadas nessa tese. Por isso, sugere-se que todos os ensaios realizados nessa tese sejam repetidos num ambiente computacional com escoamento tridimensional a partir do uso de ferramentas de CFD. A aplicação dessa técnica poderá trazer explicações mais detalhadas a respeito das deficiências hidráulicas que ocorreram no interior dos reatores e que não foram possíveis de serem explicadas com o uso do presente o modelo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMINI, N. & HASSAN, Y. A. Experimental study of bypass flow in near wall gaps of a pebble bed reactor using hot wire anemometry technique. *Ann. Nuc. Ener.*, v. 65, p. 60-71, 2014.

ANDRADE, M. A. N. Procedimentos para simulação física de reatores anaeróbios de escoamento ascendente e manta de lodo (UASB), visando o estudo de seu comportamento hidrodinâmico. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

ARANTES, E. J. Caracterização do escoamento sobre vertedouros em degraus via CFD. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

ARCEIVALA, S. J. Wastewater treatment and disposal: engineering and ecology in pollution control. Marcel Dekker, New York, 1981.

ATKINS, P. & JONES, L. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3º ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BABUSKA, I. & ODEN, J. T. Verification and validation in computational engineering and science: basic concepts. *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, v. 193, n. 36-38, p. 4057-4066, 2004.

BENKHELIFA, H. et al. Study of the hydrodynamic behaviour of the batch and continuous torus reactor in laminar and turbulent flow regimes by means of tracer methods. *Chem. Eng. Sci.*, v. 55, p. 1871-1882, 2000.

BIANCHI, E. et al. Numerical simulation of heat transfer in the near-wall region of tubular reactors packed with metal open-cell foams. *Chem. Eng. J.*, v. 264, p. 268-279, 2015.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E. & LIGHTFOOT, E. N. Transport phenomena, 2nd ed, 2002.

BODIN, H. et al. Tracer behaviour and analysis of hydraulics in experimental free water surface wetlands. *Eco. Eng.*, v. 49, p. 201-211, 2012.

BOTARI, A. Modelação matemática da perda de carga e da remoção de turbidez e de partículas na filtração direta ascendente. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

CARVALHO, K. Q. Resposta dinâmica dos reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) submetidos a cargas orgânicas e hidráulicas cíclicas - modelação matemática simplificada. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

CARVALHO, K. Q. Resposta dinâmica de reator UASB em escala piloto submetido a cargas orgânicas e hidráulicas cíclicas: modelos matemáticos e resultados experimentais. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

CARVALHO, K. Q. et al. Avaliação hidrodinâmica de reator UASB submetido à variação cíclica de vazão. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 13, n. 2, p. 226-235, 2008.

CASTAÑO, G. G. & CARRION, J. P. Analisis de flujos y factores que determinan los períodos de retencion. Organizacion Panamericana de Saude. EHP/CEPIS, 1985.

CHAPRA, S. C. Surface water-quality modeling, McGrawHill, 1997.

CHAPRA, S. C. & CANALE, R. P. Numerical methods for engineers, McGrawHill, 6th ed, 2008.

CHIANG, C. & DAGUE, R. Effects of reactor configuration and biomass activity on the performance of upflow static media anaerobic reactors. Water Environment Research, v.64, n.2, p.141-148, 1992.

CHOW, V. T. Open-Channel Hydraulics. McGraw-Hill Kogakusha, 1959, 680p.

CORBETT, T. Introdução à dinâmica de sistemas. 2007. Disponível em: <www.corbett.pro.br-introds>. Acesso em: 25 de fevereiro de 2013.

DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems. Distribution of residence times. Chem. Eng. Sci., v. 2, n. 1. p. 1-13, 1953.

DI BERNARDO, L; DANTAS, A. D. & VOLTAN, P. E. N. Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água, São Carlos: LDiBe, 2011.

DING, J. et al. CFD optimization of continuous stirred-tank (CSTR) reactor for biohydrogen production. Bioresource Technology, v.101, p.7005-7013, 2010.

