



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO NUMÉRICA
DE UM REATOR DE BIODEGRADAÇÃO EM LEITO FIXO**

ANA PAULA DA SILVA FARIA

**Florianópolis
2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO NUMÉRICA
DE UM REATOR DE BIODEGRADAÇÃO EM LEITO FIXO**

Tese de doutorado submetida ao
Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química do Centro
Tecnológico da Universidade
Federal de Santa Catarina.

Orientadora: Profa. Dra. Selene
Maria de Arruda Guelli Ulson de
Souza

Coorientador: Prof. Dr. Antônio
Augusto Ulson de Souza

ANA PAULA DA SILVA FARIA

Florianópolis SC, maio de 2016.

Ana Paula da Silva Faria

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO NUMÉRICA
DE UM REATOR DE BIODEGRADAÇÃO EM LEITO FIXO**

Tese julgada para a obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis SC, 25 de maio de 2016.

Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientador

Profa. Dra. Cíntia Soares
Coordenadora do PosENQ

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Débora de Oliveira
Presidente da Banca

Profa. Dra. Cintia Soares

Dr. Miguel Ângelo Granato

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Dr. Leonardo Paes Rangel

Prof. Dr. Adriano da Silva

Dedico este trabalho:

*À minha família e ao meu noivo,
por todo o incentivo e apoio
nesta caminhada, sem os quais
esta tarefa se tornaria quase
impossível.*

*Nunca considerem seu estudo como uma obrigação,
mas sim como uma oportunidade invejável de
aprender sobre a influência libertadora da beleza
no domínio do espírito, para seu prazer pessoal e
para o proveito da comunidade à qual pertencerá o
seu trabalho futuro.*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à Deus, por sempre iluminar a minha mente nos momentos mais difíceis do desenvolvimento deste trabalho.

À minha orientadora, Professora Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, por me auxiliar no desenvolvimento deste trabalho transmitindo seus conhecimentos, sabedoria e entender minhas dificuldades, sendo sempre muito gentil e prestativa.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e seus colaboradores, em especial ao Edevilson da Silva, pela sua presteza em todos os momentos que necessitei do seu auxílio.

Aos meus colegas do LABSIN (Laboratório de Simulação Numérica), em especial ao Cleuzir da Luz e Maykon Cargnin, sem os quais não teria conseguido concluir este trabalho.

Aos meus colegas da ESSS, principalmente aos meus gestores por disponibilizar tempo para dedicar ao desenvolvimento desta tese.

Aos meus pais, sem os quais nada disso seria possível.

Aos meus irmãos, os quais sempre me apoiaram e incentivaram nessa difícil caminhada.

Ao meu amado noivo, por me incentivar a concluir este trabalho e compreender todos os fins de semana e feriados dedicados ao desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, mas não menos importante, a todos os meus queridos amigos por entenderem minha ausência durante todo este processo, em especial à Larissa Franzoni e Aline Gallina, por suportarem todas as minhas lamentações em relação às dificuldades enfrentadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, através da aplicação do Método da Média no Volume (MMV), desenvolveu-se um modelo de duas equações para descrever um reator de biodegradação em leito fixo. Este tipo de equipamento consiste em uma coluna vertical preenchida com partículas compostas por um suporte sólido, considerado inerte, com um biofilme aderido em sua superfície, no qual ocorrerá o consumo das espécies químicas que percolam o leito; pelos micro-organismos que compõem o biofilme. São comumente utilizadas na literatura correlações empíricas para calcular as propriedades efetivas do leito, como o coeficiente de dispersão e a difusividade efetiva. O uso do MMV auxilia na solução numérica deste tipo de problema, transportando as propriedades moleculares em escalas menores de heterogeneidade para a escala de projeto, através de um problema de fechamento, obtendo-se numericamente os coeficientes supracitados. Como resultado do modelo, obtém-se duas equações, uma que descreve o transporte das espécies químicas na fase fluida ao redor das biopartículas e outra que descreve o transporte das espécies químicas na fase porosa (partículas e biofilme). No presente estudo, os problemas de fechamento foram estudados e solucionados com o intuito de se obter o coeficiente de dispersão da fase fluida, o coeficiente de troca de massa entre as fases e a difusividade efetiva da fase porosa. Os valores do coeficiente de dispersão obtidos neste trabalho foram corroborados com dados da literatura. Para os demais, não foram encontrados dados disponíveis para validação na literatura, de forma que seus valores foram validados juntamente com as equações finais, na escala de projeto. Os coeficientes obtidos foram inseridos nas equações para o transporte das espécies químicas na escala de projeto e corroborados com dados experimentais da literatura. Para tanto, foram utilizados os dados experimentais e configuração do reator estudado por Mello (2012). Este trabalho apresentou resultados muito próximos dos resultados da literatura, indicando que a modelagem proposta é aplicável a este tipo de problema com resultados mais precisos, devido à obtenção numérica dos valores dos coeficientes de transporte mencionados.

Palavras-chave: Biodegradação. Modelagem Matemática. Método da Média no Volume. Transferência de massa. CFD.

ABSTRACT

In this work, the Volume Average Method (VAM) was used to develop a two-equation model for a fixed bed reactor for biodegradation. This type of equipment consists in a vertical tube filled with particles, which are composed by an inert solid support with a surface-adhered biofilm, where the microorganisms will consume the chemical species that flow among particles. Most studies about fixed bed reactors evaluate the effective properties using empirical correlations. VAM helps the numerical solution of this kind of problem by transporting the molecular properties of the smaller length scales to the project scale, thus the effective properties could be numerically solved. As result, it was obtained a two-equation model to describe the species transport along the fluid and porous phase (particles and biofilm). In this work, the closure problems were studied and solved to obtain the dispersion coefficient, convective coefficient between phases and effective diffusivity of the porous phase (particles). The values of dispersion coefficient obtained by numerical solution were compared with results from the literature, showing a good agreement. For the other properties, no data were found in the literature to validate the numerical results. So these properties were validated with the final resolution of the two-equation model in the project scale. Therefore, the experimental study and results obtained by Mello (2012) were used to validate the two-equation model developed in the present work. As a result, it was observed a good agreement between the experimental and the numerical data, so it is possible to conclude that the proposed model can be applied to obtain the dispersion coefficient, convective coefficient between phases and effective diffusivity of the porous phase (particles) and to simulate a fixed bed reactor for biodegradation in an accurate way.

Keywords: Biodegradation. Mathematical Modeling. Volume Average Method. Mass Transfer. CFD.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tamanho de malha para célula unitária de Chang.....	99
Tabela 2. Desvio % médio entre as malhas (célula unitária de Chang).	102
Tabela 3. Malhas testadas para o arranjo quadrático de cilindros.	103
Tabela 4. Desvio % encontrado entre as malhas (arranjo quadrático de cilindros).	104
Tabela 5. Desvio % encontrado entre as malhas (arranjo cúbico de esferas).	106
Tabela 6. Tamanho de malha utilizado nos testes de independência de malha para o fechamento da fase β	116
Tabela 7. Parâmetros utilizados para a validação do vetor $\mathbf{b\beta}$	120
Tabela 8. Malhas utilizadas para o teste de independência de malha para a simulação de uma coluna de biodegradação.....	140
Tabela 9. Parâmetros utilizados no teste de independência de malha do reator de biodegradação em leito fixo.	141
Tabela 10. Desvio % entre as malhas avaliadas para a escala de projeto.	143
Tabela 11. Parâmetros utilizados para a validação das equações suavizadas.	144
Tabela 12. Parâmetros cinéticos utilizados nos casos 3 e 4.....	147
Tabela 13. Parâmetros para biodegradação do benzeno com concentração inicial de 50 mg/L.	148
Tabela 14. Parâmetros para biodegradação do tolueno com concentração inicial de 50 mg/L.	149
Tabela 15. Parâmetros para biodegradação do xileno com concentração inicial de 50 mg/L.	149

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Escalas de heterogeneidade.....	22
Figura 2. Volume de controle da microescala.....	24
Figura 3. Volume de controle correspondente a macroescala.....	54
Figura 4. Construção do volume de controle a partir de elementos de malha (adaptado do Manual do CFX, <i>Theory Guide</i>).	90
Figura 5. Volume de controle correspondente à microescala.....	96
Figura 6. Célula unitária de um arranjo quadrático de cilindros.....	96
Figura 7. Célula unitária de Chang.....	97
Figura 8. Arranjo bidimensional de cilindros.....	98
Figura 9. Malhas geradas para a célula unitária de Chang.....	99
Figura 10. Malhas geradas para a célula unitária de Chang (Continuação).....	100
Figura 11. Campo da magnitude de \mathbf{b} para a célula unitária de Chang.....	100
Figura 12. Campo de bx para a célula unitária de Chang.....	101
Figura 13. Posição de tomada de dados.....	102
Figura 14. Malhas utilizadas para o arranjo quadrático de cilindros... ..	103
Figura 15. Malhas utilizadas para o arranjo quadrático de cilindros (Continuação).....	103
Figura 16. Malha #1: Arranjo cúbico de esferas.....	104
Figura 17. Malha #2: Arranjo cúbico de esferas.....	105
Figura 18. Malha #3: Arranjo cúbico de esferas, 226,6 mil nós.....	105
Figura 19. Malha #4: Arranjo cúbico de esferas, 283,0 mil nós.....	105
Figura 20. Campo de bx : a) obtido neste trabalho; b) solução analítica de Chang (1982).....	107
Figura 21. Campo de by : a) obtido neste trabalho; b) solução analítica de Chang (1982).....	107
Figura 22. Perfil comparativo da componente x do vetor \mathbf{b}	108
Figura 23. Perfil da magnitude do vetor \mathbf{b}	108
Figura 24. Resultados obtidos para uma célula unitária quadrada.	109
Figura 25. Resultados comparativos para uma célula unitária quadrada.....	110
Figura 26. Perfil de \mathbf{b} para arranjo cúbico de esferas.....	111
Figura 27. Perfil para as componentes cartesianas de \mathbf{b} (b_x , b_y e b_z) considerando um arranjo cúbico de esferas.....	111
Figura 28. Resultados comparativos da difusividade efetiva: Resultados deste trabalho e Quintard e Whitaker (1993b), Ryan <i>et al.</i> (1981),	

Borges da Silva <i>et al.</i> (1981) e os resultados da correlação de Maxwell (1881) <i>apud</i> Whitaker (1999).	112
Figura 29. Resultados da difusividade efetiva na microescala deste trabalho e de Quintard e Whitaker (1993b).....	113
Figura 30. Resultados da difusividade efetiva na microescala deste trabalho e de Ryan <i>et al.</i> (1981).....	113
Figura 31. Resultados da difusividade efetiva na microescala deste trabalho e da correlação de Maxwell (1881) <i>apud</i> Whitaker (1999). .	114
Figura 32. Arranjo quadrático de cilindros usado para a macroescala.	115
Figura 33. Condições de Contorno fase β	116
Figura 34. Campo de velocidade para malhas #1 e #2, considerando velocidade de entrada de 0,001 m/s.	117
Figura 35. Campo de velocidade para malhas #3 e #4, considerando velocidade de entrada de 0,001 m/s.	117
Figura 36. Campo de velocidade para malha #5, considerando velocidade de entrada de 0,001 m/s.	117
Figura 37. Arranjo quadrático de cilindros, fase β (Adaptado de Porter, Valdés-Parada e Wood, 2010).	119
Figura 38. Campo de velocidade $Pe = 0,13$	121
Figura 39. Campo de velocidade $Pe = 13$	121
Figura 40. Campo de velocidade $Pe = 1357$	121
Figura 41. Campo de $\mathbf{b\beta}$ para baixos números de Peclet.....	122
Figura 42. Campo de $\mathbf{b\beta}$ para $Pe = 1357$	122
Figura 43. Comparação entre os resultados da componente longitudinal do coeficiente de dispersão encontrados neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Eidsath <i>et al.</i> (1983) e Wood (2007). .	123
Figura 44. Componente longitudinal do coeficiente de dispersão encontrado neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Eidsath <i>et al.</i> (1983), Wood (2007) e Carberry e Bretton (1958) <i>apud</i> Wood (2007).....	124
Figura 45. Componente longitudinal do coeficiente de dispersão encontrado neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Eidsath <i>et al.</i> (1983), Wood (2007) e Edwards e Richardson (1968) <i>apud</i> Wood (2007).....	125
Figura 46. Componente longitudinal do coeficiente de dispersão encontrado neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Eidsath <i>et al.</i> (1983), Wood (2007) e Rifai <i>et al.</i> (1956) <i>apud</i> Wood (2007).....	125
Figura 47. Componente longitudinal do coeficiente de dispersão encontrado neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de	

Eidsath <i>et al.</i> (1983), Wood (2007) e Ebach e White (1958) <i>apud</i> Wood (2007).	126
Figura 48. Componente longitudinal do coeficiente de dispersão encontrado neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Eidsath <i>et al.</i> (1983), Wood (2007) e Pfannkuch (1963) <i>apud</i> Wood (2007).	126
Figura 49. Componente transversal do coeficiente de dispersão encontrado neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Da Luz (2014) e Wood (2007).	127
Figura 50. Campo de velocidade para $Re = 5,8 \times 10^{-4}$.	129
Figura 51. Campo de velocidade para $Re = 0,058$.	129
Figura 52. Campo de velocidade para $Re = 5,8$.	129
Figura 53. Campo do escalar $s\beta$ para Reynolds de $5,8e-4$.	130
Figura 54. Campo do escalar $s\beta$ para Reynolds de 0,05 e 5,8.	130
Figura 55. Valores de $av\beta\sigma h$ em função do número de Reynolds.	131
Figura 56. Valores de $av\beta\sigma h$ em função do número de Sherwood.	132
Figura 57. Resultados para o coeficiente convectivo: resultado numérico (CFX), resultados obtidos com correlações empíricas (Wilson e Geankoplis, 1966 <i>apud</i> Mello, 2012; Kataoka <i>et al.</i> , 1978 <i>apud</i> Mello, 2012; Bird <i>et al.</i> , 2004; Wakao e Funazkri, 1979 <i>apud</i> Mello, 2012).	134
Figura 58. Resultados para o coeficiente convectivo para valores de Re entre 0,001 e 10.	135
Figura 59. Campo para as componentes do vetor $\mathbf{b}\sigma$.	136
Figura 60. Campo do vetor $\mathbf{b}\sigma$.	137
Figura 61. Variação da difusividade efetiva do biofilme com a porosidade.	137
Figura 62. Resultados para a difusividade efetiva da fase σ obtidos numericamente e através da correlação descrita na equação (5.30).	138
Figura 63. Malhas utilizadas no teste de independência de malha para a escala de projeto.	142
Figura 64. Perfil de concentração ao longo do reator para as quatro malhas avaliadas.	142
Figura 65. Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e experimentais de Mello (2012) com concentração inicial de 40 mg/L e parâmetros apresentados na Tabela 11.	144
Figura 66. Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados numéricos de Mello (2012) e Mayer (2016) com concentração inicial de 40 mg/L e parâmetros apresentados na Tabela 11.	145

Figura 67. Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de Mello (2012) com concentração inicial de 92 mg/L e parâmetros apresentados na Tabela 12.....	146
Figura 68. Vista aproximada do gráfico da Figura 67.....	147
Figura 69. Resultados referentes aos dados da Tabela 13 para o benzeno com concentração inicial de 50 mg/L.	150
Figura 70. Resultados referentes aos dados da Tabela 14 para o tolueno com concentração inicial de 50 mg/L.	150
Figura 71. Resultados referentes aos dados da Tabela 15 para o xileno com concentração inicial de 50 mg/L.	151

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Símbolo	Descrição
$A_{\gamma k}$	Área da interface entre as fases γ e k
$A_{\gamma e}$	Região de entrada e saída do volume de controle
$A_{\beta e}$	Região de entrada e saída do volume de controle
$A_{\sigma e}$	Região de entrada e saída do volume de controle
$a_{V \gamma k}$	Área superficial pelo volume
\mathbf{b}	Variável vetorial de fechamento para a microescala
\mathbf{b}_β	Variável vetorial de fechamento para a fase β
\mathbf{b}_σ	Variável vetorial de fechamento para a fase σ
C_A	Concentração pontual do substrato A
$C_{A\gamma}$	Concentração pontual do substrato A na fase γ
$\langle C_{A\gamma} \rangle$	Concentração média superficial da espécie A
$\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma$	Concentração média intrínseca da espécie A
$\langle C_{A\gamma}^* \rangle_{\gamma k}$	Concentração média da espécie A ao longo da interface
$\widetilde{C}_{A\gamma}$	Desvio espacial da concentração de A na fase γ
$C_{A\sigma}$	Concentração pontual da espécie A na fase σ
$C_{A\beta}$	Concentração pontual da espécie A na fase β
$\langle C_{A\beta} \rangle$	Concentração média superficial da espécie A na fase β
$\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$	Concentração média intrínseca da espécie A na fase β
$\widetilde{C}_{A\sigma}$	Desvio espacial da concentração na fase σ
$\widetilde{C}_{A\beta}$	Desvio espacial da concentração na fase β
$\langle C_{A\sigma} \rangle$	Concentração média superficial da espécie A na fase σ
$\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma$	Concentração média intrínseca da espécie A na fase σ

D_{AY}	Difusividade molecular da espécie A
$D_{eff \gamma k}$	Tensor Difusividade Efetiva para a microescala
D_{β}	Difusividade molecular da espécie A na fase β
D_{σ}	Difusividade correspondente à fase σ
D_{β}^*	Tensor dispersão da fase β
D_{σ}^*	Tensor dispersão da fase σ
h	Coefficiente de transferência de massa na interface
I	Matriz Identidade
K_A	Constante de meia-saturação
$K_{A\beta}$	Constante de meia-saturação da espécie A na fase β
L_{ε}	Escala de comprimento associada à porosidade
L_{C1}	Escala de comprimento associada à variação do gradiente de concentração
L_C	Escala de comprimento associada ao gradiente de concentração
l_{γ}	Escala de comprimento associada à área superficial
l_{β}	Escala de comprimento associada à fase fluida na macroescala
l_{σ}	Escala de comprimento associada à fase sólida na macroescala
$\mathbf{n}_{\gamma k}$	Vetor unitário normal na interface entre γ e k
$\mathbf{n}_{\sigma\beta}$	Vetor unitário normal na interface entre σ e β
Pe	Número de Peclet
r_A''	Taxa de reação
R_{mA}	Taxa máxima de reação
r_0	Raio do volume de controle da microescala
R_0	Raio do volume de controle na macroescala

$R_{mA\beta}$	Taxa máxima de reação na fase β
\mathbf{r}	Vetor posição
Re_p	Número de Reynolds da partícula
s	Variável escalar de fechamento para a microescala
s_β	Variável escalar de fechamento para a fase β
s_σ	Variável escalar de fechamento para a fase σ
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
t^*	Tempo característico referente ao desvio espacial da concentração
\mathbf{u}	Vetor associado ao transporte convectivo das espécies
V	Volume de controle
V_α	Volume da fase α
V_δ	Volume de controle da microescala
V_γ	Volume da fase γ na microescala
V_κ	Volume da fase κ na microescala
V_ω	Volume de controle da macroescala
V_σ	Volume referente à fase sólida e biofilme na macroescala
V_β	Volume referente à fase fluida na macroescala
\mathbf{v}_β	Velocidade do fluido β
$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$	Velocidade média intrínseca da fase β
$\widetilde{\mathbf{v}}_\beta$	Desvio espacial da velocidade na fase β
\mathbf{x}	Vetor que define a posição do centroide do volume de controle
\mathbf{y}	Vetor que define a posição dentro do volume de controle em relação ao centroide do volume de controle

