

## Capítulo 6

### *Modelos Matemáticos para Descrição do Transporte de Radiação*

#### 6.1. Introdução

A modelagem de reatores fotoquímicos foi estudada por diversos grupos de pesquisa. A Tabela 6.1 apresentada por Alfano et al. (1986), mostra a contribuição dos diferentes grupos de pesquisa para a modelagem e simulação teórica do fenômeno indicando os modelos propostos e o ano das respectivas publicações.

Estes grupos podem ser distinguidos por duas abordagens diferentes. Os que geraram o modelo matemático para uma dada distribuição de energia radiante existente no espaço do reator, conhecidos como modelos de incidência, e os que propõem um modelo para fonte de emissão e obtêm um algoritmo de incidência “a posteriori”, conhecidos como modelos de emissão.

No caso dos modelos de incidência, deve-se frisar que não importa quão bons eles sejam, pois jamais poderão ser usados como uma aproximação sistemática razoável para o projeto de reatores fotoquímicos, uma vez que tais modelos sempre necessitam de um ou mais parâmetros que são ajustados experimentalmente, e que dependem das características do reator.

A energia radiante pode ser tratada como sendo transportada por ondas eletromagnéticas ou por fótons. Apesar dos dois mecanismos de transporte de energia não descreverem completamente a natureza do fenômeno, estes conceitos separados têm uma considerável utilidade. A teoria eletromagnética é usada para predizer certas propriedades de radiação de superfícies; já a teoria quântica é empregada na determinação das propriedades de meios que emitem e absorvem luz.

Do ponto de vista da teoria eletromagnética, as ondas eletromagnéticas viajam com a velocidade da luz. Já para teoria quântica, são os fótons que são transportados com essa velocidade. A energia associada a cada fóton é  $h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck ( $h = 6.625 \times 10^{-34}$  J s) e  $\nu$  é a frequência da radiação (expressa em  $(s^{-1})$ ).

Tabela 6.1: Grupos de pesquisa, principais modelos e ano de publicação (Alfano et al. 1986)

Grupo de pesquisa	Modelo	Período de publicação
Foraboschi, Santarelli e co-autores	Fonte Extensa com Emissão Superficial Fonte Linear com Emissão Esférica Fonte Linear com Emissão em Planos Paralelos	1959-1983
Smith e co-autores	Incidência Parcialmente Difusa Incidência Difusa bidimensional Incidência Radial.	1965-1974
Hill e co-autores	Incidência Radial e Paralela	1965-1978
Dranoff e co-autores	Fonte Linear com Emissão Esférica Fonte linear com Emissão em Planos Paralelos	1965-1978
Sugawara e co-autores	Fonte Extensa com Emissão Superficial Difusa Fonte Linear de Emissão Incidência Paralela	1969-1981
Williams e co-autores	Incidência Difusa tridimensional Incidência Difusa bidimensional Incidência Radial	1970-1978
Akehata e co-autores	Incidência Difusa bidimensional Fonte Linear com Emissão Difusa Fonte Linear com Emissão Esférica Fonte Linear com Emissão em Planos Paralelos	1971-1973
Shirotsuka e co-autores	Fonte Extensa de Emissão Incidência Radial e Paralela	1971-1979
Costa e co-autores	Fonte Extensa com Emissão Volumétrica Fonte Linear de Emissão Incidência Radial e Difusa bidimensional	1972-1980
Cassano e co-autores	Fonte Extensa com Emissão Volumétrica Fonte Extensa com Emissão Superficial Difusa Fonte Linear com Emissão Esférica Fonte Linear com Emissão em Planos Paralelos	1972-1978 1982-1984
Thiele e co-autores	Incidência Paralela Fonte Linear de Emissão	1975-1980
Yokota e co-autores	Fonte Extensa com Emissão Superficial Difusa Fonte Linear com Emissão Esférica Fonte Linear com Emissão Difusa	1976-1983
Villermaux e co-autores	Incidência Difusa	1979-1983
Andre e co-autores	Fonte Linear com Emissão Esférica Fonte Linear com Emissão em Planos Paralelos	1981-1983

Para se efetuar o balanço de transferência de radiação, deve-se entender que o meio onde ocorre a reação, em um reator fotoquímico, é constituído da fase material dos multicomponentes participantes da reação e da fase imaterial constituída pelos fótons. Ambas coexistindo em uma mesma região do espaço.