ESCUDIÉ, R. et al. Hydrodynamic and biokinetic models of an anaerobic fixed-bed reactor. Proc. Bioch., v. 40, p. 2311-2323, 2005.

FERNÁNDEZ-SEMPERE, J.; FONT-MONTESINOS, R.; ESPEJO-ALCARAZ, O. Residence time distribution for unsteady-state systems, Chem. Eng. Sci., v. 50, p. 223-230, 1995.

FISCHER, H. B. Dispersion Predictions in Natural Streams. J. San. Eng. Div. ASCE, v. 94 (SA5), p. 927-944, 1968.

FLURY, M.; GIMMI, T. Solute diffusion. In: Methods of Soil Analysis, Part 4, Physical Methods, edited by J. H. Dane, and G. C. Topp, p. 1323-1351, SSSA, Madison, WI, 2002.

- FOGLER H. S. Elements of chemical reaction engineering, Upper Saddle River, Prentice Hall Professional Technical Reference. 4th edition; 2006:645–866
- FOX, R. W.; PRITCHARD, P.J. & McDONALD, A. T. Introdução à Mecânica dos Fluidos. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2013.
- FURMAN, L.; LECLERC, J. P.; STEGOWSKI, Z. Tracer investigation of a packed column under variable flow. Chem. Eng. Sci., v. 60, p. 3043-3048, 2005.
- GIORGETTI, M. F. Fundamentos de fenômenos de transporte para estudantes de engenharia. São Carlos: Suprema, 2008.
- GONÇALVES, J. C. S. I. & GIORGETTI, M. F. Mathematical model for the simulation of water quality in rivers using the Vensim PLE® software, JUEE, v. 7, n. 1, p. 48-63, 2013.
- GRESCH, M. et al. Compartmental Models for Continuous Flow Reactors Derived from CFD Simulations. Environ. Sci. Technol, v. 43, n. 7, p. 2381-2387, 2009.
- HAAS, C. N. et al. Continuous flow residence time distribution function characterization, J. Environ. Eng., v. 123, p. 107–114, 1997.
- HANISCH, W. S. Modelagem hidrodinâmica de reatores anaeróbios de escoamento ascendente e manta de lodo (UASB). Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
- HANISCH, W. S. & PIRES, E. C. Modelagem hidrodinâmica de reatores anaeróbios de escoamento ascendente e manta de lodo (UASB). In: XXV CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, Cidade do México, 1996.
- HENNINGER, H. B. et al. Weiss, Validation of computational models in biomechanics. Proc. IMechE, v. 224, p. 801-812, 2010.
- JIMENEZ, B. et al. Dextran Blue Colorant as a Reliable Tracer in Submerged Filters. Water Research, v. 22, n. 10, p. 1253-1257, 1988.
- KASHEFIPOUR, S. M. & FALCONER, R. A. Longitudinal dispersion coefficients in natural channels. Water Research, v. 36, p. 1596-1608, 2002.
- LE MOULLEC, Y. et al. CFD simulation of the hydrodynamics and reactions in an activated sludge channel reactor of wastewater treatment. Chemical Engineering Science, v.65, n.1, p.492-498, 2010.
- LENS, P.N. & VERSTRAETE, W. Aerobic and Anaerobic Treatment of Municipal Wastewater. Profiles on Biotechnology. Ed. by T.G.Villa & J. Abalde, Servicio de Publicaciones Universidade de Santiago, 333-356, 1991.
- LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering, 3th ed., Wiley & Sons Inc., New York, 1999.