Letras Gregas	Descrição
β	Fase fluida na microescala
γ	Fase fluida na microescala
Γ	Difusividade cinemática
ε_γ	Porosidade da fase γ na microescala
ε_β	Porosidade da fase β na macroescala
ε_σ	Porosidade da fase σ na macroescala
κ	Fase sólida na microescala
μ_{eff}	Viscosidade efetiva
ρ	Massa específica
σ	Fase sólida na microescala
Φ	Variável genérica
ϕ	Módulo de Thiele
ψ	Variável de fechamento para a microescala
ω	Fase sólida e biofilme na microescala

Abreviatura	Descrição
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
CFD	Computational Fluid Dynamics
DNS	Direct Numerical Simulation
MMV	Método da Média no Volume
RANS	Reynolds Averaged Navier-Stokes
SST	Shear Stress Transport
VAM	Volume Average Method

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	3
1.1. OBJETIVOS DO ESTUDO	4
1.2. METODOLOGIA	5
1.3. CONTRIBUIÇÕES PARA COMUNIDADE CIENTÍFICA	6
1.4. ORGANIZAÇÃO DA TESE	7
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
2.1. EFLUENTES INDUSTRIAIS	9
2.2. PROCESSOS DE BIODEGRADAÇÃO	10
2.2.1 Biofilme	10
2.2.2 Biorreatores	12
2.2.3 Cinética de Biodegradação	14
2.3. SIMULAÇÃO DE REATORES DE BIODEGRADAÇÃO EM LEITO FIXO	16
2.4. MÉTODO DA MÉDIA NO VOLUME	18
3. MODELAGEM MATEMÁTICA	21
3.1 MODELO MATEMÁTICO PARA MICROESCALA	23
3.1.1 Problema de Fechamento para a Microescala	40
3.1.2 Problema de Fechamento Local	47
3.1.3 Equação para Microescala: Forma Fechada	51
3.2 MODELO MATEMÁTICO PARA MACROESCALA	53
3.2.1 Suavização Espacial: Fase Fluida (β)	57
3.2.2 Problema de Fechamento da Macroescala: Fase Fluida (β)	63
3.2.3 Suavização Espacial: Fase Sólida (σ)	71
3.2.4 Problema de Fechamento da Macroescala: Fase Sólida (σ)	75
3.2.5 Problema de Fechamento: Condições de Contorno	77
3.2.6 Problema de Fechamento Local para as Fases σ e β	79
3.2.7 Equação Suavizada para a Macroescala: Fase β	81
3.2.8 Equação Suavizada para a Macroescala: Fase σ	84
3.2.9 Equação Suavizada para a Macroescala: Condições de Contorno e Inicial	85
3.2.10 Equação Suavizada para a Macroescala: Restrições do Modelo	87

4. METODOLOGIA DE SOLUÇÃO.....	89
4.1 MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS BASEADO EM ELEMENTOS	89
4.2 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO NO SOLVER (CFX)	90
4.3 MODELAGEM DO ESCOAMENTO NA FASE FLUIDA (B)	92
4.4 MODELAGEM DE MEIOS POROSOS DO CFX.....	92
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	95
5.1 SOLUÇÃO PARA O FECHAMENTO DA MICROESCALA	95
5.1.1 Teste de Independência de Malha	98
5.1.2 Célula Unitária de Chang	106
5.1.3 Arranjo quadrático de cilindros.....	109
5.1.4 Arranjo cúbico de esferas.....	110
5.1.5 Avaliação da Difusividade Efetiva na Microescala	112
5.2 SOLUÇÃO PARA O FECHAMENTO DA MACROESCALA: FASE B	
.....	114
5.2.1 Teste de Independência de Malha.....	115
5.2.2 Avaliação do Primeiro Problema de Fechamento e do	
Tensor Dispersão Total para a Fase β	118
5.2.3 Avaliação do Segundo Problema de Fechamento para a	
Fase β	128
5.3 SOLUÇÃO PARA O FECHAMENTO DA MACROESCALA: FASE Σ	
.....	135
5.4 RESULTADOS NUMÉRICOS PARA O REATOR DE	
BIODEGRADAÇÃO EM LEITO FIXO.....	139
5.4.1 Teste de Independência de Malha	140
5.4.2 Validação do modelo de duas equações.....	143
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	153
6.1 CONCLUSÕES	153
6.2 SUGESTÕES.....	155
7. REFERÊNCIAS.....	157

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da indústria está diretamente relacionado ao consumo crescente dos recursos hídricos e, conseqüentemente, à geração cada vez maior de efluentes ricos em substâncias poluentes. Frente a este cenário e ao fato dos recursos hídricos estarem cada vez mais escassos, surge a preocupação por parte da comunidade científica em tratar esses rejeitos de forma mais eficaz, tornando-os aptos a serem reutilizados tanto na indústria quanto por outras fontes consumidoras.

A gestão de recursos hídricos se torna ainda mais importante para a indústria petroquímica, que possui atualmente cerca de 15 refinarias instaladas no país (Petrobras, 2015), processando em média 2,1 milhões de barris de petróleo por dia, gerando uma quantidade bastante significativa de resíduos potencialmente poluidores, como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, além de compostos organoclorados (Mello, 2012). Especificamente, os compostos aromáticos, geralmente presentes nos efluentes líquidos deste segmento, possuem características recalcitrantes, gerando uma grande demanda pela busca de formas eficientes de degradá-los antes do descarte destes efluentes em sistemas fluviais.

Além disso, dentre os diversos componentes orgânicos presentes nos efluentes petroquímicos, o benzeno, o tolueno e o xileno (BTX) destacam-se por possuírem um potencial de poluição elevado representando um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano (Mello *et al.*, 2007). Possuem um elevado potencial carcinogênico devido à exposição prolongada e, em altos níveis, podem causar até a morte (Pedrozo *et al.*, 2002). São prejudiciais à vida aquática e podem formar misturas potencialmente explosivas.

Por razões como estas, reduzir e controlar a poluição tem sido um desafio para as indústrias, especialmente porque o impacto ambiental e os acidentes ecológicos são dois fatores ainda não totalmente dominados. Com o objetivo de minimizar este impacto, estudos estão sendo realizados para desenvolver unidades de tratamento mais compactas que operem com maior flexibilidade e com um bom desempenho na remoção dos compostos indesejáveis (Mello *et al.*, 2007). Um dos caminhos seguidos pelas pesquisas é por meio da utilização de processos biotecnológicos para a decomposição destes compostos, que vem sendo estudada devido às características microbianas de utilizar esta classe de substâncias como fonte energética.

O tratamento de efluentes industriais consiste em um conjunto de processos físicos e químicos visando a remoção ou conversão de poluentes em espécies inertes. Neste sentido, os processos microbiológicos surgem como uma alternativa eficiente para a conversão de poluentes orgânicos, como o BTX, em produtos como dióxido de carbono e água, que não oferecem risco a saúde das pessoas nem ao meio ambiente.

Segundo Bertin *et al.* (2007), as tecnologias para o tratamento de resíduos líquidos que envolvem biomassa imobilizada em suportes orgânicos e inorgânicos em leitos empacotados são as mais promissoras, especialmente para poluentes altamente recalcitrantes. Com base nessa informação, é possível concluir que o tratamento de compostos BTX através de reatores de biodegradação é uma alternativa viável do ponto de vista biológico. Isto pode ser comprovado com o trabalho de Mello (2012).

Uma forma de prever o comportamento de um processo microbiológico de tratamento de efluentes líquidos é por meio da simulação computacional. Utilizando-se técnicas de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) é possível descrever o consumo dos poluentes, o perfil de concentração ao longo do equipamento e o comportamento fluidodinâmico, entre outros fatores que envolvem o processo. Desta forma, pode-se determinar as condições operacionais ideais, auxiliando no projeto de otimização do equipamento, reduzindo a necessidade do uso de protótipos e testes experimentais, o que torna esta técnica econômica, do ponto de vista financeiro, e com resultados rápidos.

1.1. OBJETIVOS DO ESTUDO

Este estudo visa a obtenção de um modelo matemático que descreva um leito de biodegradação empacotado com biomassa imobilizada em suportes. Para tanto, é utilizado o Método da Média no Volume (MMV), o qual auxilia na suavização das equações de transporte e carrega as informações da escala dos poros, tais como suas propriedades efetivas, para a escala de projeto, sem a necessidade do uso de correlações empíricas para a obtenção destas propriedades do meio. É utilizado um modelo de duas equações, ou seja, o transporte de massa é avaliado através do uso de duas equações de transporte, uma para

descrever a fase fluida, presente entre as partículas do leite, e outra para descrever o transporte de massa dentro das partículas (poros e biofilme).

Em virtude do proposto, os objetivos específicos deste trabalho estão listados a seguir:

- Realizar a modelagem matemática por meio da aplicação do Método da Média no Volume em um biorreator com leite fixo e biofilme suportado em partículas;
- Resolver numericamente as equações de fechamento, tanto para a microescala, quanto para a macroescala, utilizando como ferramenta o *software* comercial ANSYS CFX v.15.0.7, validando a solução com problemas semelhantes encontrados na literatura;
- Resolver numericamente as equações diferenciais que descrevem o transporte de massa, tanto para a fase fluida quanto para as partículas, na escala de projeto, utilizando como ferramenta o Método dos Volumes Finitos;
- Validar a solução final do problema com trabalhos encontrados na literatura.

1.2. METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido utilizando-se as dependências do Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos (LABSIN) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O estudo foi dividido em três etapas:

1. Fundamentação teórica do tema: durante o processo de fundamentação teórica foram buscados trabalhos acerca dos objetos de estudo, tais como: reatores biológicos, biomassa imobilizada, reação de biodegradação, compostos poluentes presentes em efluentes líquidos, Método da Média no Volume, simulação de reatores de biodegradação em leite fixo.
2. Modelagem matemática: com uma revisão teórica bem estabelecida, principalmente com respeito à modelagem matemática de reatores de biodegradação em leite fixo, iniciou-se o desenvolvimento das equações matemáticas para a descrição do processo de transferência de massa no leite. A modelagem foi desenvolvida em duas etapas. A primeira etapa

consistiu na dedução de uma equação suavizada para a região do biofilme, obtendo-se como resultado final a difusividade efetiva das espécies poluentes no biofilme. Em posse desta propriedade iniciou-se a dedução das equações para a escala de projeto, uma equação para a fase fluida e outra para as biopartículas. Esta última equação considera a difusividade molecular desta escala de comprimento como sendo a difusividade efetiva da escala do biofilme, transportando as informações da escala menor para a escala de projeto. Por fim, obteve-se duas equações suavizadas, uma para a fase fluida e outra para as biopartículas, as quais consideram uma reação de biodegradação segundo a cinética de Michaelis-Menten.

3. Resolução numérica e resultados: nesta etapa do estudo as equações obtidas na etapa anterior foram implementadas em um *software* comercial (ANSYS CFX v.15.0.7). Primeiramente implementou-se as equações referentes à escala do biofilme, tanto em 2D quanto em 3D, e obteve-se como resultado a difusividade efetiva do biofilme. Esta foi validada com dados da literatura e utilizada como dados de entrada para as equações da escala de projeto. Da mesma forma que para o biofilme, as equações para a escala de projeto foram implementadas em 3D e seus resultados foram validados com dados da literatura.

1.3. CONTRIBUIÇÕES PARA COMUNIDADE CIENTÍFICA

Este trabalho consiste na modelagem matemática e simulação numérica de um reator de biodegradação em leito fixo utilizando o Método da Média no Volume, o qual consiste em suavizar as equações de transporte. No decorrer deste processo de suavização das equações, as propriedades e características das escalas menores são transportadas para as escalas maiores. Desta forma, além da equação suavizada, é possível obter-se os coeficientes globais do leito. Neste trabalho deu-se enfoque para o transporte de massa com reação bioquímica, resultando no cálculo do coeficiente de dispersão global do leito. Tradicionalmente, este coeficiente é calculado com o auxílio de correlações empíricas, as quais possuem uma faixa de validade restrita. Neste trabalho, os coeficientes calculados possuem uma faixa de aplicação ampla e levam em conta não somente as condições do escoamento, como também as propriedades moleculares das espécies químicas.

Assim como no trabalho de Mello (2012), o resultado final desta tese é a obtenção do perfil de concentração ao longo de um reator de leito fixo; no entanto, no trabalho de Mello (2012) foram utilizadas correlações empíricas para o cálculo da difusividade efetiva na escala de projeto, enquanto neste trabalho o problema é solucionado através da implementação das equações em um *software* comercial, o ANSYS CFX 15.0.7. Este *software* utiliza como método de discretização numérica o Método dos Volumes Finitos baseado em elementos, o qual aloca as variáveis nos nós da malha. Não há registros na literatura da utilização deste *software* para a resolução deste tipo de problema.

Os trabalhos relacionados à modelagem fenomenológica do leito fixo através da suavização das equações governantes pelo Método da Média no Volume encontrados na literatura (Da Luz, 2014; Borges da Silva *et al.*, 2007; Ochoa, Strove e Whitaker, 1994; Quintard e Whitaker, 1993a; entre outros), apesar de apresentarem problemas de fechamento bastante semelhantes para a microescala, possuem aplicações diferentes, em alguns casos resultando em diferentes problemas de fechamento para a macroescala.

Não foram encontrados na literatura relatos de trabalhos que tratem o problema de biodegradação em leito fixo de forma completa como é realizado neste trabalho, ou seja, resolvendo todas as escalas de heterogeneidade de forma a se obter os coeficientes efetivos e utilizando-os nos cálculos do transporte de espécies químicas na escala de projeto.

1.4. ORGANIZAÇÃO DA TESE

Este trabalho é composto por seis capítulos, organizados da seguinte forma:

- **Capítulo 1 – Introdução:** contextualização do tema desta tese, sua contribuição para a comunidade científica e os objetivos gerais e específicos deste trabalho.
- **Capítulo 2 – Fundamentação Teórica:** apresentação de uma revisão teórica sobre o tema em questão, visando o entendimento da fenomenologia de processos de biodegradação em leito fixo.
- **Capítulo 3 – Modelagem Matemática:** desenvolvimento matemático com base no Método da Média no Volume, das equações que descrevem o transporte e consumo dos compostos

BTX ao longo de um reator de leito fixo. Também são apresentados os problemas de fechamento resultantes do processo de dedução das equações de transporte das espécies químicas.

- **Capítulo 4 – Metodologia de Solução:** descrição da metodologia de solução do problema apresentado no Capítulo 3.
- **Capítulo 5 – Resultados e Discussões:** resultados obtidos com a modelagem matemática proposta com coeficientes calculados numericamente, assim como resultados baseados em trabalhos anteriores utilizando coeficientes calculados a partir de correlações empíricas encontradas na literatura. Estes resultados são comparados com dados experimentais obtidos da literatura.
- **Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões:** é o capítulo final da tese contendo as principais conclusões obtidas neste trabalho, assim como sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. EFLUENTES INDUSTRIAIS

O aumento crescente de problemas ambientais decorrentes da produção de efluentes industriais culminou na criação de políticas para limitar a quantidade e tipo de contaminantes despejados na natureza. Estas políticas estão cada vez mais restritivas, de forma a forçar uma redução contínua, por parte das indústrias, da quantidade de poluentes despejados.

A quantidade e tipo de poluente gerado são consequência do tipo de processo industrial. A indústria petroquímica, em virtude da natureza de sua matéria-prima, gera uma grande quantidade de compostos orgânicos de natureza diversa. De acordo com Marino (2005), os efluentes gerados por esta indústria variam em quantidade e qualidade, em função do tipo de petróleo processado, das unidades de processamento que compõem a refinaria e da forma de operação destas unidades. Unidades mais antigas tendem a possuir uma operação menos eficiente, podendo gerar mais poluentes quando comparadas a unidades mais novas. Desta forma, a quantidade de efluentes líquidos é proporcional à quantidade de óleo refinado.

De todos os compostos hidrocarbonetos presentes no petróleo, os aromáticos são os mais importantes do ponto de vista da mobilidade em sistema de água subterrânea e de impactos ambientais. Devido a sua grande solubilidade em água, estes compostos possuem um grande impacto na dispersão em solos e, conseqüentemente, na qualidade de águas subterrâneas (Chapelle, 1992).

Dentre os compostos aromáticos presentes nos efluentes petroquímicos, encontram-se o benzeno, o tolueno e os xilenos (BTX). De acordo com Mello (2012), esta é uma classe de compostos orgânicos altamente nocivos aos seres vivos e ao meio ambiente. Possuem características neurotóxicas e carcinogênicas, além de serem depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica e potencial mutagênico mesmo em pequenas concentrações, representando um sério risco ao ser humano. São compostos altamente voláteis e lipossolúveis, sendo rapidamente absorvidos pelas vias aéreas, atingindo tecidos gordurosos como o sistema nervoso central e medula óssea.

2.2. PROCESSOS DE BIODEGRADAÇÃO

De acordo com Mello (2012), os processos biotecnológicos são utilizados no tratamento de efluentes para melhorar o desempenho das estações de tratamento. Este tipo de processo consiste em converter os poluentes em produtos não tóxicos usando como ferramenta o metabolismo de micro-organismos vivos. Desta forma, os processos de biodegradação podem ser classificados em aeróbios e anaeróbios, de acordo com o tipo de micro-organismo envolvido. Em processos aeróbios, os micro-organismos envolvidos degradam a matéria orgânica a CO_2 e H_2O na presença de oxigênio podendo este apresentar-se dissolvido em meio aquoso ou presente no ar. No caso dos processos anaeróbios, a degradação se dá na ausência de oxigênio, obtendo-se como produtos, principalmente CH_4 e CO_2 .

Segundo Brandão (2002), há uma segunda classificação para os processos de biodegradação, levando-se em conta a forma apresentada pelos micro-organismos: sistemas de biomassa suspensa e sistemas de biomassa aderida a suporte. No primeiro, os micro-organismos apresentam-se dispersos no meio, como o caso da etapa biológica de tratamento de esgoto doméstico. No segundo caso, os micro-organismos permanecem aderidos a uma matriz sólida, ou suporte, conseqüentemente formando duas fases distintas: uma formada pela matriz sólida com a biomassa aderida, e outra formada pela fase fluida que permeia esta matriz. Esta camada de micro-organismos aderida à matriz sólida é chamada de biofilme.

2.2.1 Biofilme

Biofilmes são definidos como comunidades de micro-organismos imobilizados numa matriz sólida (suporte) conjuntamente com substâncias poliméricas extracelulares de origem microbiana formando um filme sobre o sólido (Guelli U. de Souza, Brandão e Ulson de Souza; 2008). Agregados microbianos presentes em regiões de separação de fases (gás-líquido ou líquido-líquido) ou agregados flutuantes como flocos ou grânulos, enquadram-se igualmente na definição de biofilmes (Xavier *et al.*, 2003). Este tipo de estrutura possui aplicações não só no tratamento de efluentes, mas também em bioprocessos, como na produção de vinagre e ácido cítrico, assim como na indústria farmacêutica.

A aderência dos micro-organismos à superfície é resultado de fenômenos físicos, químicos e biológicos, sendo os principais fatores: característica do suporte, tipo de micro-organismo, características da fase fluida e condições fluidodinâmicas. Com relação à influência do suporte na formação do biofilme tem-se: densidade, porosidade e forma superficial do suporte (Guelli U. de Souza, Brandão e Ulson de Souza; 2008).

Em sistemas dispersos, o fenômeno de transferência de massa não constitui um fator limitante para o crescimento celular, uma vez que a transferência do substrato para a célula é bastante rápida diante do processo metabólico (Xavier *et al.*, 2003). Segundo Stewart (2003), a limitação difusional surge em biofilmes devido à redução do fluxo de líquido e o aumento da distância difusional com o aumento da espessura do biofilme. A alta densidade de células e a presença de substâncias poliméricas extracelulares reduzem o escoamento do líquido, tornando a difusão o principal fenômeno de transporte de massa. Desta forma, quanto maior a espessura do filme, mais lento será o processo de degradação devido às limitações difusionais do biofilme.