No estabelecimento do modelo teórico do campo de radiação, algumas propriedades e conceitos são definidos. Para uma melhor compreensão do tema, um breve resumo sobre as propriedades de um campo de radiação é apresentado a seguir.

## 6.2. Propriedades de um campo de radiação em um meio participante

A transferência de radiação através de um meio participante é um tema bem estabelecido nos campos das ciências físicas e das engenharias. Os conceitos são bem conhecidos e as propriedades são bem definidas. No entanto, o assunto sobre transferência de radiação em um meio participante e reativo foi tratado por diferentes aproximações. Cada qual com seus nomes e simbologias próprias.

As propriedades adotadas por Cassano et. al. (1995) são listadas abaixo:

$E_v$  = energia radiante (eintein),

$P_v = \frac{dE_v}{dt}$  = potência de radiação (einstein s<sup>-1</sup>),

$\Omega$  = vetor unitário de direção de propagação da radiação, adimensional,

$\Omega$  = ângulo sólido (sr),

$I_v = \frac{dE_v}{(dA \cos \theta) dt d\Omega}$  = intensidade específica (einstein m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> sr<sup>-1</sup>),

$c$  = velocidade da luz (m s<sup>-1</sup>)

$u_v^R = (1/c) \int_{\Omega} I_v d\Omega$  = densidade de energia radiante (einstein m<sup>-3</sup>),

$\mathbf{q}_v^R = \int_{\Omega} I_v \Omega d\Omega$  = vetor de fluxo radiante (einstein m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>),

$$G_\nu = \int_{\Omega} I_\nu d\Omega = \text{radiação incidente (einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)},$$

$e_\nu^a(x,t) = k_\nu(x,t)G_\nu(x,t) = \text{velocidade volumétrica local de absorção de energia radiante}$

(LVREA) (einstein m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>),

$k_\nu(x,t) = \text{coeficiente neperiano molar de absorção (cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}.$

Rigorosamente estas propriedades são definidas para radiação monocromática, ou seja, para a frequência de radiação entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  e são expressas por unidade de intervalo de frequência, e são chamadas de propriedades espectrais.

Todas as propriedades listadas acima podem ser definidas para um intervalo de frequências.

A propagação dos fótons pode ser representada por feixes de raios a partir do ponto de emissão com uma dada energia. Esses raios podem ser especificados pela intensidade espectral específica de radiação numa certa frequência  $I_\nu$  que é uma propriedade fundamental na caracterização do campo de radiação. Na Figura 6.1 o elemento de área  $dA$  é localizado pelo vetor posição  $\mathbf{x}$ . P é um ponto nessa área e  $\mathbf{n}$  é a normal à área no ponto P.

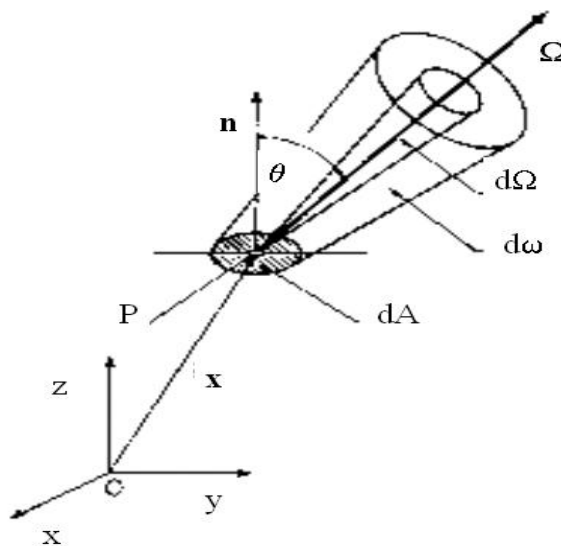


Figura 6.1: Caracterização de um campo de radiação (Cassano, 1995).