- LEVENSPIEL, O. & SMITH, W. K. Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow. *Chemical Engineering Science*, v.6, p.227-233, 1957.
- LÓPEZ, I & BORZACONI, L. UASB reactor hydrodynamics: residence time distribution and proposed modeling tools. *Environmental Technology*, v. 31, n. 6, p. 591-600, 2010.
- MARTIN, A. D. Interpretation of residence time distribution data. *Chem. Eng. Sci.*, v. 55, p. 5907–5917, 2000.
- MATSUMOTO, T. Scale-up de reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB): estudo hidrodinâmico de variação de altura escalar do reator. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
- MAY, D. K.; PETERSON, A. W.; RAJARATNAM, N. A Study of Manning's Roughness Coefficient for Commercial Concrete and Plastic Pipes. Dpto of Civil Eng, University of Alberta, 72 p., 1986.
- McQUIVEY, R. S. & KEEFER, T. N. Simple method for predicting dispersion in streams. *J Environ. Eng. ASCE*, v. 100, 997-1011, 1974.
- MÉNDEZ-ROMERO, D. C. et al. Hydrodynamic and kinetic assessment of an anaerobic fixed-bed reactor for slaughterhouse wastewater treatment. *Chem. Eng. and Proces.*, v. 50, p. 273-280, 2011.
- METCALF & EDDY, Inc. Wastewater engineering: treatment and reuse. McGraw-Hill, 4^a ed., 2003.
- MOREIRA, E. A.; RUOTOLO, L. A. M.; COURY, J. R. Estudo da influência de parâmetros estruturais na permeabilidade das espumas cerâmicas. In: 30^o ENEMP, 2002, UFSCar, São Carlos, SP.
- NARDI, I. R.; ZAIAT, M. & FORESTI, E. Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors. *Biop. Eng.*, v. 21, p. 469-476, 1999.
- NAUMAN, E. B. Residence time distribution theory for unsteady stirred tank reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 24, p. 1461-1470, 1969.
- NIEMI, A. J. Residence time distributions of variable flow process. *Int. J. Ap. Rad. Iso.*, v.28, p. 855-860, 1977.
- OBERKAMPF, W. L.; TRUCANO, T. G.; HIRSCH, C. Verification, validation, and predictive capability in computational engineering and physics, (Sandia National Laboratories, Livermore, California), p. 3-78, 2003.
- ORESKE, N. et al. Verification, Validation, and Confirmation of Numerical Models in the Earth Sciences, v. 263, n. 5147, p. 641-646, 1994.

- PASSIG, F. H. Aprimoramento do projeto de reatores UASB. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- PERUCCA, E.; CAMPOREALE, C. & RIDOLFI, L. Estimation of the dispersion coefficient in rivers with riparian vegetation. *Advances in Water Resources*, v. 32, p. 78-87, 2009.
- PIRES, E. C. & RIBEIRO, A. P. Avaliação preliminar do comportamento hidrodinâmico de reatores anaeróbios e escoamento ascendente e manta de lodo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 11, São Paulo, Anais, p. 553-556, 1991.
- POTTER, M. C. & WIGGERT, D. C. *Mecânica dos Fluidos-3ª edição*. São Paulo: Ed. Pioneira Thomson Learning, 2004.
- POVINELLI, S. C. S. Cinética, hidrodinâmica e biomassa em reator anaeróbio compartimentado alimentado com esgoto sanitário. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- PRADO, G. S. Concepção e estudo de uma unidade compacta para tratamento preliminar de esgoto sanitário composta por separador hidrodinâmico por vórtice e grade fina de fluxo tangencial. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- QI, W. et al. Hydraulic analysis of an upflow sand filter: Tracer experiments, mathematical model and CFD computation. *Chem. Eng. Sci.*, v. 104, p. 460-472, 2013.
- REBHUN, M.; ARGAMAN; Y. The influence of horizontal velocity on the efficiency of sedimentation basins. Research Report, Technion – Israel Inst. of Tech., Haifa, Israel, 1963.
- REBHUN, M.; ARGAMAN; Y. Evaluation of hydraulic efficiency of sedimentation basins. *J. San. of the ASCE*, SA 5, p. 37-45, 1965.
- REIMER, M. et al. Residence time distribution in submerged biofilters. *Water Research*, v.14 p.949-958, 1980.
- RUTHERFORD, J. C. *River mixing*. New York: John Wiley and Sons Ltd, 1994.
- RUZZA, M. V. M. Determinação Experimental da Velocidade de Dispersão de um Solute no Escoamento de Água em Meio Poroso. In: XXVI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, Brasília, 1999.
- SALGADO, M. T. Modelo matemático para avaliação hidrodinâmica em reatores tubulares operando em regime não permanente. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- SEO, I. W. & CHEONG, T. S. Predicting longitudinal dispersion coefficient in natural streams. *J. Hydraul. Eng. ASCE*, v. 124, p. 25-32, 1998.