Os principais processos de formação e acúmulo de biofilmes são descritos no trabalho de Xavier *et al.* (2003) em quatro etapas, sendo elas:

1. transporte de células vivas do meio líquido para uma superfície sólida e sua subsequente fixação;
2. crescimento e divisão de células fixas à custa de nutrientes provenientes do meio líquido circundante, conjuntamente com a produção e excreção de substâncias extracelulares;
3. fixação de células bacterianas flutuantes (e outras partículas), contribuindo para o acúmulo do biofilme;
4. liberação de material celular segundo dois mecanismos: erosão (perda de células individuais) e/ou perda de agregados maiores.

Desta forma, em certo ponto do processo, onde o biofilme já está formado, o acúmulo de células é equivalente a liberação de material celular, de forma que a espessura do biofilme se torna constante. Este comportamento depende, entre outros fatores, da velocidade do fluido que escoar em torno da partícula, o qual será responsável pelo fenômeno de erosão e perda de agregados maiores.

A estrutura dos biofilmes possui um papel importante na operação de biorreatores. A densidade do filme afeta a eficiência das reações, como no caso de processos aeróbios onde é desejável uma

espessura mais fina do biofilme como consequência da baixa penetração do oxigênio (Xavier *et al.*, 2003).

2.2.2 Biorreatores

Os biorreatores fazem uso de micro-organismos para a degradação ou conversão de um substrato em produtos. No caso de tratamento de efluentes líquidos, os biorreatores se utilizam do metabolismo destes organismos vivos para a degradação de compostos tóxicos em substâncias atóxicas. De acordo com Mello (2012), estes reatores podem ser classificados em dois grupos:

1. reatores com células em suspensão (livres), onde os micro-organismos encontram-se dispersos no meio, tornando necessária a remoção do excesso de micro-organismos gerados (lodo) ao final do processo. Este tipo de reator apresenta desvantagens como a necessidade de grandes espaços para instalação e o excesso de lodo gerado, sendo necessário providenciar um destino apropriado a este material;
2. reatores com células imobilizadas sobre um suporte, ou seja, os micro-organismos ficam aderidos em um biofilme fixado em um suporte. O substrato é transportado por meio de difusão para o interior do biofilme onde ocorrerá a degradação do material tóxico. Desta forma, apresentam fases distintas, uma fase líquida contendo o substrato e os produtos gerados pelo metabolismo das células e a fase sólida formada pelo biofilme e suporte.

O uso de reatores com células em suspensão possui limitações importantes e significativas, tais como manutenção da concentração ideal de células no meio, acarretando na remoção de lodo do sistema periodicamente, tornando o processo mais custoso. Essas desvantagens são eliminadas com a imobilização dos micro-organismos em um suporte poroso sólido. A imobilização celular em matrizes sólidas promove uma alta concentração celular e a reutilização destes micro-organismos, sendo desnecessária a remoção de lodo do reator, tornando o processo contínuo (Massalha, Basheer e Sabbah, 2007). Diversos tipos de matriz sólida são usados como suporte para a biomassa, tais como carvão ativado, alginato, espumas poliméricas, areia, esferas de cerâmica, entre outros. A capacidade de aderência de tais suportes tem papel importante no início da colonização microbiana. Passada essa fase, tal característica tem sua importância diminuída (Campos, 1994).

Massalha, Basheer e Sabbah (2007) demonstraram que a decomposição do fenol em reator com células imobilizadas em diferentes tipos de matrizes sólidas foi idêntica.

Alguns materiais utilizados como matrizes sólidas possuem características adsorptivas, de forma que, no início do processo, quando os micro-organismos ainda não se aderiram ao suporte, o consumo do poluente ao longo do tempo é atribuído ao processo de adsorção. Este comportamento foi mensurado no trabalho de Mello (2012). Até a saturação do suporte, a deposição da biomassa e biodegradação do poluente é concomitante com sua adsorção por seu suporte sólido. Perante tal cenário, é necessário definir se o estudo do biorreator de leito fixo se dará no período transiente do processo, onde a formação de biofilme e adsorção pelo suporte são concomitantes, ou no período estacionário, onde o suporte já está saturado, de forma que o processo de adsorção possa ser ignorado em frente ao de biodegradação.

Os processos de biodegradação com biomassa suportada podem ser operados por três tipos de processos: batelada, batelada alimentada ou contínuo (Mello, 2012). O primeiro destes caracteriza-se pela alimentação descontínua do reator, onde este é carregado com os micro-organismos e efluente. Então, o processo segue até o consumo dos poluentes no nível desejado. Atingido os valores de concentração ideal, o reator é descarregado. O processo em batelada alimentada é semelhante ao processo de batelada; no entanto, a alimentação ocorre de forma contínua ou pulsada do efluente à medida que seu consumo progride. Por sua vez, no processo contínuo o reator é alimentado constantemente e seus produtos são extraídos ininterruptamente.

Em reatores contínuos, atinge-se um estado estacionário onde, para uma determinada concentração, vazão de entrada e tamanho do leito, tem-se uma concentração constante na saída. Quando no estado estacionário, a biomassa que se desprende das matrizes sólidas é equilibrada pelas novas células formadas dentro do biofilme, de forma que a quantidade de células no leito mantém-se aproximadamente constante. Este apresenta como vantagens a sua maior produtividade, controle operacional e de crescimento microbiano e menor perda de tempo útil.

Os reatores de leito contínuo podem ser operados de duas formas diferentes: leito fluidizado e leito fixo. Os reatores de leito fixo consistem de sistemas heterogêneos, compostos por uma fase fluida e outra sólida, as partículas de suporte e/ou catalisador. Neste, o fluido percola o reator sem que as partículas sejam deslocadas. Já nos reatores

de leite fluidizado, as partículas são suspensas pela corrente ascendente do fluido, ou seja, as partículas são mantidas em constante movimento, tornando o leite em um sistema pseudo-homogêneo.

Biorreatores de biofilme com leite fixo apresentam-se como uma das tecnologias mais promissoras em tratamento de efluentes líquidos (Bertin *et al.*, 2007) devido à sua simplicidade mecânica aliada ao consumo de energia reduzido e ao baixo custo operacional (Leitão e Rodrigues, 1996). As principais vantagens do uso deste tipo de tecnologia são: grande concentração de biomassa retida com grande atividade metabólica; não há necessidade do lodo retornar ao reator; coexistência de atividade aeróbia e anaeróbia dentro do mesmo sistema; alta eficiência de remoção da demanda biológica de oxigênio; grande área de transferência entre as fases; instalações mais compactas; grande tolerância a poluentes tóxicos e recalcitrantes (Mello *et al.*, 2010; Guelli U. de Souza, Brandão e Ulson de Souza, 2008).

2.2.3 Cinética de Biodegradação

A literatura há diversos modelos que descrevem a cinética de processos microbiológicos. Estes modelos são fortemente dependentes do crescimento populacional dos micro-organismos e do consumo de substrato. Efetuar o estudo cinético do processo é de extrema importância, pois a cinética irá descrever a evolução do processo de degradação ao longo do tempo e permitirá estimar a persistência destes contaminantes no meio.

Processos com micro-organismos imobilizados numa matriz sólida (biofilme) são sistemas complexos com diversos subsistemas que interagem entre si, de forma que prever o comportamento de degradação torna-se extremamente complexo. Desta forma, o que se tem disponível são modelos que descrevem o comportamento médio do sistema. Em vista disso, há modelos desenvolvidos considerando um único substrato e onde não são considerados efeitos de inibição e/ou estímulo e modelos que consideram os efeitos de inibição com a presença de mais de um substrato.

A cinética de Monod, equação (2.1) é amplamente utilizada para descrever o crescimento microbiano. Foi desenvolvida baseando-se na dependência observada experimentalmente entre a velocidade de crescimento celular e a concentração de substrato.

$$\mu'' = \mu_m^* \frac{S}{K_S + S} \quad (2.1)$$

sendo μ'' a taxa específica de crescimento microbiano num dado instante, μ_m^* a taxa máxima de crescimento específica, K_S a constante de meia saturação do substrato e S a concentração de substrato. A constante de meia saturação representa a concentração do substrato na qual a taxa específica de crescimento é a metade do seu valor máximo. Desta forma, quanto maior for a constante de meia saturação, menor será a degradação do substrato pelas células.

Este modelo considera apenas um substrato em sua formulação, ou seja, não leva em conta os efeitos de inibição competitiva entre o substrato e outras espécies químicas presentes no meio.

De acordo com Sawyer e MacCarty (1978), *apud* Mello (2012), a decomposição bacteriana envolve uma série de reações catalisadas por enzimas, a expressão de Michaelis-Menten, equação (2.2), desenvolvida para reações enzimáticas, pode ser aplicada para descrever a cinética do crescimento bacteriano e as reações de decomposição considerando apenas um substrato:

$$r'' = \frac{R_{max}S}{K_M + S} \quad (2.2)$$

onde r'' é a taxa de conversão do substrato em produto, R_{max} é a taxa máxima para conversão do substrato e K_M a constante de meia saturação. Segundo Mello (2012), quando se trata do crescimento bacteriano e da remoção do substrato, a equação de Michaelis-Menten é denominada cinética de Monod.

O modelo de Andrews é uma extensão da cinética de Monod onde é considerado o fator de inibição, resultando na equação (2.3).

$$r'' = \frac{R_{max}S}{K_M + S + (S^2/K_i)} \quad (2.3)$$

onde K_i representa a constante de inibição.

Mello (2012) realizou um estudo experimental com o intuito de avaliar o processo de biodegradação de compostos BTX em uma coluna de leito fixo com biofilme imobilizado em partícula de carvão ativado. O ajuste cinético foi obtido com a partir de experimentos em

batelada aplicando o método de Lineweaver-Burk. Foi avaliada a degradação considerando soluções com apenas um componente e soluções multicomponentes, de forma a avaliar o processo de competição entre as espécies químicas. Seus resultados indicam que o processo de biodegradação individual do benzeno, tolueno e xileno é adequadamente descrito pela cinética de Monod e Andrews. Já a avaliação de misturas tri-componente indicou que a biodegradação foi estimulada pela presença dos demais compostos.

2.3. SIMULAÇÃO DE REATORES DE BIODEGRADAÇÃO EM LEITO FIXO

Entre os fenômenos envolvidos em processos de adsorção e biodegradação em leito fixo, destaca-se o fenômeno de transferência de massa entre o meio fluido e as partículas do leito. Estes fenômenos são comumente descritos através de equações homogeneizadas, ou seja, o sistema é descrito por apenas uma fase representativa. Desta forma, o fenômeno em questão é descrito adequadamente, omitindo detalhes de difícil modelagem, como a difusividade e condutividade de um sistema heterogêneo. Tais propriedades são obtidas através do ajuste das equações homogeneizadas com dados experimentais. No entanto, os valores obtidos são fortemente dependentes das condições em que foram obtidos, possuindo sua validade dentro de uma faixa de operação (Chang, 1982).

Alguns trabalhos realizam estudos de reatores em leito fixo desconsiderando a dispersão radial, sendo o problema avaliado com um escoamento *plug-flow* e o perfil de concentração sendo obtido ao longo do comprimento do reator, como é observado nos trabalhos de Aguilera e Ortiz (2016) e Ghavipour e Behbahani (2014). Outros trabalhos avaliam a cinética na partícula e realizam um acoplamento entre a cinética da partícula e o escoamento calculado em CFD, como é encontrado nos trabalhos de Huang *et al.* (2015), Partopour e Dixon (2016), Gao, Zhu e Luo (2011) e Zhuang *et al.* (2012). No entanto, os efeitos dispersivos são contabilizados através de correlações empíricas obtidas da literatura.

Apesar de os fenômenos de transferência de massa em processos de adsorção e biodegradação serem extensivamente modelados através de equações homogeneizadas, sendo obtidos resultados satisfatórios, este tipo de sistema é heterogêneo e sua

estrutura desempenha um papel fundamental na determinação dos parâmetros efetivos que descrevem o processo de difusão e reação. Por este motivo, surgiu a necessidade da aplicação de uma teoria que derivasse rigorosamente equações que descrevam este sistema a partir das equações de transporte. Desta forma, tornar-se-á possível a obtenção de equações para o cálculo dos parâmetros efetivos com sua validade independente das condições de operação.

Em geral, sistemas multifásicos envolvem diferentes escalas de heterogeneidade, podendo ser divididas em diferentes comprimentos de escala de acordo com suas características, como apresentado nos trabalhos de Wood e Whitaker (1998 e 2000); Ahmadi, Quintard e Whitaker (1998); Hager, Wimmerstedt e Whitaker (2000); Ulson de Souza e Whitaker (2003), entre outros. Para o caso de sistemas de biodegradação com reação, pode-se dividi-lo em três escalas de comprimento, sendo elas:

- Nível 1: escala de projeto representada por um sistema bifásico composto pelas partículas e fluido;
- Nível 2: biofilme, o qual é composto basicamente pelas células e fluido intercelular;
- Nível 3: escala celular, onde detalhes da célula são descritos, como o transporte de massa e substratos através da membrana e interior da célula.

Desta forma, para obtenção de um sistema de equações diferenciais que descreva a transferência de massa e reação de forma adequada, assim como suas propriedades efetivas, se faz necessária a modelagem em escala microscópica, que, no caso deste trabalho, é considerada a escala do biofilme. As informações obtidas nesta escala, inclusive as propriedades efetivas, devem ser transportadas para a escala macroscópica e por fim para a escala de projeto, de forma que a informação final para o coeficiente de dispersão efetivo contabilize os fenômenos da microescala e macroescala, entre eles a difusividade molecular e as características do escoamento. A solução direta para estas equações não é simples. Para tanto, se faz necessário o uso de um método numérico que simplifique sua resolução.

É neste ponto que o Método da Média no Volume (MMV) se torna extremamente útil. Aplicando o MMV ao modelo matemático que descreve a transferência de massa, é possível obter uma formulação matemática capaz de prever teoricamente o coeficiente de dispersão efetivo, tornando os resultados mais acurados, como pode ser visto em alguns trabalhos na literatura. Este método pode ser aplicado a diversas

físicas, como no trabalho de Hager, Wimmerstedt e Whitaker (2000), onde foi estudado o processo de *steam drying*. Nos trabalhos de Ulson de Souza e Whitaker (2003); Ochoa, Strove e Whitaker (1986) e Quintard e Whitaker (1993a, 1993b, 1994a, 1994b, 1996), o método foi aplicado a problemas de escoamento em meios porosos com reação, enquanto no trabalho de Ahmadi, Quintard e Whitaker (1998) e Wood, Quintard e Whitaker (2004) foram estudados apenas sistemas com adsorção em meio poroso e no trabalho de Altvogt, Rolston e Whitaker (2003) foi estudado apenas o transporte de gases em meio poroso.

2.4. MÉTODO DA MÉDIA NO VOLUME

O Método da Média no Volume consiste em suavizar espacialmente as equações diferenciais que descrevem estes sistemas, de forma a tornar as propriedades pontuais em propriedades médias dentro de uma determinada região infinitesimal. Desta forma, este método é capaz de simplificar o equacionamento de um sistema multifásico, tornando viável a solução integrada de um problema com diferentes escalas de comprimento, transportando as propriedades das escalas menores para a escala de projeto.

De forma prática, a aplicação do método nas equações diferenciais consiste em integrar em um volume de controle (V_α) os termos volumétricos, termo fonte e transiente e, na área (A_α) os termos de área, como termos convectivos e difusivos, como mostrado no trabalho de Whitaker (1973). Para tanto, de acordo com Whitaker (1985), pode-se dizer que a média espacial de uma determinada variável genérica (φ) é dada por:

$$\langle \varphi \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\alpha} \varphi dV \quad (2.4)$$

sendo V o volume de controle onde está sendo avaliada a variável genérica pontual φ e V_α o volume da fase α no volume de controle em questão. Desta forma, $\langle \varphi \rangle$ pode ser descrita como sendo a média superficial da variável genérica φ , pois esta está sendo contabilizada em todo o volume de controle.

Em casos de escoamento multifásico, onde tem-se uma fase sólida e outra fluida, o volume de controle V é composto por uma

parcela volumétrica fluida, V_{fluido} , e outra sólida, $V_{sólido}$, de forma que o volume de controle pode ser descrito como:

$$V = V_{fluido} + V_{sólido} \quad (2.5)$$

Para avaliar a média de φ na fase fluida é necessário contabilizar apenas o volume do fluido no teorema dado pela equação (2.4), resultando:

$$\langle \varphi \rangle^{fluido} = \frac{1}{V_{fluido}} \int_{V_{fluido}} \varphi dV \quad (2.6)$$

A equação (2.6) apresenta a média intrínseca da variável genérica φ . Em outras palavras, o valor médio de φ na fase fluida.

Para o caso de termos que envolvem o gradiente ou divergente de φ é aplicado o Teorema da Média Espacial (Whitaker 1985), o qual representa uma versão tridimensional da Lei de Leibniz para troca entre diferenciação e integração. Para tanto, o gradiente e divergente de φ são dados pelas equações (2.7) e (2.8), respectivamente:

$$\langle \nabla \varphi \rangle = \nabla \langle \varphi \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{interface}} \mathbf{n}_{interface} \varphi dA \quad (2.7)$$

$$\langle \nabla \cdot \boldsymbol{\varphi} \rangle = \nabla \cdot \langle \boldsymbol{\varphi} \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{interface}} \mathbf{n}_{interface} \cdot \boldsymbol{\varphi} dA \quad (2.8)$$

onde $A_{interface}$ representa a área interfacial entre as fases fluida e sólida, $\mathbf{n}_{interface}$ o vetor normal à área interfacial e $\boldsymbol{\varphi}$ o campo vetorial da variável genérica φ .

Em posse destas informações é possível aplicar o MMV a sistemas de equações diferenciais que descrevem fenômenos como a transferência de calor e transferência de massa com e sem reação em meios porosos.

3. MODELAGEM MATEMÁTICA

Neste capítulo será apresentada a modelagem matemática do processo de biodegradação de efluentes líquidos provenientes da indústria petroquímica em biorreatores em leito fixo.

Segundo Wood e Whitaker (1998), há três formas de trabalhar com as equações de transporte suavizadas para problemas com adsorção e reação em biofilmes. A primeira é o modelo de uma equação, onde o princípio do equilíbrio mássico local necessita ser satisfeito para sua aplicação, o qual considera que a concentração local das fases é igual. Desta forma, a concentração média espacial será igual a concentração em ambas as fases; a segunda, modelo de duas equações, o qual não é restrito ao equilíbrio mássico local, possui uma aplicabilidade mais ampla; a terceira, modelo de pseudo uma equação, o qual considera a reação intercelular instantânea. Por tratar-se de um modelo mais simples que o modelo de duas equações, o modelo de uma equação para problemas com adsorção e reação em biofilme é bastante útil para o tratamento de sistemas complicados e de difícil resolução. No entanto, este deve ser usado com parcimônia devido aos seus limites de aplicabilidade. Quando suas condições não são satisfeitas, o modelo de duas equações deve ser adotado e a difusividade efetiva de ambas as fases deve ser determinada individualmente (Wood e Whitaker, 2000).

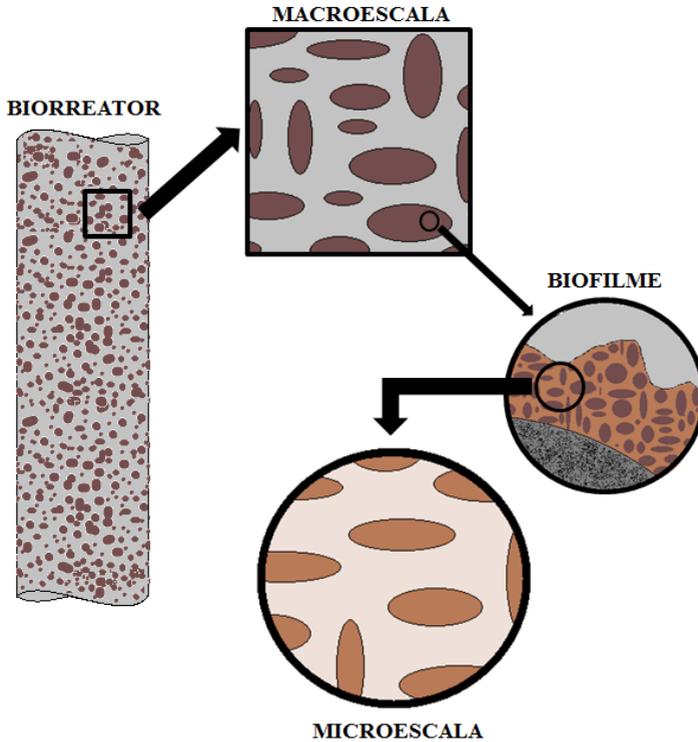
Em posse destas informações e devido à maior aplicabilidade do modelo de duas equações, este será utilizado ao longo deste estudo.