Em um determinado instante, feixes de radiação atravessam este elemento de área em todas as direções. A energia pode ser transmitida, emitida ou refletida pelo elemento de área. Considera-se uma direção específica ao longo da qual se desenha uma linha caracterizada pelo vetor unitário de direção  $\Omega$ , que forma um ângulo  $\theta$  com a normal  $\mathbf{n}$ . O vetor  $\Omega$  é coincidente com o eixo de um cone elementar de ângulo sólido  $d\Omega$ . Todos os ângulos sólidos elementares correspondentes a raios paralelos à direção  $\Omega$  que passam por  $dA$  definem um cone semi-infinito  $d\omega$ , cuja área da seção transversal perpendicular a  $\Omega$  no ponto P será  $dA \cos \theta$ . Seja  $dE_\nu$  a quantidade total de energia passando pelo elemento de área  $dA$ , dentro do cone  $d\omega$  em um instante  $dt$  e com faixa de frequência de energia entre  $\nu$  e  $\nu+d\nu$ . Logo a intensidade espectral específica é definida por:

$$I_\nu(\mathbf{x}, \Omega, t, \nu) = \lim_{dA, d\Omega, dt, d\nu \rightarrow 0} \left( \frac{dE_\nu}{dA \cos \theta d\Omega dt d\nu} \right) \quad (6.1)$$

De acordo com a equação acima a intensidade espectral específica é a quantidade de energia radioativa fluindo através da área unitária perpendicular à direção de propagação, por unidade de ângulo sólido na direção  $\Omega$ , por unidade de frequência  $\nu$ , por unidade de tempo  $t$ .

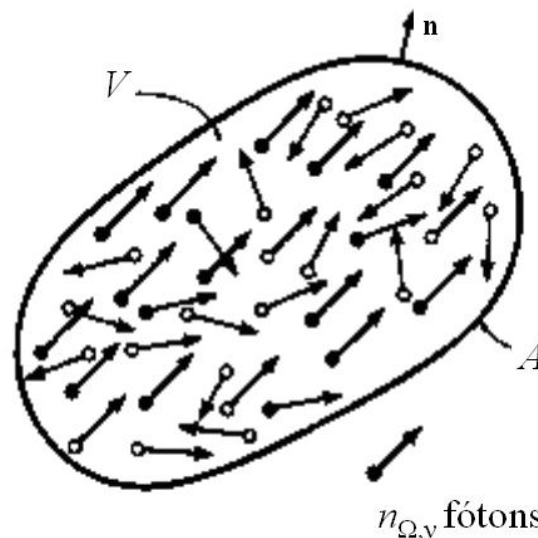


Figura 6.2: Caracterização da distribuição de fótons em uma dada direção e frequência (Cassano, 1995).

Existe uma relação entre a intensidade espectral específica e a densidade de número de fótons. Os fótons têm direção de propagação interna ao ângulo sólido diferencial  $d\Omega$ , centrado na direção de propagação  $\Omega$  e com frequência entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  (Figuras 6.1 e 6.2). A função de distribuição de fótons  $f_R$  é definida em termos do número de fótons por unidade de volume e é dada por:

$$dn_{\Omega,\nu} = n^R(\mathbf{x}, t) f_R(\mathbf{x}, t, \Omega, \nu) d\Omega d\nu \quad (6.2)$$

Na equação acima  $n^R$  é a densidade de fótons. Na Figura 6.2, os feixes de fótons de direção  $\Omega$  e frequência  $\nu$  são representados pelas setas grossas com pontos pretos, e têm (i) massa e carga zero, (ii) frequência  $\nu$  ou comprimento de onda  $\lambda=c/\nu$ , (iii) energia  $h\nu$  e (iv) direção de propagação  $\Omega$  (Santarelli,1983). A intensidade espectral específica se relaciona com a densidade de número de fótons pela equação:

$$I_\nu = c(h\nu)n^R f_R = c(h\nu)n_{\Omega,\nu} \quad (6.3)$$

Em geral, a radiação pode chegar a um ponto dentro do reator oriunda de todas as direções do espaço. Para que uma reação fotoquímica ocorra, esta radiação deve ser absorvida num volume reativo elementar. Desta forma um feixe luminoso de radiação vindo de todas as direções deve cruzar toda a superfície elementar que contorna esse elemento de volume. Conseqüentemente, uma importante propriedade fotoquímica é a radiação espectral incidente, que é dada por:

$$G_\nu = \int_{\Omega} I_\nu d\Omega \quad (6.4)$$

Deve-se integrar a equação acima para todas as possíveis direções de  $\Omega$ . Em coordenadas esféricas, para um sistema localizado em um ponto de incidência, a radiação incidente é dada por:

$$G_\nu = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\phi_1}^{\phi_2} I_\nu \sin\theta \, d\phi \, d\theta \quad (6.5)$$

$[\theta_1, \theta_2]$  e  $[\phi_1, \phi_2]$  são os limites de integração que definem o espaço do qual a radiação chega no ponto de incidência. Se a energia de radiação chega de todo o espaço  $4\pi$ , ou seja, num ângulo sólido de  $4\pi$  esfero radianos, então os limites para  $\theta$  se estendem de 0 ate  $\pi$  e para  $\phi$  de 0 até  $2\pi$  esfero radianos.

Para lâmpadas policromáticas a integração deve ser realizada sobre todo o intervalo de frequência de interesse, obtendo-se:

$$G = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\phi_1}^{\phi_2} I_\nu \sin \theta \, d\phi \, d\theta \, d\nu \quad (6.6)$$

Em um volume elementar onde ocorre absorção de radiação, se um único fóton é absorvido, a energia é absorvida de acordo com a seguinte equação:

$$e_\nu^a(\mathbf{x}, t) = k_\nu(\mathbf{x}, t) G_\nu(\mathbf{x}, t) \quad (6.7)$$

Onde  $e_\nu^a$  é a velocidade volumétrica de absorção de energia espectral local (LVREA, “*Local Volumetric Rate of Energy Absorption*”).  $k_\nu$  é o coeficiente de absorção volumétrica, que é sempre função da concentração das espécies que absorvem radiação. Logo para se obter  $e_\nu^a$ , deve-se saber a intensidade espectral específica em cada ponto dentro do reator. Isto pode ser avaliado resolvendo-se a equação de transporte de fótons.

### 6.3. Equação de transporte de fótons

Segundo Santarelli et al. (1983), a transferência de fótons em um meio reativo participante é representado pela seguinte equação:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\forall} n_{\Omega, \nu} dV + \int_A n_{\Omega, \nu} (c\Omega) \cdot \mathbf{n} dA = - \int_{\forall} n_{\Omega, \nu}^a dV + \int_{\forall} n_{\Omega, \nu}^e dV + \int_{\forall} n_{\Omega, \nu}^{s-in} dV - \int_{\forall} n_{\Omega, \nu}^{s-out} dV \quad (6.8)$$

Onde:

$n_{\Omega, \nu}$  = numero de fótons por unidade de volume de ângulo sólido de propagação e

unidade de intervalo de frequência;

$c$  = velocidade da luz;

$\Omega$  = versor de direção de propagação do feixe de luz;

$\mathbf{n}$  = versor normal a área;

$n^a_{\Omega, \nu}$  = taxa de absorção de fótons;

$n^e_{\Omega, \nu}$  = taxa de emissão de fótons;

$n^{s-in}_{\Omega, \nu}$  = taxa de ganho de fótons devido à entrada por espalhamento;

$n^{s-out}_{\Omega, \nu}$  = taxa de perda de fótons devido à saída por espalhamento.

Os termos de fonte que aparecem do lado direito do sinal de igualdade da equação são definidos a partir de hipóteses constitutivas estabelecidas para o meio participante.

#### 6.4. Modelos matemáticos para reatores fotoquímicos

Esta seção apresenta uma revisão bibliográfica sobre modelos matemáticos que descrevem o fenômeno de transferência de fótons, em reatores fotoquímicos. Serão revistos apenas os modelos de emissão. Os modelos de incidência não serão objeto desta revisão. Para informações sobre os modelos de incidência o leitor deve consultar Braun et al. (1991) e Alfano et al. (1986).