SORNETTE, D. et al. Algorithm for model validation: Theory and applications. PNAS, v. 104, n. 16, p. 6562-6567, 2007.

TEIXEIRA, P.; ALVES, M.; OLIVEIRA, R. Hydraulic Characteristics of an Anoxic Rotating Biological Contactor: Influence of Biofilm. Env. Tech., v. 22, n. 10, p. 1169-1175, 2001.

THEOLEYRE; M. A. & MLAOUHI, A. Using a chemical tracer to determine the real retention time of a digester. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, 5, Bologna, Italy, p. 243-246, 1988.

THIRUMURTHI, D. Design of waste stabilization ponds. J. San. Eng. Div., ASCE, v. 95, n. SA2, 1969.

VAN HAANDEL, A. C. & LETTINGA, G. Anaerobic sewage treatment : a practical guide for regions with a hot climate. J. Wiley, 226p, 1994.

VENSIM INDUSTRIAL SIMULATION SOFTWARE. Software Vensim 6.3 da Ventana Systems. Disponível em: <www.vensim.com> Acesso em: 20 de janeiro de 2014.

VERNIER. Conductivity Probe – User Manual. Disponível em: <<http://www2.vernier.com/booklets/con-bta.pdf>> . Acesso em: 12 de fevereiro de 2013.

WANG, Y et al. Impacts of inlet–outlet configuration, flow rate and filter size on hydraulic behavior of quasi-2-dimensional horizontal constructed wetland: NaCl and dye tracer test, Eco. Eng., v. 69, p. 177-185, 2014.

WEHNER, J. F. & WILHELM, R. F. Boundary Conditions of Flow Reactor. Chemical Engineering Science, v.6, p.89, 1956.

WESTERTERP, K. R. et al. Chemical Reactor Design and Operation, J. Wiley & Sons, 1984.

WOLF, D. & RESNICK, W. Residence time distribution in real systems. I&EC Fundamentals, v.2, n.4, p.287-293, 1963.

ZENG, M.; SORIC, A.; ROCHE, N. Calibration of hydrodynamic behavior and biokinetics for TOC removal modeling in biofilm reactors under different hydraulic conditions. Biores. Tech, v. 144, p. 202-209, 2013.

ZOTIN, F. M. Z. O efeito de parede em colunas de recheio. Dissertação (Mestrado), PPG-EQ/UFSCar, São Carlos, 85p.,1985.

APÊNDICE

APÊNDICE 1 - Resíduos dos experimentos realizados nas etapas de calibração e validação.

Figura A1. Resíduos dos experimentos realizados no reator 1 em regime permanente de vazão.

Figura A2. Resíduos dos experimentos realizados no reator 2 em regime permanente de vazão.

Figura A3. Resíduos dos experimentos realizados no reator 3 em regime permanente de vazão.

Figura A4. Resíduos dos experimentos realizados no reator 1 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.4$.

Figura A5. Resíduos dos experimentos realizados no reator 1 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.8$.

Figura A6. Resíduos dos experimentos realizados no reator 2 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.4$.

Figura A7. Resíduos dos experimentos realizados no reator 2 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.8$.

Figura A8. Resíduos dos experimentos realizados no reator 3 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.4$.

Figura A9. Resíduos dos experimentos realizados no reator 3 em regime não-permanente de vazão com $Q_a = 0.8$.

APÊNDICE 2 - Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para determinação da eficiência hidráulica dos reatores.

Figura A10. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 2.

Figura A11. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 12.

Figura A12. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 18.

Figura A13. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 30.

Figura A14. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 36.

Figura A15. Valores de $\log[1 - F(t)]$ em função de θ para o experimento 48.