Como já mencionado neste trabalho, o processo de biodegradação em um reator de leito fixo com biofilme fixado nas partículas pode ser representado por até três escalas de heterogeneidade: escala de projeto, escala do biofilme e escala celular. Esta última pode ser desprezada considerando que a reação ocorre na interface entre o fluido intercelular e a célula, ou seja, na membrana celular. Portanto, neste trabalho foram consideradas duas escalas de heterogeneidade (Figura 1) sendo elas:

- **MACROESCALA:** escala de projeto, constituída por duas fases distintas: o fluido de tratamento que percola o reator (fase fluida) e o suporte sólido e o biofilme (fase sólida);
- **MICROESCALA:** compreende a região do biofilme. Composta de duas fases: os micro-organismos vivos e a matriz líquida que envolve as células; em outras palavras, o fluido intercelular.

Para cada uma das escalas de comprimento descritas será implementado um sistema de equações diferenciais que representa os fenômenos envolvidos para cada uma delas. A informação contida na microescala será compartilhada com a macroescala através da aplicação do Método da Média no Volume.

Figura 1. Escalas de heterogeneidade.



Os resultados numéricos deste trabalho serão comparados com os resultados experimentais obtidos no trabalho de Mello *et al.* (2010), onde foi avaliada uma coluna de biodegradação de benzeno, tolueno e xileno em escala piloto. A degradação das três espécies químicas segue a cinética de Michaelis-Menten, apenas com diferentes valores para velocidade máxima de reação e constante de meia-saturação.

As sessões 3.1 e 3.2 apresentam o desenvolvimento matemático e aplicação do MMV para a microescala e macroescala.

3.1 MODELO MATEMÁTICO PARA MICROESCALA

A microescala contempla a região do biofilme, constituída pelos micro-organismos e fluido intracelular composto por substrato e substâncias poliméricas excretadas pelas células. Neste trabalho as células serão consideradas sólidos impermeáveis onde a reação ocorrerá na sua superfície regida pelo modelo cinético de Michaelis-Menten, assim como apresentado no trabalho de Mello (2012):

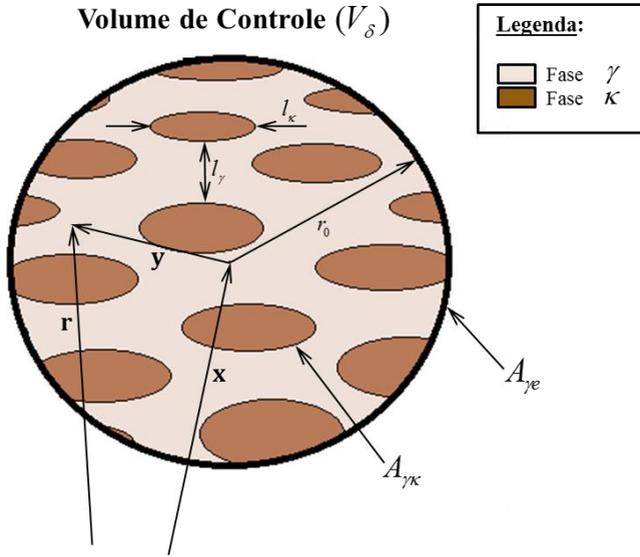
$$r_A'' = -\frac{R_{mA}C_A}{K_A + C_A} \quad (3.1)$$

onde r_A'' é a taxa de reação, R_{mA} é a taxa máxima de reação, K_A a constante de meia-saturação e C_A a concentração do substrato A . A constante de meia-saturação representa a concentração do substrato na qual a taxa de reação é metade da taxa máxima de reação.

Como já mencionado, os resultados deste trabalho serão comparados com os resultados experimentais do trabalho de Mello *et al.* (2010) com o intuito de validar a modelagem em questão. Desta forma, como o termo reativo das três espécies químicas em questão obedece a mesma cinética, apenas com constantes diferentes, o desenvolvimento matemático aqui apresentado será dado apenas para um substrato representativo dos estudados, a espécie genérica A .

Os fenômenos envolvidos na microescala contemplam a difusão do substrato até a célula, o transporte através da membrana e o transporte e reação no interior da célula. No entanto, por questão de simplificação, estes fenômenos serão reduzidos apenas a dois fenômenos: a transferência de massa (substrato) até a célula e a reação, que será considerada como sendo uma reação na superfície do micro-organismo. Portanto, as células serão consideradas como sendo partículas sólidas e impermeáveis. Desta forma, o volume de controle (V_δ), com raio r_0 , considerado para a microescala está representado na Figura 2. Volume de controle da microescala., onde a fase sólida foi denominada de κ e a fase fluida, γ . A região representada por $A_{\gamma\kappa}$ compreende a interface entre as fases sólida e líquida, enquanto a área $A_{\gamma e}$ é a região de entrada e saída do volume de controle. O vetor posição \mathbf{y} é usado para posicionar pontos da fase fluida relativos ao centroide de V_δ (\mathbf{x}), enquanto \mathbf{r} posiciona estes pontos em relação à origem. As escalas de comprimento características compreendidas nesta escala são dadas por l_γ para a fase fluida e l_κ para a fase sólida.

Figura 2. Volume de controle da microescala.



Tendo a região de cálculo e os fenômenos característicos desta escala definidos, obtém-se a equação governante da transferência de massa para a fase líquida na microescala:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{A\gamma} \nabla C_A) \quad \text{na fase } \gamma, \quad (3.2)$$

C.C.1: $-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot D_{A\gamma} \nabla C_{A\gamma} = -r_A''$ em $A_{\gamma\kappa}$, (3.3)

C.C.2: $C_{A\gamma} = f(\mathbf{r}, t)$ em $A_{\gamma e}$, (3.4)

C.I.: $C_{A\gamma} = g(\mathbf{r})$ em $t = t_0$, (3.5)

onde $C_{A\gamma}$ é a concentração pontual da espécie A na fase γ , $D_{A\gamma}$ a difusividade molecular da espécie A na fase γ , $\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$ o vetor unitário normal a $A_{\gamma\kappa}$.

Simplificadamente, a equação (3.2) considera uma reação heterogênea, representada na primeira condição de contorno (equação

(3.3)), sem efeitos convectivos, ou seja, a velocidade do fluido no interior do biofilme é desprezada, pois seus efeitos são insignificantes perante o fenômeno de difusão no interior do biofilme. Esta condição de contorno descreve o fluxo que chega à superfície do sólido e reage de acordo com a cinética de Michaelis-Menten. A segunda condição de contorno, equação (3.4), refere-se ao perfil de concentração na entrada e saída do volume de controle, o qual é dependente da posição e do tempo. Informações a respeito da concentração pontual ainda são desconhecidas. Por sua vez, a condição inicial (equação (3.5)), explicita que a concentração no tempo inicial é dependente da posição, sem mais nenhuma informação sobre o campo de concentração inicial do problema.

Da forma exposta, o problema proposto para a microescala, equações (3.2) a (3.5), não pode ser resolvido devido à falta de informações na segunda condição de contorno e na condição inicial. Desta forma, aplicando-se o Método da Média no Volume (MMV) ao conjunto de equações é possível transformar a concentração pontual em uma concentração média válida para um volume de controle (V_δ).

A concentração média volumétrica superficial é dada por:

$$\langle C_{Ay} \rangle = \frac{1}{V_\delta} \int_{V_\gamma} C_{Ay} dV \quad (3.6)$$

Trata-se da concentração média da fase fluida aplicada a todo o volume de controle. Esta não é uma boa representação da concentração, pois se a concentração pontual for constante ao longo do volume de controle, a média em relação a V_δ será diferente da concentração pontual. Para tanto, se a média for relativa ao volume da fase fluida, V_γ , este problema não ocorrerá, como apresentado:

$$\langle C_{Ay} \rangle^\gamma = \frac{1}{V_\gamma} \int_{V_\gamma} C_{Ay} dV \quad (3.7)$$

Nesta equação $\langle C_{Ay} \rangle^\gamma$ representa a concentração média intrínseca, a qual representa melhor o sistema fisicamente. Esta representação dá a concentração média na fase fluida e não em todo o volume de controle, ou seja, por unidade de volume do meio poroso, como é o caso da concentração média superficial.

Sabendo que:

$$V_\delta = V_\gamma + V_k \quad (3.8)$$

$$\varepsilon_\gamma = \frac{V_\gamma}{V_\delta} \quad (3.9)$$

onde V_k representa o volume da fase κ e ε_γ representa a porosidade do meio fluido (γ), ou seja, o volume fluido em relação ao volume total (V_δ), é possível determinar uma relação entre a concentração média intrínseca e a concentração média superficial, a qual será bastante importante no desenvolvimento das equações. Partindo das equações (3.6) e (3.7), tem-se:

$$\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma V_\gamma = \langle C_{A\gamma} \rangle V_\delta \quad (3.10)$$

Rearranjando a equação (3.10) e aplicando a definição da porosidade do meio fluido (equação (3.9)), tem-se:

$$\langle C_{A\gamma} \rangle = \varepsilon_\gamma \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \quad (3.11)$$

Em posse das relações definidas é possível aplicar o MMV na equação (3.2), obtendo-a em termos da concentração média intrínseca, sendo, assim, possível obter uma equação suavizada para a microescala capaz de transportar as informações desta escala para a macroescala.

Aplicando o método à equação (3.2) obtém-se:

$$\frac{1}{V_\delta} \int_{V_\gamma} \left(\frac{\partial C_{A\gamma}}{\partial t} \right) dV = \frac{1}{V_\delta} \int_{V_\gamma} \nabla \cdot (D_{A\gamma} \nabla C_{A\gamma}) dV \quad (3.12)$$

Como V_γ é constante com o tempo, a equação (3.12) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{V_\delta} \int_{V_\gamma} (C_{A\gamma}) dV = \frac{\partial \langle C_{A\gamma} \rangle}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (D_{A\gamma} \nabla C_{A\gamma}) \rangle \quad (3.13)$$

Como a concentração média intrínseca possui um significado físico mais consistente, é necessário transformar a concentração média

superficial da equação (3.13) em concentração média intrínseca, usando como ferramenta a relação apresentada na equação (3.11):

$$\frac{\partial[\varepsilon_Y \langle C_{AY} \rangle^Y]}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (D_{AY} \nabla C_{AY}) \rangle \quad (3.14)$$

Considerando a porosidade constante com o tempo:

$$\varepsilon_Y \frac{\partial \langle C_{AY} \rangle^Y}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (D_{AY} \nabla C_{AY}) \rangle \quad (3.15)$$

O lado esquerdo da equação (3.15) está na sua forma final, onde o termo de acúmulo está representado em função da concentração média intrínseca. No entanto, o lado direito da equação (3.15) é formado pela média de um termo divergente, o qual necessita ser rearranjado de forma a transformá-lo no divergente da média. Será aplicado o Teorema da Média Espacial (Whitaker, 1985), apresentado na equação (2.8), transformando a equação (3.15) em:

$$\varepsilon_Y \frac{\partial \langle C_{AY} \rangle^Y}{\partial t} = \nabla \cdot \langle D_{AY} \nabla C_{AY} \rangle + \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{Y\kappa}} \mathbf{n}_{Y\kappa} \cdot D_{AY} \nabla C_{AY} dA \quad (3.16)$$

O segundo termo do lado direito da equação (3.16) descreve o fluxo de massa na interface entre as fases γ e κ . Nesta mesma interface, como descrito na primeira condição de contorno (equação (3.3)) ocorre a reação, de forma que o termo dentro da integral na equação (3.16) pode ser substituído pela reação na superfície, descrita pela cinética de Michaelis-Menten. Com estas alterações, a equação (3.16) pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\varepsilon_Y \frac{\partial \langle C_{AY} \rangle^Y}{\partial t} = \nabla \cdot \langle D_{AY} \nabla C_{AY} \rangle - \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{Y\kappa}} \frac{R_{mA} C_{AY}}{K_A + C_{AY}} dA \quad (3.17)$$

Na equação (3.17) o termo dentro da integral de área representa a reação da superfície (r_A''), dada pela equação (3.1). O aspecto chave da suavização espacial é a junção da condição de contorno dada pela equação (3.3) na equação de transporte (equação (3.17)) sendo esta uma característica geral das equações do transporte para sistemas multifásicos, a presença do termo de reação no termo

fonte. A forma da condição de contorno interfacial influencia na forma final da equação média em dois níveis:

1. Na forma do termo de reação apresentado na equação (3.17);
2. Na forma do problema de fechamento, que será abordado mais adiante.

Considerando que a difusividade molecular pouco se altera com a pressão, temperatura e concentração, esta considerada constante no volume de controle:

$$\varepsilon_Y \frac{\partial \langle C_{AY} \rangle^Y}{\partial t} = \nabla \cdot [D_{AY} \langle \nabla C_{AY} \rangle] - \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{Yk}} \frac{R_{mA} C_{AY}}{K_A + C_{AY}} dA \quad (3.18)$$

Ainda na equação (3.18) é possível observar a presença da média de um gradiente. Este termo deve ser rearranjado de forma a obter-se o gradiente da média da concentração. O Teorema da Média Espacial, equação (2.7), será aplicado ao primeiro termo do lado direito da equação (3.18), tornando a média do gradiente em um gradiente da concentração média:

$$\begin{aligned} \varepsilon_Y \frac{\partial \langle C_{AY} \rangle^Y}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_{AY} \left(\nabla \langle C_{AY} \rangle + \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{Yk}} (\mathbf{n}_{Yk} C_{AY}) dA \right) \right] \\ - \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{Yk}} \frac{R_{mA} C_{AY}}{K_A + C_{AY}} dA \end{aligned} \quad (3.19)$$

Avaliando o último termo do lado direito da equação (3.19) e considerando a velocidade máxima de reação (R_{mA}) constante na interface (A_{Yk}), de forma que esta pode ser retirada da integral, é possível reescrevê-la da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \varepsilon_Y \frac{\partial \langle C_{AY} \rangle^Y}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_{AY} \left(\nabla \langle C_{AY} \rangle + \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{Yk}} (\mathbf{n}_{Yk} C_{AY}) dA \right) \right] \\ - R_{mA} a_{V|Yk} \langle C_{AY}^* \rangle_{Yk} \end{aligned} \quad (3.20)$$

onde $\langle C_{A\gamma}^* \rangle_{\gamma k}$ é a concentração média da espécie A ao longo da interface, ou seja, esta concentração está relacionada com área de interface e não com o volume, e $a_{V|\gamma k}$ a área superficial pelo volume, definidos como:

$$a_{V|\gamma k} = \frac{A_{\gamma k}}{V_\delta} \quad (3.21)$$

$$\langle C_{A\gamma}^* \rangle_{\gamma k} = \frac{1}{A_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} \left(\frac{C_{A\gamma}}{K_A + C_{A\gamma}} \right) dA \quad (3.22)$$

Como já mencionado, é necessário obter a equação média volumétrica em termos da concentração média intrínseca. Desta forma, aplicando a relação dada na equação (3.11) na equação (3.20), resulta:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_{A\gamma} \left(\nabla (\varepsilon_\gamma \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma) + \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} (\mathbf{n}_{\gamma k} C_{A\gamma}) dA \right) \right] - R_{mA} a_{V|\gamma k} \langle C_{A\gamma}^* \rangle_{\gamma k} \quad (3.23)$$

obtendo-se a porosidade dentro do gradiente no primeiro termo do lado direito da equação (3.23), sendo necessário o uso da Regra da Cadeia:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_{A\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} (\mathbf{n}_{\gamma k} C_{A\gamma}) dA \right) \right] - R_{mA} a_{V|\gamma k} \langle C_{A\gamma}^* \rangle_{\gamma k} \quad (3.24)$$

Agora é necessário eliminar a concentração pontual existente no terceiro termo do lado direito da equação (3.24), visando a obtenção de uma equação que seja função apenas da concentração média intrínseca. Desta forma é usada a Decomposição Espacial de Gray que,

de forma análoga à decomposição da velocidade utilizada em modelos de turbulência, define a concentração pontual (C_A) como a soma da concentração média intrínseca ($\langle C_{Ay} \rangle^y$) com o desvio espacial da concentração ($\widetilde{C_{Ay}}$), o termo de desvio:

$$C_{Ay} = \langle C_{Ay} \rangle^y + \widetilde{C_{Ay}} \quad (3.25)$$

Aplicando a decomposição espacial na equação (3.24) obtém-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_y \frac{\partial \langle C_{Ay} \rangle^y}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_{Ay} \left(\varepsilon_y \nabla \langle C_{Ay} \rangle^y + \langle C_{Ay} \rangle^y \nabla \varepsilon_y \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} (\mathbf{n}_{\gamma k} \langle C_{Ay} \rangle^y) dA \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} (\mathbf{n}_{\gamma k} \widetilde{C_{Ay}}) dA \right) \right] - R_{mA} a_{V|\gamma k} \langle C_{Ay}^* \rangle_{\gamma k} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Neste ponto, para obtenção da equação de transporte em função da concentração média intrínseca (equação na forma fechada) é necessário solucionar três problemas:

1. a presença da concentração média intrínseca ($\langle C_{Ay} \rangle^y$) no interior da integral;
2. a presença do desvio espacial da concentração ($\widetilde{C_{Ay}}$) na equação governante;
3. a presença da concentração média na área ($\langle C_{Ay}^* \rangle_{\gamma k}$), não sendo conhecida uma relação entre esta entidade e a concentração média intrínseca ($\langle C_{Ay} \rangle^y$).

Devido ao grau de complexidade, inicialmente serão solucionados o primeiro e terceiro problemas, para então ser abordado o segundo problema, quando será abordado o Problema de Fechamento.