Um primeiro modelo de emissão proposto para representar o transporte de energia radiante considera a fonte como sendo uma linha, onde cada elemento emite radiação luminosa em planos paralelos entre si e perpendiculares ao eixo da lâmpada (Dolan 1965, Harris e Dranoff 1965, Matsuura 1969) conhecido como modelo LSPP (“*Line Source with Parallel Plane Emission Model*”). Este modelo conduz a uma formulação simples da distribuição do campo de radiação, facilitando o tratamento numérico e, em alguns casos, soluções analíticas são obtidas. Porém, sua aplicação apresenta desvios quando comparada a dados experimentais. Isto ocorre, pois a lâmpada é tratada como uma linha, e efeitos físicos naturais são desprezados, como refração e reflexão. A Figura 6.3 ilustra a emissão de uma fonte quando adotado o modelo descrito; a figura mostra que o ponto P (r, z), dentro de um



reator de comprimento  $L$  e raio interno  $R_{in}$  e raio externo  $R_{out}$ , é irradiado por um elemento  $dy$  da fonte. O feixe de radiação é perpendicular à fonte e todos os elementos desta emitem feixes paralelos entre si.

Harris e Dranoff et al. (1965) estudaram o aumento de escala radial de um Foto-reator anular perfeitamente misturado aplicando o modelo descrito e compararam com resultados experimentais e concluíram que apesar da simplicidade do modelo os resultados das simulações foram próximos aos obtidos nos experimentos.

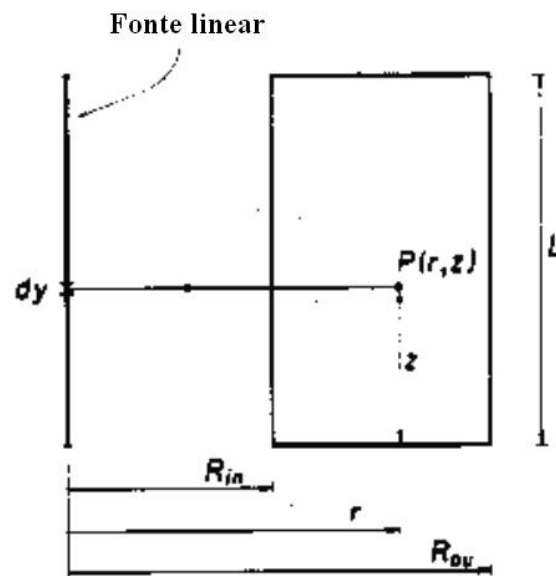


Figura 6.3: Geometria do Modelo LSPP (Alfano et al., 1986).

Melhorias foram introduzidas com o modelo de emissão esférica (LSSE; “*Line Source with Spherical Emission Model*”) com ou sem correção empírica, que leva em conta reflexão, refração e erros causados por considerar a lâmpada como uma linha. Foi o primeiro modelo que levou em consideração a natureza tridimensional do processo de emissão. Basicamente o modelo propõe que a fonte de luz é uma linha, e cada ponto desta emite radiação em todas as direções isotropicamente como mostrado na Figura 6.4.

Jacob et. al. (1970) realizaram medições experimentais em um reator anular, tanto vazio como preenchido com água deionizada. Os desvios obtidos em relação aos dois

modelos apresentados (LSSP e LSSE) são atribuídos aos efeitos de refração e reflexão desprezados e pelo erro devido ao tratamento dado à física da lâmpada.

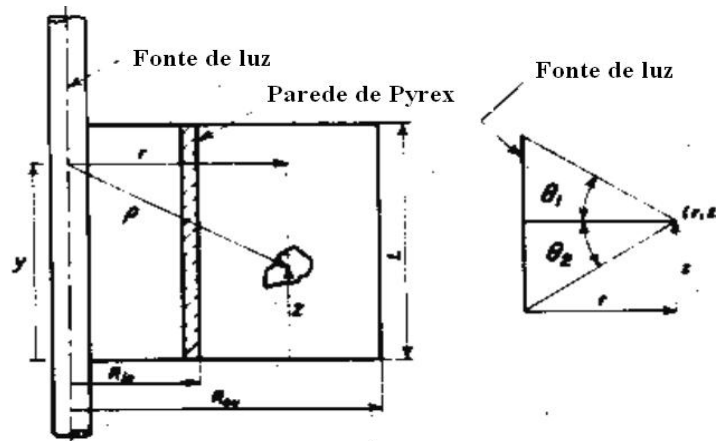


Figura 6.4: Geometria para o Modelo LSSE ( Alfano et al., 1986).