Tratando o primeiro problema, claramente o termo $\langle C_{Ay} \rangle^y$ no interior de uma integral de área indica que a concentração está sendo avaliada na superfície, indicada pela posição do vetor \mathbf{r} , ou seja, neste formato a concentração média intrínseca torna-se um termo não local, sendo avaliada por outros volumes que não o centrado em \mathbf{x} , como mostrado no trabalho de Wood e Whitaker (1998). Desta forma, é

necessário fazer uso de uma ferramenta que traga informações do centroide para o termo não local ($\langle C_{A\gamma} \rangle^{\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}}$). Para tanto, será aplicada uma expansão em série de Taylor em torno do centroide \mathbf{x} ao terceiro termo do lado direito da equação (3.26):

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{V_{\delta}} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \langle C_{A\gamma} \rangle^{\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}} dA \\
 &= \frac{1}{V_{\delta}} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \langle C_{A\gamma} \rangle^{\gamma} |_{\mathbf{x}} dA \\
 &+ \frac{1}{V_{\delta}} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} (\mathbf{y}_{\gamma} \cdot \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^{\gamma}) |_{\mathbf{x}} dA \\
 &+ \frac{1}{V_{\delta}} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \left(\frac{1}{2} \mathbf{y}_{\gamma} \mathbf{y}_{\gamma} : \nabla \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^{\gamma} \right) |_{\mathbf{x}} dA + \dots
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

Como agora todos os termos são avaliados no centroide do volume de controle, ou seja, por se tratarem da média do escalar no volume de controle, não variam na área γ - κ , podendo ser removidos da integral:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{V_{\delta}} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \langle C_{A\gamma} \rangle^{\gamma} |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}} dA \\
 &= \left[\frac{1}{V_{\delta}} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} dA \right] \langle C_{A\gamma} \rangle^{\gamma} |_{\mathbf{x}} \\
 &+ \left[\frac{1}{V_{\delta}} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \mathbf{y}_{\gamma} dA \right] \nabla \cdot \langle C_{A\gamma} \rangle^{\gamma} |_{\mathbf{x}} \\
 &+ \left[\frac{1}{V_{\delta}} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \frac{1}{2} \mathbf{y}_{\gamma} \mathbf{y}_{\gamma} dA \right] : \nabla \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^{\gamma} |_{\mathbf{x}} + \dots
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Segundo Whitaker (1999), os termos entre colchetes representam uma série de integrais geométricas relacionadas à estrutura do meio poroso. Quintard e Whitaker (1994b) desenvolveram em seu

trabalho um teorema geométrico resultando nas identidades apresentadas nas equações (3.29) a (3.31):

$$\frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} dA = -\nabla \langle 1 \rangle \quad (3.29)$$

$$\frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \mathbf{y}_\gamma dA = -\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \quad (3.30)$$

$$\frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma dA = -\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle \quad (3.31)$$

A relação apresentada pela equação (3.29) é deduzida fazendo uso do MMV. Portanto, pode-se dizer que:

$$\langle 1 \rangle = \frac{1}{V_\delta} \int_{V_\gamma} 1 dA = \varepsilon_\gamma \quad (3.32)$$

$$\frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} dA = -\nabla \langle 1 \rangle = -\nabla \varepsilon_\gamma \quad (3.33)$$

Desta forma, aplicando as equações (3.30), (3.31) e (3.33) na equação (3.28) obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}} dA \\ = -[\nabla \varepsilon_\gamma] \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} - [\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle] \cdot \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} - \\ - \frac{1}{2} [\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle] : \nabla \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (3.34)$$

Substituindo-se a equação (3.34) na equação (3.26):

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_{A\gamma} \left(\begin{aligned} &\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma - [\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle] \cdot \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} - \\ &-\frac{1}{2} [\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle] : \nabla \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots + \\ &+ \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} (\mathbf{n}_{\gamma k} \widetilde{C}_{A\gamma}) dA \\ &- R_{mA} a_{V|\gamma k} \langle C_{A\gamma}^* \rangle_{\gamma k} \end{aligned} \right) \right] \quad (3.35)$$

Neste ponto é necessária uma avaliação da ordem de grandeza dos termos da equação governante, equação (3.35). Desta forma, será possível mensurar quais termos poderão ser desprezados em frente aos demais.

Partindo da definição descrita no trabalho de Quintard e Whitaker (1994a) de que um meio é considerado desordenado com respeito a um volume médio quando $\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \ll 1$. Considerando que o raio do volume de controle é muito maior que o comprimento característico da fase ($l_\gamma \ll r_0$) e a porosidade da fase γ é da ordem de 1, pode-se concluir que:

$$[\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle] \cdot \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \ll \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \quad (3.36)$$

Desta forma, é possível desprezar o segundo termo do lado direito da equação (3.35), tornando a equação governante (equação (3.35)) em:

$$\begin{aligned} &\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} \\ &= \nabla \cdot \left[D_{A\gamma} \left(\begin{aligned} &\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma - \frac{1}{2} [\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle] : \nabla \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots + \\ &+ \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} (\mathbf{n}_{\gamma k} \widetilde{C}_{A\gamma}) dA \\ &- R_{mA} a_{V|\gamma k} \langle C_{A\gamma}^* \rangle_{\gamma k} \end{aligned} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.37)$$

O próximo termo a ser avaliado será $\frac{1}{2}[\nabla\langle\mathbf{y}_\gamma\mathbf{y}_\gamma\rangle]:\nabla\nabla\langle C_{A\gamma}\rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}$, o terceiro termo da expansão em série de Taylor, usando agora o Operador Ordem de Grandeza \mathcal{O} . Sabendo que o vetor \mathbf{y}_γ possui a ordem de grandeza do raio do volume de controle (r_0), a análise pode ser iniciada pelo termo $\nabla\langle\mathbf{y}_\gamma\mathbf{y}_\gamma\rangle$, de forma que:

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{y}_\gamma\mathbf{y}_\gamma\rangle &= \frac{1}{V_\delta} \int_{V_\gamma} \mathbf{y}_\gamma\mathbf{y}_\gamma dV = \mathcal{O} \left[\frac{1}{V_\delta} \int_{V_\gamma} r_0 r_0 dV \right] \\ &= \mathcal{O} \left[r_0^2 \frac{1}{V_\delta} \int_{V_\gamma} 1 dV \right] = \mathcal{O} [r_0^2 \varepsilon_\gamma]\end{aligned}\quad (3.38)$$

$$\nabla\langle\mathbf{y}_\gamma\mathbf{y}_\gamma\rangle = \mathcal{O} \left[\frac{r_0^2 \varepsilon_\gamma}{L_\varepsilon} \right] \quad (3.39)$$

onde L_ε é o comprimento característico associado à porosidade.

Partido para o termo contendo a concentração intrínseca tem-se que:

$$\nabla\nabla\langle C_{A\gamma}\rangle^\gamma|_{\mathbf{x}} = \mathcal{O} \left[\frac{\Delta \left(\nabla\langle C_{A\gamma}\rangle^\gamma|_{\mathbf{x}} \right)}{\Delta L} \right] = \mathcal{O} \left[\frac{\nabla\langle C_{A\gamma}\rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}}{L_{C1}} \right] \quad (3.40)$$

Nesta, L_{C1} corresponde ao comprimento de escala relativo à variação do gradiente de concentração. Aplicando as equações (3.39) e (3.40) ao terceiro termo da expansão em série de Taylor, obtém-se a seguinte relação de ordem de grandeza para este termo:

$$[\nabla\langle\mathbf{y}_\gamma\mathbf{y}_\gamma\rangle]:\nabla\nabla\langle C_{A\gamma}\rangle^\gamma|_{\mathbf{x}} = \mathcal{O} \left[\left(\frac{r_0^2}{L_\varepsilon L_{C1}} \right) \varepsilon_\gamma \nabla\langle C_{A\gamma}\rangle^\gamma \right] \quad (3.41)$$

Avaliando o termo $\varepsilon_\gamma \nabla\langle C_{A\gamma}\rangle^\gamma$ com o intuito de comparar sua ordem de grandeza com o termo expresso na equação(3.40), tem-se:

$$\varepsilon_\gamma \nabla\langle C_{A\gamma}\rangle^\gamma = \mathcal{O} \left[\frac{\varepsilon_\gamma \langle C_{A\gamma}\rangle^\gamma}{L_C} \right] \quad (3.42)$$

considerando L_C como sendo o comprimento de escala relativo à variação da concentração. Comparando as ordens de grandeza da equação (3.41) com a equação (3.42), chega-se à:

$$\varepsilon_Y \nabla \langle C_{AY} \rangle^Y \gg [\nabla \langle \mathbf{y}_Y \mathbf{y}_Y \rangle] : \nabla \nabla \langle C_{AY} \rangle^Y \Big|_{\mathbf{x}} \quad (3.43)$$

desde que a seguinte relação seja obedecida:

$$\left(\frac{r_0^2}{L_\varepsilon L_{C1}} \right) \ll 1 \quad (3.44)$$

Considerando que o terceiro termo da expansão em série de Taylor foi desconsiderado devido à sua significância frente aos demais termos, pode-se dizer que os termos de menor ordem são desprezíveis na equação governante, de forma que esta possa ser escrita da seguinte maneira:

$$\varepsilon_Y \frac{\partial \langle C_{AY} \rangle^Y}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_{AY} \left(\varepsilon_Y \nabla \langle C_{AY} \rangle^Y + \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{Yk}} (\mathbf{n}_{Yk} \widetilde{C}_{AY}) dA \right) \right] - R_{mA} a_{V|Yk} \langle C_{AY}^* \rangle_{Yk} \quad (3.45)$$

Agora restam dois problemas a serem resolvidos: o desvio da concentração no interior da integral de área, que será resolvido com o problema de fechamento, e a relação entre a concentração média na área ($\langle C_{AY}^* \rangle_{Yk}$) e a concentração média intrínseca, até agora desconhecida. Abordando-se este último problema e partindo da definição da concentração média na área, dada pela equação (3.22), e aplicando a decomposição espacial de Gray (equação (3.25)) obtém-se:

$$\langle C_{AY}^* \rangle_{Yk} = \frac{1}{A_{Yk}} \int_{A_{Yk}} \left[\frac{\langle C_{AY} \rangle^Y + \widetilde{C}_{AY}}{K_A + \langle C_{AY} \rangle^Y + \widetilde{C}_{AY}} \right]_{\mathbf{x}+\mathbf{y}} dA \quad (3.46)$$

Segundo Whitaker (1999), para problemas práticos de difusão de fluidos e reação em meio poroso, o desvio espacial da concentração (\widetilde{C}_{AY}) é pequeno quando comparado com a concentração média intrínseca, de forma que pode ser desprezado na equação (3.46):

$$\langle C_{A\gamma}^* \rangle_{\gamma k} = \frac{1}{A_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}+\mathbf{y}} dA \quad (3.47)$$

Com o objetivo de tornar o termo no interior da integral em um termo local, será aplicada a expansão em série de Taylor, de forma que:

$$\begin{aligned} \langle C_{A\gamma}^* \rangle_{\gamma k} &= \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} \frac{1}{A_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} dA \\ &+ \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma k} \cdot \nabla \left\{ \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} \frac{1}{A_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} dA \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma k} : \nabla \nabla \left\{ \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} \frac{1}{A_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} dA \right\} \end{aligned} \quad (3.48)$$

O termo contendo a concentração está sendo avaliado no centroide do volume, de forma que agora pode ser retirado da integral. Como se trata de uma integral na área γ - κ , dividida por sua própria área, estes termos podem ser simplificados:

$$\begin{aligned} \langle C_{A\gamma}^* \rangle_{\gamma k} &= \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} + \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma k} \cdot \nabla \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{1}{2} \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma k} : \nabla \nabla \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} \end{aligned} \quad (3.49)$$

A partir deste ponto se faz necessário a análise da ordem de grandeza dos termos da equação (3.49), de forma a avaliar a contribuição do segundo e terceiro termo do lado direito da equação. Iniciando pelo vetor posição \mathbf{y}_γ , o qual possui a mesma ordem de grandeza de r_0 , a ordem de grandeza da média na área do vetor posição ($\langle \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma k}$) pode ser avaliada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma k} &= \frac{1}{A_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{y}_\gamma dA = O \left[\frac{1}{A_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} r_0 dA \right] = O \left[\frac{r_0}{A_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} dA \right] \\ &= O[r_0] \end{aligned} \quad (3.50)$$

Analogamente obtém-se a ordem de grandeza para $\langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma k}$:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma k} &= \frac{1}{A_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma dA = O \left[\frac{1}{A_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} r_0 r_0 dA \right] \\ &= O \left[\frac{r_0 r_0}{A_{\gamma k}} \int_{A_{\gamma k}} dA \right] = O[r_0^2] \end{aligned} \quad (3.51)$$

É válido lembrar a necessidade de decompor os gradientes do segundo e terceiro termo para poder efetuar a ordem de grandeza dos mesmos. Considerando:

$$\nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma = O \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{L_C} \right] \quad (3.52)$$

$$\nabla \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma = O \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{L_C^2} \right] \quad (3.53)$$

chega-se à seguinte ordem de grandeza para os termos com gradiente:

$$\nabla \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} = O \left[\frac{K_A \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{L_C (K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma)^2} \right] \quad (3.54)$$

$$\nabla \nabla \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} = O \left[\frac{K_A \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{L_C^2 (K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma)^2} \right] \quad (3.55)$$

de forma que a grandeza do segundo e terceiro termo do lado direito da equação (3.49) são dadas por:

$$\langle \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma k} \cdot \nabla \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} = O \left[\frac{K_A r_0}{L_C (K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma)} \frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{(K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma)} \right] \quad (3.56)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma k} : \nabla \nabla \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} &= \\ &= O \left[\frac{K_A r_0^2}{L_C^2 (K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma)} \frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{(K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma)} \right] \end{aligned} \quad (3.57)$$

Para que estes termos sejam negligenciáveis perante o primeiro termo do lado direito da equação (3.49), é necessário que:

$$O \left[\frac{K_A r_0}{L_C (K_A + \langle C_{Ay} \rangle^Y)} \right] \ll 1 \quad (3.58)$$

$$O \left[\frac{K_A r_0^2}{L_C^2 (K_A + \langle C_{Ay} \rangle^Y)} \right] \ll 1 \quad (3.59)$$

É necessário mensurar as possíveis relações entre K_A e $\langle C_{Ay} \rangle^Y$ de forma a avaliar a faixa de validade das restrições expressas nas equações (3.58) e (3.59). Para tanto, serão consideradas duas situações específicas:

- 1ª Situação: $K_A \gg \langle C_{Ay} \rangle^Y$

Neste caso, a concentração média pode ser desprezada nas equações (3.58) e (3.59), resultando:

$$O \left[\frac{K_A r_0}{L_C K_A} \right] \ll 1 \quad (3.60)$$

$$O \left[\frac{K_A r_0^2}{L_C^2 K_A} \right] \ll 1 \quad (3.61)$$

Portanto, para esta situação tem-se que:

$$\frac{r_0}{L_C} \ll 1 \quad (3.62)$$

$$\frac{r_0^2}{L_C^2} \ll 1 \quad (3.63)$$

- 2ª Situação: $K_A \ll \langle C_{Ay} \rangle^Y$

A constante de reação (K_A) é muito menor que a concentração média intrínseca, de forma que as equações (3.58) e (3.59) assumem a seguinte forma:

$$O \left[\frac{K_A r_0}{L_C \langle C_{AY} \rangle^\gamma} \right] \ll 1 \quad (3.64)$$

$$O \left[\frac{K_A r_0^2}{L_C^2 \langle C_{AY} \rangle^\gamma} \right] \ll 1 \quad (3.65)$$

Como na definição desta situação $K_A \ll \langle C_{AY} \rangle^\gamma$, portanto $\frac{K_A}{\langle C_{AY} \rangle^\gamma} \ll 1$, as restrições para este caso são:

$$\frac{r_0}{L_C} \ll 1 \quad (3.66)$$

$$\frac{r_0^2}{L_C^2} \ll 1 \quad (3.67)$$

Observa-se que em ambos os casos as restrições específicas são as mesmas, de forma que os dois últimos termos da equação (3.49) podem ser desprezados, tornando a equação governante (equação (3.45)) em:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{AY} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_{AY} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{AY} \rangle^\gamma + \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} (\mathbf{n}_{\gamma k} \widetilde{C}_{AY}) dA \right) \right] - R_{mA} a_{V|\gamma k} \left[\frac{\langle C_{AY} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{AY} \rangle^\gamma} \right] \quad (3.68)$$

A equação de transporte em questão foi desenvolvida sob condições de equilíbrio mássico local para as espécies químicas consideradas. No entanto, a equação resultante envolve o desvio espacial da concentração, o qual deve ser expresso em termos da concentração média intrínseca para o fechamento do problema (Wood e Whitaker, 2000). Para tanto, busca-se uma equação diferencial que descreva o comportamento de \widetilde{C}_{AY} . Este procedimento é denominado Problema de Fechamento e será abordado na seção a seguir.

Segundo Whitaker (1999), o segundo termo do lado direito da equação (3.68), integral de área do desvio espacial da concentração, funciona como um filtro, permitindo que apenas algumas informações

locais passem para a equação média da concentração ($\langle C_{Ay} \rangle^Y$). Esta informação será bastante útil na conclusão do problema de fechamento.

3.1.1 Problema de Fechamento para a Microescala

A equação governante do transporte da concentração média intrínseca obtida até aqui (equação (3.68)) possui em um de seus termos o desvio espacial da concentração. No entanto, este termo é desconhecido e precisa ser modelado. Nesta seção será tratado o problema de fechamento para a microescala, onde será encontrada uma equação que descreva o desvio espacial da concentração em função da concentração média intrínseca e, desta forma, obter a forma fechada da equação governante para a microescala.

O desvio espacial da concentração pode ser descrito através da Decomposição Espacial de Gray, como:

$$C_{Ay} = \langle C_{Ay} \rangle^Y + \widetilde{C}_{Ay} \quad (3.25)$$

Assim como no trabalho de Wood e Whitaker (2000), a equação para o desvio espacial da concentração, \widetilde{C}_{Ay} , é obtida subtraindo a equação para a concentração pontual, equação (3.2), da equação para a concentração média intrínseca, equação (3.68), obtendo-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \widetilde{C}_{Ay}}{\partial t} = & \nabla \cdot [D_{Ay} \nabla \widetilde{C}_{Ay}] - \frac{1}{\varepsilon_Y} \nabla [\varepsilon_Y] \cdot [D_{Ay} \nabla \langle C_{Ay} \rangle^Y] \\ & - \frac{1}{\varepsilon_Y} \nabla \cdot \left[D_{Ay} \frac{1}{V_\delta} \int_{A_{Yk}} (\mathbf{n}_{Yk} \widetilde{C}_{Ay}) dA \right] \\ & + \frac{R_{mA} a_{V|Yk}}{\varepsilon_Y} \left[\frac{\langle C_{Ay} \rangle^Y}{K_A \langle C_{Ay} \rangle^Y} \right] \end{aligned} \quad (3.69)$$

Assim como para as equações que descrevem a concentração pontual e a concentração média intrínseca, é necessário definir condições de contorno para a equação que descreve \widetilde{C}_{Ay} . Aplicando a decomposição espacial na equação (3.3) e rearranjando-a, obtém-se a primeira condição de contorno na seguinte forma:

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{Yk} \cdot D_{Ay} \nabla \widetilde{C}_{Ay} - \frac{R_{mA} \widetilde{C}_{Ay}}{K_A + \langle C_{Ay} \rangle^Y + \widetilde{C}_{Ay}} = \quad (3.70)$$

$$= \mathbf{n}_{\gamma\mathbf{k}} \cdot D_{A\gamma} \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma + \frac{R_{mA} \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma + \widetilde{C}_{A\gamma}} \quad , \text{em } A_{\gamma\mathbf{k}}$$

A segunda condição de contorno, equação (3.4), e a condição inicial, equação (3.5), podem ser reescritas para o desvio espacial da concentração, respectivamente, como:

$$\text{C.C.2} \quad \widetilde{C}_{A\gamma} = h(\mathbf{r}, t) \quad , \text{ em } A_{\gamma e} \quad (3.71)$$

$$\text{C.I.} \quad \widetilde{C}_{A\gamma} = i(\mathbf{r}) \quad , \text{ em } t = t_0 \quad (3.72)$$

Desta forma, a equação que descreve o desvio espacial da concentração e suas condições de contorno é descrita pelas equações (3.69), (3.70), (3.71) e (3.72). No entanto, para que a resolução da equação (3.69) seja viável é necessário simplificá-la, de forma que ao final o desvio espacial da concentração seja dependente apenas da concentração média intrínseca, uma propriedade local. Para tanto, será avaliada a ordem de grandeza do termo não local, terceiro termo do lado direito da equação (3.69) e comparada com a ordem de grandeza do termo difusivo, primeiro termo do lado direito. Iniciando pelo termo não local, tem-se:

$$-\frac{1}{\varepsilon_\gamma} \nabla \cdot \left[D_{A\gamma} \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\mathbf{k}}} n_{\gamma\mathbf{k}} \widetilde{C}_{A\gamma} dA \right] = O \left[\frac{\varepsilon_\gamma D_{A\gamma} a_V |_{\gamma\mathbf{k}} \widetilde{C}_{A\gamma}}{L} \right] \quad (3.73)$$

sendo $a_V |_{\gamma\mathbf{k}}$ a relação entre a área superficial ($A_{\gamma\mathbf{k}}$) e o volume (V_σ), definida anteriormente, e L referente ao gradiente. Como o termo definido entre colchetes trata-se de uma média dentro do volume de controle, o gradiente deste termo deve ser representado por um comprimento de escala maior que l_γ , ou seja, L . De acordo com Whitaker (1999), a área superficial pelo volume possui ordem de grandeza $O[l_\gamma^{-1}]$, uma vez que a área interfacial é dada por l_γ^2 e o volume por l_γ^3 , de forma que a equação (3.73) pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{1}{\varepsilon_\gamma} \nabla \cdot \left[D_{A\gamma} \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma\mathbf{k}}} \mathbf{n}_{\gamma\mathbf{k}} \widetilde{C}_{A\gamma} dA \right] = O \left[\frac{\varepsilon_\gamma D_{A\gamma} \widetilde{C}_{A\gamma}}{l_\gamma L} \right] \quad (3.74)$$