Com o intuito de fornecer uma representação mais realista do processo de emissão propôs-se um modelo no qual a fonte é considerada linear e sua emissão é difusa (LSDE; “*Line Source with Diffuse Emission Model*”). Este modelo supõe que cada ponto da lâmpada emite radiação em todas as direções de forma difusa (Figura 6.5 (a)). A Figura 6.5 (b) mostra a geometria de um reator anular e o modelo de emissão adotado. Os resultados obtidos pelas predições do modelo foram comparados com resultados experimentais obtidos por Dranoff em um reator anular, este modelo é o que melhor representa os dados obtidos por Dranoff em seu trabalho experimental quando a fonte de emissão utilizada foi uma lâmpada fluorescente.

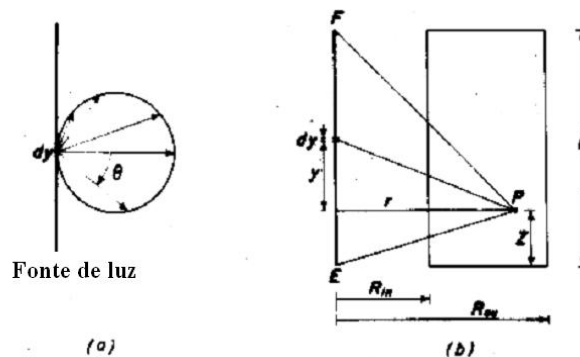


Figura 6.5: (a) Ilustração esquemática do Modelo LSDE e (b) Geometria anular do reator (Alfano et al., 1986).

A natureza tridimensional do processo de emissão de energia e da fonte de radiação é freqüentemente desprezada na literatura de engenharia de reações fotoquímicas. Levando em conta as dimensões da lâmpada, Irazoqui et al. (1973) propôs o modelo de fonte extensa com emissão volumétrica (ESVE; “*Extense Source with Volumetric Emission Model*”). A principal característica, neste caso, é que a fonte tem dimensão espacial finita. A lâmpada é considerada como um cilindro perfeito com superfície de espessura nula. Sua emissão é constante ao longo da sua direção axial (Figura 6.6). Também se considera que os emissores são uniformemente distribuídos no volume da fonte. Quando comparados a dados experimentais nota-se que este modelo é o que apresenta menores desvios. Assim é mais realista que os modelos propostos anteriormente.

Irazoqui et al. (1973) estudou o perfil de densidade de fluxo de radiação no interior e um foto-reator anular vazio aplicando o modelo ESVE e comparou os resultados com dados experimentais publicados.

Romero et al. (1983) aplicou o modelo ESVE em uma análise paramétrica para uma reação de isomerização em um foto-reator anular.

Yue et. al. (1993) aplicou o modelo ESVE para modelar um reator para purificação de água por foto oxidação.

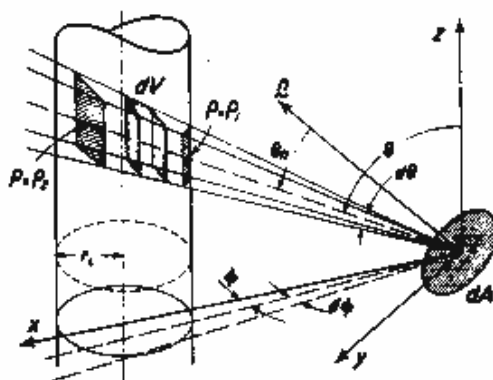


Figura 6.6: Geometria para o Modelo ESVE ( Alfano et. al., 1986).