Avaliando a ordem de grandeza do termo difusivo, chega-se a:

$$\nabla \cdot [D_{Ay} \nabla \widetilde{C}_{Ay}] = O \left[\frac{D_{Ay} \widetilde{C}_{Ay}}{l_y^2} \right] \quad (3.75)$$

onde l_y^2 representa os dois gradientes. Comparando as ordens de grandeza do termo não local e difusivo de forma que o termo não local possa ser desprezado, tem-se:

$$\left[\frac{\varepsilon_y D_{Ay} \widetilde{C}_{Ay}}{l_y L} \right] \ll \left[\frac{D_{Ay} \widetilde{C}_{Ay}}{l_y^2} \right] \quad (3.76)$$

Considerando-se que a porosidade é da ordem de l , chega-se à primeira condição que deve ser satisfeita para que o fechamento seja válido:

$$l_y \ll L \quad \text{e} \quad l_y \ll 1 \quad (3.77)$$

As condições serão sempre satisfeitas, pois l_y será sempre menor que o comprimento de escala correspondente a concentração média e , conseqüentemente, menor que l . Desta forma, reescrevendo a equação (3.69), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \widetilde{C}_{Ay}}{\partial t} = & \nabla \cdot [D_{Ay} \nabla \widetilde{C}_{Ay}] - \frac{1}{\varepsilon_y} \nabla [\varepsilon_y] \cdot [D_{Ay} \nabla \langle C_{Ay} \rangle^y] \\ & + \frac{R_{mA} a_{V|yk}}{\varepsilon_y} \left[\frac{\langle C_{Ay} \rangle^y}{K_A \langle C_{Ay} \rangle^y} \right] \end{aligned} \quad (3.78)$$

Outra simplificação que pode ser feita com a equação de fechamento é com relação ao termo transiente. Segundo Whitaker (1999), um problema de fechamento pode ser tratado como quasi estacionário quando o termo de acúmulo for muito menor que o termo difusivo:

$$\frac{\partial \widetilde{C}_{Ay}}{\partial t} \ll \nabla \cdot [D_{Ay} \nabla \widetilde{C}_{Ay}] \quad (3.79)$$

Avaliando as ordens de grandeza do termo de acúmulo e do termo difusivo chega-se a:

$$O \left[\frac{\widetilde{C}_{Ay}}{t^*} \right] \ll O \left[\frac{D_{Ay} \widetilde{C}_{Ay}}{l_\gamma^2} \right] \quad (3.80)$$

$$\left[\frac{D_{Ay} t^*}{l_\gamma^2} \right] \gg 1 \quad (3.81)$$

onde t^* representa o tempo característico referente ao desvio espacial da concentração. A equação (3.81) representa a segunda condição que deve ser satisfeita para que o fechamento seja válido. Esta condição quase sempre é satisfeita uma vez que $l_\gamma \ll 1$, então $l_\gamma^2 \ll l_\gamma \ll 1$, ou seja, l_γ será sempre pequeno o suficiente, suprimindo esta condição. A equação (3.78) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$0 = \nabla \cdot [D_{Ay} \nabla \widetilde{C}_{Ay}] - \frac{1}{\varepsilon_\gamma} \nabla [\varepsilon_\gamma] \cdot [D_{Ay} \nabla \langle C_{Ay} \rangle^\gamma] + \left(\frac{R_{mA} a_V |_{\gamma k}}{\varepsilon_\gamma} \right) \left[\frac{\langle C_{Ay} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{Ay} \rangle^\gamma} \right] \quad (3.82)$$

A equação (3.82) possui três termos do lado direito, sendo o primeiro deles o termo difusivo, o segundo e terceiro os termos fonte difusivo e reativo, respectivamente. O estudo da influência destes termos fonte inicia-se estimando sua contribuição para o desvio espacial da concentração. Desta forma, serão avaliadas as ordens de grandeza dos termos fonte da equação (3.82) de forma a compará-los com a ordem de grandeza do desvio espacial da concentração presente no termo difusivo:

$$O\{\nabla \cdot [D_{Ay} \nabla \widetilde{C}_{Ay}]\} = O \left\{ -\frac{1}{\varepsilon_\gamma} \nabla [\varepsilon_\gamma] \cdot [D_{Ay} \nabla \langle C_{Ay} \rangle^\gamma] \right\} + O \left\{ \left(\frac{R_{mA} a_V |_{\gamma k}}{\varepsilon_\gamma} \right) \left[\frac{\langle C_{Ay} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{Ay} \rangle^\gamma} \right] \right\} \quad (3.83)$$

O gradiente da porosidade é da ordem de grandeza da porosidade por L_ε . Portanto, isolando o termo de interesse (\widetilde{C}_{Ay}) na equação(3.83) chega-se a:

$$\begin{aligned} & \widetilde{C}_{Ay} \Big|_{VOLUME} \\ & = O \left\{ \left[\left(\frac{l_\gamma}{L_\varepsilon} \right) l_\gamma \nabla \langle C_{Ay} \rangle^\gamma \right], \left[l_\gamma^2 \left(\frac{R_{mA} a_V |_{\gamma k}}{\varepsilon_\gamma D_{Ay}} \right) \left(\frac{\langle C_{Ay} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{Ay} \rangle^\gamma} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.84)$$

Da mesma forma, avaliando-se a influência dos termos fonte difusivos presentes na primeira condição de contorno (equação (3.70)) isolando o desvio espacial da concentração e avaliando as ordens de grandeza dos termos chega-se a seguinte relação para esta equação:

C.C.1:

$$\widetilde{C}_{Ay} \Big|_{SUPERFÍCIE} = O \left[\left(l_\gamma \nabla \langle C_{Ay} \rangle^\gamma \right) \left(\left(\frac{R_{mA} l_\gamma}{D_{Ay}} \right) \left[\frac{\langle C_{Ay} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{Ay} \rangle^\gamma} \right] \right) \right] \quad (3.85)$$

Comparando-se os termos fonte difusivos nas equações (3.84) e (3.85) o primeiro termo do lado direito em ambas, observa-se:

$$l_\gamma \nabla \langle C_{Ay} \rangle^\gamma \gg \left(\frac{l_\gamma}{L_\varepsilon} \right) l_\gamma \nabla \langle C_{Ay} \rangle^\gamma \Rightarrow l_\gamma \gg \left(\frac{l_\gamma}{L_\varepsilon} \right) \quad (3.86)$$

Portanto, o termo difusivo presente na equação (3.83) poderá ser desprezado e a equação de fechamento resultante até o momento adquire a forma:

$$0 = \nabla \cdot [D_{Ay} \nabla \widetilde{C}_{Ay}] + \left(\frac{R_{mA} a_V |_{\gamma k}}{\varepsilon_\gamma} \right) \left[\frac{\langle C_{Ay} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{Ay} \rangle^\gamma} \right] \quad (3.87)$$

Para a análise de ordem de grandeza da primeira condição de contorno, expressa na equação (3.85) foi considerado que o desvio espacial da concentração é menor que a concentração média intrínseca:

$$\widetilde{C}_{Ay} \ll \langle C_{Ay} \rangle^\gamma \quad (3.88)$$

No entanto, é necessário saber em que condições esta situação é válida. Para tanto, substituindo a ordem de grandeza do gradiente da

concentração média intrínseca na equação (3.85), obtém-se uma relação entre os dois termos em questão:

C.C.1:

$$\widetilde{C}_{AY}|_{SUPERFÍCIE} = O \left\{ \left[\left(\frac{l_Y}{L_C} \right) \langle C_{AY} \rangle^Y \right], \left[\left(\frac{R_{mA} l_Y}{D_{AY}} \right) \left(\frac{\langle C_{AY} \rangle^Y}{K_A + \langle C_{AY} \rangle^Y} \right) \right] \right\} \quad (3.89)$$

Sabendo que $l_Y \ll L_C$, há duas situações limites que podem ocorrer:

1º Caso Limite: $K_A \gg \langle C_{AY} \rangle^Y$ (3.90)

2º Caso Limite: $K_A \ll \langle C_{AY} \rangle^Y$ (3.91)

Estes casos limites devem ser avaliados de forma a encontrar a faixa de validade do modelo. Iniciando pelo 1º Caso Limite, onde a concentração média intrínseca pode ser desprezada em detrimento da constante de meia-saturação (K_A), a equação (3.89) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\text{C.C.1: } \widetilde{C}_{AY}|_{SUPERFÍCIE} = O \left\{ \left[\left(\frac{l_Y}{L_C} \right) \langle C_{AY} \rangle^Y \right], \left[\left(\frac{R_{mA} l_Y}{D_{AY}} \right) \left(\frac{\langle C_{AY} \rangle^Y}{K_A} \right) \right] \right\} \quad (3.92)$$

Para que a relação expressa na equação (3.88) seja verdadeira têm-se duas condições:

$$\left(\frac{l_Y}{L_C} \right) \ll 1 \quad \text{e} \quad \left(\frac{R_{mA} l_Y}{D_{AY} K_A} \right) \ll 1 \quad (3.93)$$

De forma análoga ao trabalho de Whitaker (1999), em busca de algo específico sobre as magnitudes relativas das duas contribuições para o campo de \widetilde{C}_{AY} , é necessário expressar o parâmetro $R_{mA} l_Y / D_{AY} K_A$ em termos do Módulo de Thiele, levando à seguinte equação:

$$\left(\frac{R_{mA} l_Y}{D_{AY} K_A} \right) = \phi_{1^\circ \text{CASO}}^2 \left(\frac{l_Y}{L_C} \right)^2 \quad (3.94)$$

onde φ representa o Módulo de Thiele. O Módulo de Thiele representa a razão entre a velocidade intrínseca da reação na ausência da transferência de massa e a velocidade de difusão no interior da partícula (Mello, 2012) e auxilia na avaliação da influência do fenômeno de difusão nos poros na velocidade de reação. Valores de Módulo de Thiele baixo implicam em uma baixa resistência à transferência de massa. Por outro lado, valores altos resultam em uma alta resistência à transferência de massa. Segundo Whitaker (1999), para casos práticos de projetos de reatores o Módulo de Thiele é normalmente menor que 10 ($\varphi \leq 10$).

Rearranjando a equação (3.95), tem-se:

$$\varphi_{1^{\circ}CASO} = L_C \sqrt{\frac{R_{mA} a_V |_{\gamma k}}{D_{A\gamma} K_A}} \leq 10 \quad (3.95)$$

onde L_C é da ordem do diâmetro da partícula e $a_V |_{\gamma k} = 1/l_\gamma$.

Avaliando-se o 2º Caso Limite onde a constante de meia-saturação pode ser desprezada em detrimento da concentração média intrínseca, a equação (3.89) torna-se:

$$C.C.1: \widetilde{C}_{A\gamma} |_{SUPERFÍCIE} = O \left\{ \left[\left(\frac{l_\gamma}{L_C} \right) \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \right], \left[\left(\frac{R_{mA} l_\gamma}{D_{A\gamma}} \right) \left(\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right) \right] \right\} \quad (3.96)$$

com as seguintes condições:

$$\left(\frac{l_\gamma}{L_C} \right) \ll 1 \quad e \quad \left(\frac{R_{mA} l_\gamma}{D_{A\gamma} \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right) \ll 1 \quad (3.97)$$

Expressando em termos do Módulo de Thiele, resulta em:

$$\varphi_{2^{\circ}CASO} = L_C \sqrt{\frac{R_{mA} a_V |_{\gamma k}}{D_{A\gamma} \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}} \leq 10 \quad (3.98)$$

Os casos limites levam ao Módulo de Thiele que para casos práticos com valores inferiores a 10 satisfazem a restrição aplicada durante as deduções, descrita na equação (3.88). Portanto, a equação (3.87) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$-\nabla^2 \widetilde{C}_{AY} = - \left(\frac{R_{mA} a_V | \gamma k}{\varepsilon_V D_{AY}} \right) \left[\frac{\langle C_{AY} \rangle^Y}{K_A + \langle C_{AY} \rangle^Y} \right] \quad (3.99)$$

Como a ordem de grandeza do desvio espacial da concentração é muito menor que a ordem de grandeza da concentração média intrínseca, o segundo termo do lado esquerdo da equação (3.70) pode ser desprezado e o segundo termo do lado direito da mesma equação pode ser simplificado. Desta forma, as condições de contorno podem ser reescritas como:

$$\text{C.C.1:} \quad \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot D_{AY} \nabla \langle C_{AY} \rangle^Y = \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot D_{AY} \nabla \langle C_{AY} \rangle^Y + \frac{R_{mA} \langle C_{AY} \rangle^Y}{K_A + \langle C_{AY} \rangle^Y}, \text{ em } A_{\gamma k} \quad (3.100)$$

$$\text{C.C.2:} \quad \widetilde{C}_{AY} = h(\mathbf{r}, t), \text{ em } A_{\gamma e} \quad (3.101)$$

A segunda condição de contorno ainda é desconhecida e a condição inicial não é mais necessária por se tratar de um caso quasi estacionário. É necessário o conhecimento desta condição para realizar o fechamento do problema. Desta forma, será realizado o fechamento local visando encontrar funções que descrevam o desvio espacial da concentração para esta condição.

3.1.2 Problema de Fechamento Local

O problema de fechamento proposto entre as equações (3.99) a (3.101) é um problema de valor de contorno, com termos fontes aparecendo nas condições de contorno. Apesar do problema estar bem estabelecido, sua solução se torna complicada à medida que a condição de contorno nas fronteiras do volume de controle (equação (3.101)) é desconhecida.

Segundo Wood e Whitaker (2000), é suficiente resolver o problema de fechamento na região representativa do domínio substituindo a condição de contorno apresentada na equação (3.101) por uma condição de contorno periódica. É importante ressaltar que a substituição feita afeta apenas um pequeno volume próximo às fronteiras. Esta aproximação não implica que os resultados são válidos apenas para sistemas periódicos (Wood e Whitaker, 2000).

Considerando-se um modelo espacialmente periódico para a solução do problema de fechamento, a segunda condição de contorno torna-se:

$$\text{C.C.2:} \quad \widetilde{C}_{A\gamma}(\mathbf{r} + l_i) = \widetilde{C}_{A\gamma}(\mathbf{r}) \quad , \quad i = 1, 2, 3... \quad (3.102)$$

onde l_i é o vetor *lattice* que descreve espacialmente um meio poroso periódico.

A condição de periodicidade é consistente com a equação governante e primeira condição de contorno (equações (3.99) e (3.100)) somente se a geometria da região representativa for periódica espacialmente e os termos fonte dentro da célula unitária forem constantes ou também periódicos. Para tal, é necessário que a concentração média intrínseca e seu gradiente sejam constantes. No entanto, se a concentração for constante, seu gradiente será nulo. Desta forma, há algumas aproximações que devem ser feitas antes se de impor uma condição de periodicidade para o desvio espacial da concentração. Com o intuito de chegar a estas aproximações, será aplicada a série de Taylor no termo entre colchetes da equação (3.99) e ao gradiente da concentração média intrínseca em torno do centroide da região representativa:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}+\mathbf{y}} &= \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} + \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (3.103)$$

$$\left[\nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \right]_{\mathbf{x}+\mathbf{y}} = \left[\nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \right]_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \left[\nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \right]_{\mathbf{x}} + \dots \quad (3.104)$$

Substituindo-se as equações (3.103) e (3.104) nas equações (3.99) e (3.100), respectivamente, e avaliando as ordens de grandeza dos termos de maior ordem da série de Taylor observa-se que sob as restrições descritas a seguir (equações (3.105) e (3.106)) apenas o primeiro termo pode ser preservado e os demais desprezados:

$$\frac{r_0}{L_{C1}} \ll 1 \quad (3.105)$$

$$\frac{r_0}{L_C} \ll 1 \quad (3.106)$$

onde r_0 é o raio do volume de controle, L_{C1} corresponde ao comprimento de escala associado ao gradiente da concentração intrínseca e L_C corresponde ao comprimento de escala associado à concentração média intrínseca.

Quando estas duas condições são impostas a $\langle C_{Ay} \rangle^Y$ pode ser avaliada apenas no centroide do volume de controle e tratada como constante. Portanto, a condição de periodicidade pode ser aplicada e a equação governante e suas condições de contorno podem ser reescritas como:

$$\nabla^2 \widetilde{C}_{Ay} = - \left(\frac{R_{mA} a_V |_{\gamma k}}{\varepsilon_Y D_{Ay}} \right) \left[\frac{\langle C_{Ay} \rangle^Y}{K_A + \langle C_{Ay} \rangle^Y} \right]_{\mathbf{x}} \quad (3.107)$$

$$\text{C.C.1:} \quad -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \nabla \widetilde{C}_{Ay} = \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \left[\nabla \langle C_{Ay} \rangle^Y \right]_{\mathbf{x}} + \left(\frac{R_{mA}}{D_Y} \right) \left[\frac{\langle C_{Ay} \rangle^Y}{K_A + \langle C_{Ay} \rangle^Y} \right]_{\mathbf{x}}, \text{ em } A_{\gamma k} \quad (3.108)$$

$$\text{C.C.2:} \quad \widetilde{C}_{Ay}(\mathbf{r} + l_\gamma) = \widetilde{C}_{Ay}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3... \quad (3.109)$$

Dada a natureza linear do problema apresentado, a solução será proposta pelo Método da Superposição utilizando três variáveis de fechamento (b , s e ψ) que deverão ser determinadas para obter a solução para \widetilde{C}_{Ay} . A solução proposta possui a seguinte forma:

$$\widetilde{C}_{Ay} = \mathbf{b} \cdot \left[\nabla \langle C_{Ay} \rangle^Y \right]_{\mathbf{x}} + s \left[\frac{\langle C_{Ay} \rangle^Y}{K_A + \langle C_{Ay} \rangle^Y} \right]_{\mathbf{x}} + \psi \quad (3.110)$$

Para a solução proposta, \mathbf{b} é um vetor, s e ψ são escalares. Portanto, são identificados três diferentes problemas a serem resolvidos:

- 1º Problema: encontrar \mathbf{b} ;
- 2º Problema: encontrar s ;

- 3º Problema: encontrar ψ .

1º PROBLEMA:

$$\nabla^2 \mathbf{b} = 0 \quad (3.111)$$

C.C.1: $-\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \nabla \mathbf{b} = \mathbf{n}_{\gamma k} \quad , \text{em } A_{\gamma k} \quad (3.112)$

C.C.2: $\mathbf{b}(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}(\mathbf{r}) \quad , i = 1, 2, 3... \quad (3.113)$

2º PROBLEMA:

$$\nabla^2 s = -\frac{R_{mA} a_V |_{\gamma k}}{D_\gamma \varepsilon_\gamma} \quad (3.114)$$

C.C.1: $\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \nabla s = \frac{R_{mA}}{D_\gamma} \quad , \text{em } A_{\gamma k} \quad (3.115)$

C.C.2: $s(\mathbf{r} + l_i) = s(\mathbf{r}) \quad , i = 1, 2, 3... \quad (3.116)$

3º PROBLEMA:

$$\nabla^2 \psi = 0 \quad (3.117)$$

C.C.1: $-\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \nabla \psi = 0 \quad , \text{em } A_{\gamma k} \quad (3.118)$

C.C.2: $\psi(\mathbf{r} + l_i) = \psi(\mathbf{r}) \quad , i = 1, 2, 3... \quad (3.119)$

Avaliando-se o terceiro problema é possível chegar a uma solução válida. Considerando as equações (3.117) e (3.118) observa-se que ψ pode ser considerada uma constante. De acordo com Whitaker (1999), tem-se que:

$$\frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} (\text{constante}) dA = 0 \quad (3.120)$$

A equação (3.120) indica que qualquer função constante encontrada durante o problema de fechamento não passará pelo filtro, que está apresentado na equação governante (equação (3.68)).

3.1.3 Equação para Microescala: Forma Fechada

Em posse das informações obtidas até aqui com o problema de fechamento é possível se obter uma equação na forma fechada para a concentração média intrínseca. A solução para o problema de fechamento (equação (3.110)) apresenta uma equação para $\widetilde{C}_{A\gamma}$, podendo ser substituída na equação (3.68), o que resultará na forma fechada para a equação da microescala. Iniciando-se pela substituição e após algumas manipulações, a equação resultante será:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot & \left[D_{A\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \right. \right. \\ & + \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \cdot \left(\frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \mathbf{b} dA \right) \\ & \left. \left. + \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]_x \left(\frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} s dA \right) \right] \\ & - R_{mA} a_{V|\gamma k} \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right] \end{aligned} \quad (3.121)$$

Como já mencionado, o último termo da equação (3.110) não passou pelo filtro da equação (3.68) por se tratar de uma constante. Os demais termos desta equação que estão sendo avaliados no centroide do volume de controle não variam ao longo da área. Por este motivo foram removidos da integral.

Neste ponto é possível observar que os dois primeiros termos do lado direito da equação (3.121) possuem características difusivas. Desta forma, esta equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot & \left[\varepsilon_\gamma D_{A\gamma} \cdot \left(\mathbf{I} + \left(\frac{1}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \mathbf{b} dA \right) \right) \right] \\
& + \left[\left(\frac{\varepsilon_\gamma D_{A\gamma}}{V_\delta} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} s dA \right) \frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right] \\
& - R_{mA} a_{V|\gamma k} \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]
\end{aligned} \quad (3.122)$$

onde V_δ na equação (3.121) representa o volume de controle e V_γ na equação (3.122) representa o volume da fase γ , os quais são correlacionados pela porosidade da seguinte forma:

$$\frac{1}{V_\delta} = \frac{\varepsilon_\gamma}{V_\gamma} \quad (3.123)$$

A partir da equação (3.122) é possível definir o Tensor Difusividade Efetiva e o vetor \mathbf{u} associado ao transporte convectivo da reação de biodegradação como sendo, respectivamente:

$$D_{eff|\gamma k} = D_{A\gamma} \left(\mathbf{I} + \left(\frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \mathbf{b} dA \right) \right) \quad (3.124)$$

$$\mathbf{u} = \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} D_{A\gamma} s dA \quad (3.125)$$

Desta forma, é possível escrever a equação completa na forma fechada para a microescala como:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot & \left[\varepsilon_\gamma D_{eff} \cdot \nabla \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma \right] + \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathbf{u} \frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right] \\
& - R_{mA} a_{V|\gamma k} \left[\frac{\langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma}{K_A + \langle C_{A\gamma} \rangle^\gamma} \right]
\end{aligned} \quad (3.126)$$

De acordo com Mello (2012), o termo convectivo normalmente é desprezado na microescala, pois dentro dos poros o processo de difusão é mais importante. Segundo Ryan (1983) *apud* Whitaker (1999) para células unitárias simétricas o vetor \mathbf{u} é nulo.

Em posse das informações citadas, o termo convectivo da equação (3.126) será desprezado e a equação fechada para a concentração média intrínseca na microescala é dada pela seguinte equação:

$$\varepsilon_Y \frac{\partial \langle C_{AY} \rangle^Y}{\partial t} = \nabla \cdot [\varepsilon_Y D_{eff} \cdot \nabla \langle C_{AY} \rangle^Y] - R_{mA} a_V |_{\gamma k} \left[\frac{\langle C_{AY} \rangle^Y}{K_A + \langle C_{AY} \rangle^Y} \right] \quad (3.127)$$

com as seguintes condições restritivas para o Módulo de Thiele:

$$\Phi_{1^{\circ}CASO} = L_C \sqrt{\frac{R_{mA} a_V |_{\gamma k}}{D_{AY} K_A}} \leq 10 \quad (3.128)$$

$$\Phi_{2^{\circ}CASO} = L_C \sqrt{\frac{R_{mA} a_V |_{\gamma k}}{D_{AY} \langle C_{AY} \rangle^Y}} \leq 10 \quad (3.129)$$

3.2 MODELO MATEMÁTICO PARA MACROESCALA

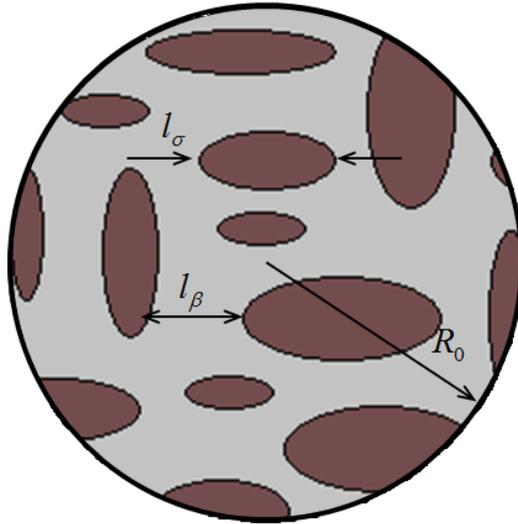
Em posse de um modelo que descreve o transporte de massa na microescala, ou seja, o transporte no interior das partículas, onde informações como a difusividade efetiva são calculadas, é possível desenvolver um modelo matemático para a macroescala que contenha estas informações obtidas na microescala. Desta forma, a difusividade efetiva contida dentro da equação final para a macroescala conterà informações da partícula e da difusividade molecular, não sendo necessário o uso de modelos empíricos para o cálculo desta propriedade.

Esta seção é dedicada a descrever o desenvolvimento da equação de transporte da concentração para a macroescala, ou seja, a escala de projeto, a qual é constituída por duas fases distintas: a fase fluida (β) que percola o leito do reator e a fase sólida (σ) composta pelo suporte sólido e o biofilme. A Figura 3 apresenta o volume de controle para a macroescala (V_ω), onde R_0 representa seu raio, l_β o comprimento

característico do meio fluido (interparticular) e l_σ o comprimento característico das partículas sólidas.

Figura 3. Volume de controle correspondente a macroescala.

Volume de Controle (V_ω)



De acordo com Wood e Whitaker (1998), há três diferentes formas de expressar as equações de transporte espacialmente suavizadas. A primeira é o modelo de uma equação, quando o princípio do equilíbrio mássico local para a escala em questão é satisfeito, utilizado no trabalho de Brandão (2002). O segundo é o modelo de duas equações, utilizado quando o princípio do equilíbrio mássico local não é satisfeito, aplicado nos trabalhos de Ahmadi, Quintard e Whitaker (1998); Quintard e Whitaker (1993a e 1994b); Wood e Whitaker (2000); por fim, o terceiro é o modelo de pseudo uma equação, utilizado quando a reação puder ser considerada como instantânea.

O equacionamento da macroescala neste trabalho será focado em um modelo de duas equações, por se tratar de um modelo mais completo, conservador e com poucas restrições ao longo de seu desenvolvimento. O uso do modelo de pseudo uma equação considera a equação como instantânea, sendo que a cinética em questão não pode ser considerada como instantânea. Com relação ao modelo de uma equação, são impostas restrições muito severas, ou seja, é considerado o

equilíbrio mássico local, de forma que a resistência à transferência de massa entre as fases é desprezada. No entanto, em alguns casos esta resistência pode ser significativa.

Portanto, serão desenvolvidas duas equações: uma para a fase fluida (β) e outra para a fase sólida (σ). A fase σ será considerada permeável, já que se trata das partículas de suporte com biofilme, sendo necessária uma equação para descrever o transporte de massa para seu interior, ou seja, uma equação que conecte a informação da microescala com a macroescala. Neste ponto é definida a concentração pontual da fase σ ($C_{A\sigma}$) a qual, devido a diferença de escala, será igual a concentração média intrínseca da microescala ($\langle C_{A\gamma} \rangle^{\gamma} = C_{A\sigma}$).

Considerando que a concentração média intrínseca da microescala é igual a concentração pontual na macroescala para a fase sólida (σ), a equação para esta fase assume a forma da equação (3.127), reescrita na equação (3.131). A equação (3.130) apresenta a equação governante para a fase fluida (β). Assim como no trabalho de Mello (2012), nesta equação será considerado o termo convectivo, uma vez que, para a macroescala o mecanismo de convecção é de igual importância ao mecanismo de difusão. Também será considerado o termo de reação tendo em vista que há consumo de espécies químicas devido aos micro-organismos suspensos no leito.

Equação para a fase fluida (β):

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot [v C_{A\beta}] = \nabla \cdot [D_{\beta} \nabla C_{A\beta}] - R_{m A \beta} \left[\frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right] \quad (3.130)$$

Equação para a fase sólida (σ):

$$\varepsilon_{\gamma} \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot [\varepsilon_{\gamma} D_{eff} |_{\gamma k} \cdot \nabla C_{A\sigma}] - R_{m A \sigma} a_{\gamma k} \left[\frac{C_{A\sigma}}{K_A + C_{A\sigma}} \right] \quad (3.131)$$

As equações (3.132) a (3.138) representam as condições de contorno para as duas equações propostas:

$$\text{C.C.1:} \quad \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_{\gamma} D_{eff} \Big|_{\gamma k} \nabla C_{A\sigma} = h(C_{A\beta} - C_{A\sigma}), \text{ em } A_{\beta\sigma} \quad (3.132)$$

$$\text{C.C.1:} \quad C_{A\sigma} = C_{A\beta} \quad , \text{ em } A_{\beta\sigma} \quad (3.133)$$

$$\text{C.C.2:} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\beta} \nabla C_{A\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_{\gamma} D_{eff} \Big|_{\gamma k} \nabla C_{A\sigma} \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.134)$$

$$\text{C.C.3:} \quad C_{A\beta} = F(\mathbf{r}, t) \quad , \text{ em } A_{\beta e} \quad (3.135)$$

$$\text{C.C.3:} \quad C_{A\sigma} = G(\mathbf{r}, t) \quad , \text{ em } A_{\sigma e} \quad (3.136)$$

$$\text{C.I.}\beta: \quad C_{A\beta} = H(\mathbf{r}) \quad , \text{ em } t = t_{inicial} \quad (3.137)$$

$$\text{C.I.}\sigma: \quad C_{A\sigma} = I(\mathbf{r}) \quad , \text{ em } t = t_{inicial} \quad (3.138)$$

onde $\mathbf{n}_{\sigma\beta}$ representa o vetor normal unitário direcionado da fase σ para a fase β , $A_{\beta e}$ e $A_{\sigma e}$ as regiões de entrada e saída do volume de controle, \mathbf{D}_{β} a difusividade molecular da fase fluida e \mathbf{D}_{σ} a difusividade correspondente à fase sólida, a qual pode ser escrita como sendo:

$$\mathbf{D}_{\sigma} = \varepsilon_{\gamma} D_{eff} \Big|_{\gamma k} \quad (3.139)$$

As concentrações pontuais da fase fluida e da fase sólida são representadas por $C_{A\beta}$ e $C_{A\sigma}$, respectivamente. A primeira condição de contorno indica que o fluxo na interface é dado pela diferença de concentração entre os meios, enquanto a segunda condição indica a igualdade de fluxo entre as fases. A terceira e quarta condições de contorno são posicionadas nas fronteiras do volume de controle e

indicam que não se conhece o comportamento pontual da concentração nesta região.

Como algumas informações pontuais para a macroescala não são conhecidas, é necessário realizar o procedimento de suavização espacial, como realizado para a microescala, aplicando o MMV para as duas equações.

3.2.1 Suavização Espacial: Fase Fluida (β)

De forma análoga ao procedimento feito para a equação governante da microescala, a suavização espacial inicia-se aplicando a média no volume de cada termo da equação (3.130):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{V_\omega} \int_{V_\beta} \left[\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} \right] dV + \frac{1}{V_\omega} \int_{V_\beta} \nabla \cdot [\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}] dV = \\ & = \frac{1}{V_\omega} \int_{V_\beta} \nabla \cdot [D_\beta \nabla C_{A\beta}] dV - \frac{1}{V_\omega} \int_{V_\beta} \left[R_{mA\beta} \left(\frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right) \right] dV \end{aligned} \quad (3.140)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle}{\partial t} + \langle \nabla \cdot [\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}] \rangle \\ & = \langle \nabla \cdot [D_\beta \nabla C_{A\beta}] \rangle - \langle R_{mA\beta} \left[\frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right] \rangle \end{aligned} \quad (3.141)$$

onde $\langle C_{A\beta} \rangle$ representa a concentração média superficial, a qual é relacionada com a concentração média intrínseca, $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$, através da equação (3.142), na qual ε_β é a porosidade da fase β definida pela equação (3.143). O desenvolvimento desta relação é análogo ao desenvolvimento para a microescala (equações (3.6) a (3.11)).

$$\langle C_{A\beta} \rangle = \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.142)$$

$$\varepsilon_\beta = \frac{V_\beta}{V_\omega} \quad (3.143)$$

Em posse destas definições é possível transformar a equação (3.141) em termos da concentração média intrínseca, a qual possui um significado físico mais consistente que a concentração média superficial.

Aplicando-se a definição apresentada na equação (3.142) no primeiro termo da equação (3.141) e considerando que a porosidade não varia com o tempo tem-se:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \langle \nabla \cdot [\mathbf{v}_\beta \cdot C_{A\beta}] \rangle \\ &= \langle \nabla \cdot [D_\beta \nabla C_{A\beta}] \rangle - \langle R_{mAB} \left[\frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right] \rangle \end{aligned} \quad (3.144)$$

O termo de acúmulo apresenta-se na forma final. No entanto, nos demais termos tem-se a média do gradiente que deve se tornar no gradiente da média e a média do termo reacional que devem ser convertidos de forma que na equação final seja disposta em termos da concentração média intrínseca. Analogamente ao desenvolvimento para a média do gradiente feito para a microescala, se procedeu com a equação (3.144). As equações (3.145) e (3.146) apresentam a transformação do termo convectivo, difusivo e reacional da equação (3.144).

$$\langle \nabla \cdot [\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}] \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} dA \quad (3.145)$$

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot [D_\beta \nabla C_{A\beta}] \rangle &= \nabla \cdot \left\{ D_\beta \left[\begin{aligned} & \left[\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \varepsilon_\beta + \right] \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} C_{A\beta} dA \right) \right] \right\} \\ &+ \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla C_{A\beta} dA \end{aligned} \quad (3.146)$$

$$\begin{aligned} \langle R_{mAB} \left[\frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \right] \rangle &= \varepsilon_\beta \langle R_{mAB} \frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} \rangle^\beta \\ &= \varepsilon_\beta R_{mAB} \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \end{aligned} \quad (3.147)$$

Na equação (3.145), o vetor velocidade no interior da integral é tomado ao longo da interface $\sigma\text{-}\beta$, ou seja, a velocidade é tomada na superfície do sólido. Considerando que se trata de um fluido viscido, a

velocidade na parede é nula. Desta forma, o último termo da equação (3.145) é desconsiderado, resultando na equação

$$\langle \nabla \cdot [\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}] \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle \quad (3.148)$$

Na equação (3.147), a velocidade máxima de reação ($R_{mA\beta}$) e a constante de meia-saturação ($K_{A\beta}$) são termos constantes dentro do volume de controle; portanto, não sofrem influência da média volumétrica.

Inserindo as equações (3.145), (3.146) e (3.148) na equação (3.144), obtém-se:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle \\ &= \nabla \cdot \left\{ D_\beta \left[\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \varepsilon_\beta + \right] + \left(\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} C_{A\beta} dA \right) \right\} + \quad (3.149) \\ &+ \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla C_{A\beta} dA - R_{mA\beta} \varepsilon_\beta \left(\frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right) \end{aligned}$$

Aplicando-se a decomposição espacial de Gray (equação (3.25)) na integral de área da concentração pontual, chega-se à equação (3.150):

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle \\ &= \nabla \cdot \left\{ D_\beta \left[\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \varepsilon_\beta + \right] + \left(\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta dA \right) + \left(\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \widetilde{C}_{A\beta} dA \right) \right\} + \quad (3.150) \\ &+ \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla C_{A\beta} dA - R_{mA\beta} \varepsilon_\beta \left(\frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right) \end{aligned}$$

Considerando que a concentração média intrínseca presente dentro da integral de área é um termo não local, é necessário fazer uso de uma ferramenta que traga informações do centroide para o termo não local. Para tanto será aplicada uma expansão em série de Taylor e este termo como feito para microescala na equação (3.27):

$$\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta dA = -\nabla \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \nabla \langle \mathbf{y}_\beta \rangle \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \frac{1}{2} \nabla \langle \mathbf{y}_\beta \mathbf{y}_\beta \rangle : \nabla \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.151)$$

A equação (3.151) representa a expansão em série de Taylor do termo não local. Aplicando esta expansão na equação (3.150) e fazendo uma análise de ordem de grandeza dos termos de menor ordem, de forma análoga ao desenvolvimento na microescala, satisfazendo as restrições descritas nas equações (3.152), (3.153) e (3.154) é possível dizer que os dois últimos termos do lado direito da equação (3.151) podem ser desprezados diante os demais, chegando-se à equação (3.155). Para o desenvolvimento destas restrições foi assumido que a fase é uniformemente distribuída em torno do centroide e que o comprimento característico da fase, l_β é insignificante quando comparado ao raio do volume de controle, R_0 (equação(3.152)):

$$R_0 \gg l_\beta \quad (3.152)$$

$$\frac{R_0}{L_C} \ll 1 \quad (3.153)$$

$$\frac{R_0}{L_\varepsilon L_{C1}} \ll 1 \quad (3.154)$$

Na equação, L_C se refere ao gradiente de concentração, L_{C1} à variação do gradiente de concentração e L_ε ao comprimento característico associado à porosidade.

$$\begin{aligned}
& \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle \\
& = \nabla \cdot \left\{ D_\beta \left[\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \left(\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \widetilde{C}_{A\beta} dA \right) \right] \right\} + \\
& + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla C_{A\beta} dA - R_{m_{A\beta}} \varepsilon_\beta \left(\frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right)
\end{aligned} \tag{3.155}$$

A equação (3.155) ainda apresenta o termo convectivo como sendo o gradiente da média do produto entre a velocidade e a concentração pontual. É imprescindível tornar a média do produto como um produto da média para o desenvolvimento da equação.

Neste ponto é necessário inserir o conceito de decomposição espacial para a velocidade. Apresentado na equação (3.156), a decomposição espacial da velocidade divide a propriedade pontual em duas parcelas, a velocidade média intrínseca ($\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$) e a desvio da velocidade ($\widetilde{\mathbf{v}}_\beta$):

$$\mathbf{v}_\beta = \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \tag{3.156}$$

Aplicando a decomposição espacial para a concentração (equação (3.25)) e para a velocidade (equação (3.156)) no termo convectivo, obtém-se:

$$\langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \langle \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \widetilde{C}_\beta + \langle \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \widetilde{C}_\beta \rangle \tag{3.157}$$

De acordo com Whitaker (1999), considerando a hipótese que variações nas quantidades médias podem ser ignoradas dentro de um volume médio, a equação (3.157) pode ser expressa da seguinte forma:

$$\langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle \widetilde{C}_\beta \rangle + \langle \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \widetilde{C}_\beta \rangle \tag{3.158}$$

Segundo Mello (2012), para que a relação entre a propriedade média intrínseca e a propriedade média superficial sejam válidas, a média das flutuações necessita ser nula. Para tanto, a relação

apresentada na equação (3.158) pode ser reescrita conforme a equação (3.159):

$$\langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \widetilde{\mathbf{v}_\beta \widetilde{C}_\beta} \rangle \quad (3.159)$$

Aplicando o operador divergente à equação (3.159), resulta na equação (3.160), a qual, segundo Whitaker (1999), é composta por um termo ligado ao transporte convectivo, primeiro termo do lado direito, e outro ligado ao transporte dispersivo, segundo termo do lado direito.