Já o modelo de fonte extensa com emissão superficial (ESSE; “*Extense Source with Superficial Emission Model*”). Supõe-se que a radiação viaja direto da fonte para o ponto de

incidência, e a fonte emite uniformemente em qualquer direção, a partir de toda sua superfície. Bandini et. al. (1977) aplicou este modelo a um foto reator anular, levando em consideração os efeitos de reflexão. A Figura 6.7 ilustra o modelo de emissão superficial para fonte extensa.

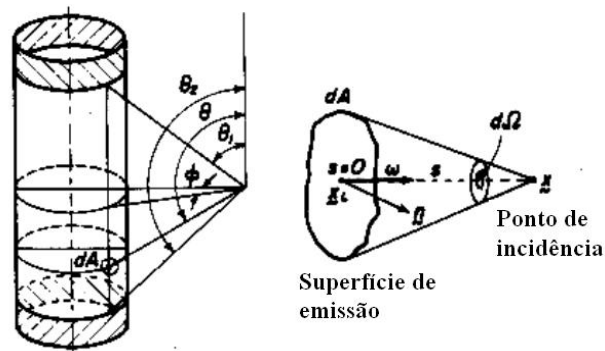


Figura 6.7: Modelo de fonte extensa com emissão superficial (Alfano et al., 1986).

Para modelo de fonte extensa com emissão superficial difusa (ESDE; “*Extense Source with Diffuse Surface Emission Model*”), novamente supõe-se que a lâmpada é um cilindro perfeito onde cada ponto da superfície emite radiação de forma difusa. Comparações com previsões teóricas dos seguintes modelos ESDE, LSDE e LSSE como resultados experimentais obtidos, mostram que os melhores resultados obtidos foram para o modelo ESDE, como ressalta Alfano et. al. (1986). A Figura seguinte representa a fonte extensa com emissão difusa e as paredes interna e externa do reator.

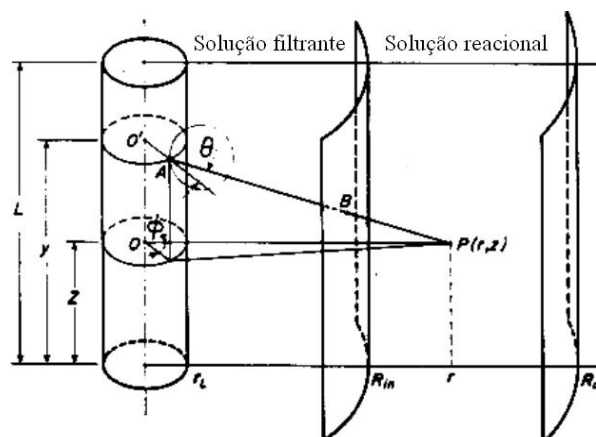


Figura 6.8: Geometria para o modelo ESDE (Alfano et al., 1986).

Plácido (2000) apresentou em sua tese de Doutorado a proposta de um novo modelo para emissão de fótons. Nesse modelo a fonte de emissão é considerada linear, a emissão se dá em planos paralelos perpendiculares ao eixo da lâmpada, e esta emissão é variável ao longo do comprimento axial da lâmpada.

### 6.5. Conclusões

Nos casos em que o interesse na aplicação desses modelos é direcionado à obtenção de parâmetros do sistema de reação, como constantes cinéticas, expressão de taxa de reação e efeitos de mistura, a aplicação de modelos rigorosos traz grande complexidade ao sistema de equações a serem resolvidas. Assim, aplicando-se modelos simplificados é possível obter resultados analíticos e soluções numéricas simples.

Modelos mais sofisticados, que levam em consideração as dimensões da fonte de radiação, conduzem a expressões extremamente complexas, que requerem longos tempos computacionais para suas soluções. Estes são normalmente empregados em estudos nos quais as espécies químicas não dependam do espaço e do campo de radiação. Para esses casos, substâncias fotossensíveis são normalmente empregadas e o interesse maior é na fidelidade do campo de fótons no interior do reator.

A aplicação de um modelo simplificado que representem o transporte de energia radiante é uma alternativa interessante como uma primeira aproximação para reatores fotoquímicos.