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \nabla \cdot [\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] + \nabla \cdot \langle \widetilde{\mathbf{v}_\beta \widetilde{C}_\beta} \rangle \quad (3.160)$$

Aplicando a equação (3.160) na equação (3.155) chega-se a seguinte forma para a equação governante da fase fluida:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot [\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] + \nabla \cdot \langle \widetilde{\mathbf{v}_\beta \widetilde{C}_\beta} \rangle = \\ & = \nabla \cdot \left\{ D_\beta \left[\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \left(\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \widetilde{C}_{A\beta} dA \right) \right] \right\} + \\ & + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla C_{A\beta} dA - R_{mAB} \varepsilon_\beta \left(\frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right) \end{aligned} \quad (3.161)$$

No entanto, a equação (3.161) ainda possui o gradiente da concentração pontual no interior da integral de área, no lado direito da equação. Será aplicada a decomposição espacial de Gray (equação (3.25)) a este termo, resultando em:

$$\begin{aligned} & \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla C_{A\beta} dA \\ & = \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta} dA \\ & + \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta dA \end{aligned} \quad (3.162)$$

Aplicando a série de Taylor no termo não local para trazer as informações para o centroide do volume de controle, tem-se:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta dA = \\ & = -\nabla \varepsilon_\beta \cdot [D_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - \nabla \langle \mathbf{y} \rangle \cdot \nabla [D_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] + \dots \end{aligned} \quad (3.163)$$

Como já mencionado na dedução para a microescala, um meio é considerado desordenado com respeito a um volume médio quando $\nabla \langle \mathbf{y} \rangle \ll 1$ (Quintard e Whitaker, 1994a). Sabendo que o raio do volume de controle é muito maior que o comprimento característico da fase, fazendo uma análise de ordem de grandeza pode-se concluir que:

$$\nabla \varepsilon_\beta \cdot [D_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] \gg \nabla \langle \mathbf{y} \rangle \cdot \nabla [D_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] \quad (3.164)$$

De acordo com a equação (3.164) o termo de menor ordem da expansão em série de Taylor pode ser desprezado e a equação (3.161) é reescrita como:

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot [\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] + \nabla \cdot \langle \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \widetilde{C}_{A\beta} \rangle = \\ & = \nabla \cdot \left\{ D_\beta \left[\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \left(\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \widetilde{C}_{A\beta} dA \right) \right] \right\} - \\ & - \nabla \varepsilon_\beta \cdot [D_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) dA - \\ & - R_{mA\beta} \varepsilon_\beta \left(\frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right) \end{aligned} \quad (3.165)$$

De forma semelhante à microescala, a equação governante para a fase fluida na macroescala foi desenvolvida em termos da concentração média intrínseca. No entanto, a equação obtida ainda apresenta termos dependentes do desvio espacial da concentração e velocidade. Para tanto, buscaram-se equações diferenciais que descrevam estes dois termos, realizando o fechamento do problema.

3.2.2 Problema de Fechamento da Macroescala: Fase Fluida (β)

A equação governante obtida na seção anterior para a fase fluida (equação (3.165)) descreve o comportamento da concentração

média intrínseca da espécie genérica A na fase fluida, β , ao longo do reator. Alguns termos desta equação são dependentes do desvio da concentração, $\widetilde{C}_{A\beta}$, sendo necessário tornar esta equação independente deste termo. Para tanto, com base na Decomposição Espacial de Gray (equação (3.25)) será realizado um procedimento análogo ao realizado para a fase fluida na microescala. A equação para a concentração média intrínseca (equação (3.165)) será dividida pela porosidade da fase fluida, resultando a equação (3.166):

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot [\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] + \frac{1}{\varepsilon_\beta} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot [\varepsilon_\beta] \\
 & \quad + \frac{1}{\varepsilon_\beta} \nabla \cdot \langle \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \widetilde{C}_\beta \rangle = \\
 & = \nabla \cdot [D_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] + \frac{1}{\varepsilon_\beta} \nabla \cdot \left[\frac{D_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \widetilde{C}_{A\beta} dA \right] + \\
 & + \frac{1}{\varepsilon_\beta V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) dA - R_{mA\beta} \left(\frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right)
 \end{aligned} \tag{3.166}$$

Subtraindo-se a equação (3.166) da equação (3.130), obtém-se a equação para o desvio espacial da concentração (equação (3.167)):

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \widetilde{C}_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot [(\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) - (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] \\
 & \quad - \frac{1}{\varepsilon_\beta} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot [\varepsilon_\beta] - \frac{1}{\varepsilon_\beta} \nabla \cdot \langle \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \widetilde{C}_\beta \rangle \\
 & = \nabla \cdot [D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}] - \\
 & - \frac{1}{\varepsilon_\beta} \nabla \cdot \left[\frac{D_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \widetilde{C}_{A\beta} dA \right] - \frac{1}{\varepsilon_\beta V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) dA \\
 & \quad - R_{mA\beta} \left(\frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} - \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right)
 \end{aligned} \tag{3.167}$$

É possível observar na equação (3.167) a presença de termos dependentes da concentração pontual. É necessário tornar esta equação independente deste termo a fim de se encontrar uma equação governante para o desvio da concentração. Esta equação deve ser dependente apenas da concentração média intrínseca e do desvio espacial da velocidade.

O último termo do lado esquerdo da equação (3.167) apresenta a concentração pontual e a concentração média intrínseca, sendo necessário tornar esse termo função do desvio espacial da concentração. Utilizando-se o conceito da decomposição espacial neste termo, considerando que $\widetilde{C}_{A\beta} \ll \langle C_{A\beta} \rangle^\beta$, é possível concluir a igualdade descrita na equação (3.168):

$$\left(\frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} - \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right) = \frac{\widetilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \widetilde{C}_{A\beta})} \quad (3.168)$$

Considerando-se que a concentração média intrínseca é maior que o desvio da concentração ($\langle C_{A\beta} \rangle^\beta \gg \widetilde{C}_{A\beta}$), o termo reativo da equação (3.168) resulta na equação (3.169), descrita a seguir:

$$\left(\frac{C_{A\beta}}{K_{A\beta} + C_{A\beta}} - \frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right) = \frac{\widetilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)} \quad (3.169)$$

O segundo termo do lado esquerdo da equação (3.167) necessita ser rearranjado de forma a tornar-se dependente dos desvios e médias da velocidade e concentração. Desta forma, aplicando a decomposição espacial de gray à velocidade e à concentração presentes na primeira parte deste termo, obtém-se a relação a seguir (equação (3.170)).

$$[\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}] = (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \widetilde{C}_{A\beta}) + (\widetilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + (\widetilde{\mathbf{v}}_\beta \widetilde{C}_{A\beta}) \quad (3.170)$$

Inserindo-se a equação (3.170) no primeiro termo da equação (3.167) chega-se à:

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot [(\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) - (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] = \\ & = \nabla \cdot [(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \widetilde{C}_{A\beta}) + (\widetilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + (\widetilde{\mathbf{v}}_\beta \widetilde{C}_{A\beta})] \end{aligned} \quad (3.171)$$

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot [(\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) - (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] \\ & = \nabla \cdot [\widetilde{C}_{A\beta} (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \widetilde{\mathbf{v}}_\beta) + (\widetilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] \end{aligned} \quad (3.172)$$

O somatório entre velocidade média e desvio espacial da velocidade presente no primeiro termo do lado direito da equação (3.172) pode ser substituído pela velocidade pontual, resultando na equação (3.173).

$$\nabla \cdot [(\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) - (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] = \nabla \cdot [\widetilde{C}_{A\beta} \mathbf{v}_\beta + (\widetilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] \quad (3.173)$$

Agora, avaliando o divergente da equação (3.173) e aplicando a decomposição espacial de Gray ao segundo termo do lado direito da equação (3.173), obtém-se:

$$\nabla \cdot [(\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) - (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] = \nabla \cdot [\widetilde{C}_{A\beta} \mathbf{v}_\beta] + \nabla \cdot [(\widetilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] \quad (3.174)$$

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot [(\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) - (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] \\ & = \nabla \cdot [\widetilde{C}_{A\beta} \mathbf{v}_\beta] + \nabla \cdot [(\mathbf{v}_\beta - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta) \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] \end{aligned} \quad (3.175)$$

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot [(\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) - (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] = \\ & = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla [\widetilde{C}_{A\beta}] + \widetilde{C}_{A\beta} \nabla \cdot [\mathbf{v}_\beta] + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla [\langle C_{A\beta} \rangle^\beta] + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot [\mathbf{v}_\beta] - \\ & \quad - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla [\langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot [\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta] \end{aligned} \quad (3.176)$$

A equação da conservação da massa em regime estacionário demonstra que o divergente da velocidade pontual é nulo, isto é, $\nabla \cdot [\mathbf{v}_\beta] = 0$. Desta forma, considerando-se a decomposição espacial para a velocidade, a equação (3.176) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot [(\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) - (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] \\ & = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla [\widetilde{C}_{A\beta}] + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla [\langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - \\ & \quad - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla [\langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot [\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta] \end{aligned} \quad (3.177)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [(\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) - (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] &= \mathbf{v}_\beta \nabla \cdot [\widetilde{C}_{A\beta}] + \\ &+ (\mathbf{v}_\beta - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta) \nabla \cdot [C_{A\beta}]^\beta - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot [\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta] \end{aligned} \quad (3.178)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [(\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) - (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] &= \mathbf{v}_\beta \nabla \cdot [\widetilde{C}_{A\beta}] + \\ &+ \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \nabla \cdot [\langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot [\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta] \end{aligned} \quad (3.179)$$

Considerando a igualdade:

$$\nabla \cdot [\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta] = -\frac{1}{\varepsilon_\beta} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla [\varepsilon_\beta] \quad (3.180)$$

a equação (3.99) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [(\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) - (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)] &= \mathbf{v}_\beta \nabla \cdot [\widetilde{C}_{A\beta}] + \\ &+ \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \nabla \cdot [\langle C_{A\beta} \rangle^\beta] + \frac{1}{\varepsilon_\beta} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla [\varepsilon_\beta] \end{aligned} \quad (3.181)$$

Aplicando-se as igualdades apresentadas nas equações (3.169) e (3.181) na equação(3.167), resulta na equação (3.182):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \widetilde{C}_{A\beta}}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla [\widetilde{C}_{A\beta}] + \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla [\langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - \frac{1}{\varepsilon_\beta} \nabla \cdot [\widetilde{\mathbf{v}}_\beta \widetilde{C}_{A\beta}] &= \\ = \nabla \cdot [D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}] - \frac{1}{\varepsilon_\beta} \nabla \cdot \left[\frac{D_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \widetilde{C}_{A\beta} dA \right] - \\ - \frac{1}{\varepsilon_\beta V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) dA - R_{mA\beta} \frac{\widetilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)^2} \end{aligned} \quad (3.182)$$

Observando-se a equação (3.182) é possível identificar a presença do divergente da integral de área do desvio da concentração. Trata-se de um termo difusivo não local. Em outras palavras, o termo avalia a difusão do desvio da concentração em pontos diferentes do centroide do volume de controle. Com o intuito de avaliar a importância deste termo perante aos demais, será realizada a análise da ordem de grandeza do mesmo:

$$\frac{1}{\varepsilon_\beta} \nabla \cdot \left[\frac{D_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \widetilde{C}_{A\beta} dA \right] = O \left[\frac{D_\beta A_{\sigma\beta} \Delta \widetilde{C}_{A\beta}}{\varepsilon_\beta V_\omega \Delta L} \right] \quad (3.183)$$

Na equação (3.183), L representa o comprimento característico associado à concentração pontual. O termo $\Delta \widetilde{C}_{A\beta}$ é relativo à avaliação da ordem de grandeza do divergente da integral de $\widetilde{C}_{A\beta}$. Para muitos problemas práticos, diz-se que a diferença de uma variável é da ordem de grandeza da própria variável, de forma que:

$$\nabla \cdot [\widetilde{C}_{A\beta}] = O \left[\frac{\Delta \widetilde{C}_{A\beta}}{\Delta L} \right] = O \left[\frac{\widetilde{C}_{A\beta}}{L} \right] \quad (3.184)$$

Já a área interfacial por unidade de volume, resultante da avaliação da integral, de acordo com Whitaker (1999), pode ser estimada por:

$$a_V|_{\beta\sigma} = \frac{A_{\sigma\beta}}{V_\omega} = O[l_\beta] \quad (3.185)$$

onde l_β é o comprimento característico associado à fase β .

Inserindo as equações (3.184) e (3.185) na equação (3.183), obtém-se uma forma mais simplificada para a avaliação da ordem de grandeza do termo difusivo não local da equação (3.182):

$$\frac{1}{\varepsilon_\beta} \nabla \cdot \left[\frac{D_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \widetilde{C}_{A\beta} dA \right] = O \left[\frac{D_\beta \widetilde{C}_{A\beta}}{\varepsilon_\beta l_\beta L} \right] \quad (3.186)$$

A importância do termo difusivo não-local será avaliada perante ao termo difusivo, quinto termo da equação (3.182). Para tanto, será necessário avaliar a ordem de grandeza deste termo:

$$\nabla \cdot [D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}] = O \left[\frac{D_\beta \widetilde{C}_{A\beta}}{l_\beta^2} \right] \quad (3.187)$$

Fazendo-se a comparação entre a ordem de grandeza do termo difusivo não-local (equação (3.186)) e o termo difusivo (equação

(3.187)) considerando que a porosidade é da ordem de 1 e que $L \gg l_\beta$, chega-se à

$$O \left[\frac{D_\beta \widetilde{C}_{A\beta}}{\varepsilon_\beta l_\beta L} \right] \ll O \left[\frac{D_\beta \widetilde{C}_{A\beta}}{l_\beta^2} \right] \quad (3.188)$$

A equação (3.188) pode ser escrita como:

$$\frac{1}{\varepsilon_\beta} \nabla \cdot \left[\frac{D_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \widetilde{C}_{A\beta} dA \right] \ll \nabla \cdot [D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}] \quad (3.189)$$

Considerando-se a equação (3.189), a equação (3.182) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \widetilde{C}_{A\beta}}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla [\widetilde{C}_{A\beta}] + \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla [\langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - \frac{1}{\varepsilon_\beta} \nabla \cdot \langle \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \widetilde{C}_{A\beta} \rangle \\ = \nabla \cdot [D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}] - \\ - \frac{1}{\varepsilon_\beta V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) dA - R_{mA\beta} \frac{\widetilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)^2} \end{aligned} \quad (3.190)$$

Ainda na equação (3.190) será avaliada a ordem de grandeza do termo de transporte dispersivo não-local, o quarto termo do lado direito e avaliada sua importância perante o termo difusivo (equação (3.187)). A análise da ordem de grandeza está descrita na equação (3.191):

$$\frac{1}{\varepsilon_\beta} \nabla \cdot \langle \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \widetilde{C}_{A\beta} \rangle = O \left[\frac{\widetilde{\mathbf{v}}_\beta \widetilde{C}_{A\beta}}{\varepsilon_\beta L} \right] \quad (3.191)$$

Considerando a ordem de grandeza do termo convectivo, tem-se:

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla [\widetilde{C}_{A\beta}] = O \left[\frac{\mathbf{v}_\beta \widetilde{C}_{A\beta}}{l_\beta} \right] \quad (3.192)$$

Desta forma, se $L \gg l_\beta$, o termo dispersivo não-local (equação (3.191)) pode ser desprezado na equação (3.190), resultando em:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \widetilde{C}_{A\beta}}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla [\widetilde{C}_{A\beta}] + \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla [\langle C_{A\beta} \rangle^\beta] = \nabla \cdot [D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}] - \\ - \frac{1}{\varepsilon_\beta V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) dA - R_{mAB} \frac{\widetilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)^2} \end{aligned} \quad (3.193)$$

Assim como no problema de fechamento para a microescala, pode-se assumir a condição de quase-estacionário no termo de acúmulo, de forma que a seguinte restrição seja satisfeita:

$$\frac{D_\beta t^*}{l_\beta^2} \gg 1 \quad (3.194)$$

onde t^* é o tempo característico do processo.

Em frente às considerações feitas, a equação governante para o desvio da concentração pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla [\widetilde{C}_{A\beta}] + \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla [\langle C_{A\beta} \rangle^\beta] = \nabla \cdot [D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}] - \\ - \frac{1}{\varepsilon_\beta V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}) dA - R_{mAB} \frac{\widetilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)^2} \end{aligned} \quad (3.195)$$

O termo de reação da equação (3.195) é fortemente não-linear, o que, segundo Wood e Whitaker (2000), para propósito apenas do problema de fechamento, será desprezado quando comparado com o termo de difusão. Para tanto, será realizada a análise da ordem de grandeza (equações (3.196) e (3.197)) para os termos reativo e difusivo, respectivamente:

$$R_{mAB} \frac{\widetilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)^2} = O \left[R_{mAB} \frac{\widetilde{C}_{A\beta} K_{A\beta}}{(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)^2} \right] \quad (3.196)$$

$$\nabla \cdot [D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta}] = O \left[\frac{D_\beta \widetilde{C}_{A\beta}}{l_\beta^2} \right] \quad (3.197)$$

Comparando-se as equações (3.196) e (3.197), chega-se a restrição descrita na equação (3.198):

$$R_{mAB} \frac{K_{AB}}{(K_{AB} + \langle C_{AB} \rangle^\beta)^2} \frac{l_\beta^2}{D_\beta} \ll 1 \quad (3.198)$$

Satisfeita a restrição apresentada na equação (3.198), a equação governante para o desvio da concentração na fase β pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla [\widetilde{C}_{AB}] + \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla [\langle C_{AB} \rangle^\beta] &= \nabla \cdot [D_\beta \nabla \widetilde{C}_{AB}] - \\ &- \frac{1}{\varepsilon_\beta V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (D_\beta \nabla \widetilde{C}_{AB}) dA \end{aligned} \quad (3.199)$$

3.2.3 Suavização Espacial: Fase Sólida (σ)

A suavização espacial da equação governante para a fase sólida (σ) se dá de forma semelhante a realizada para a fase fluida (β), iniciando-se pela aplicação do MMV à equação (3.131), resultando a equação (3.200):

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle}{\partial t} = \langle \nabla \cdot [\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \cdot \nabla C_{A\sigma}] \rangle - \langle R_{mA} a_V|_{\gamma k} \left[\frac{C_{A\sigma}}{K_A + C_{A\sigma}} \right] \rangle \quad (3.200)$$

Aplicando-se a equação (2.8) ao primeiro termo do lado direito da equação (3.200) com o intuito de se obter o divergente da média, tem-se:

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot [\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \cdot \nabla C_{A\sigma}] \rangle &= \nabla \cdot [\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \langle \nabla C_{A\sigma} \rangle] + \\ &+ \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \cdot \nabla C_{A\sigma}) dA \end{aligned} \quad (3.201)$$

Avaliando-se a média do divergente da concentração média presente no primeiro termo do lado direito da equação (3.201), chega-se à:

$$\langle \nabla C_{A\sigma} \rangle = \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot C_{A\sigma} dA \quad (3.202)$$

Desta forma, aplicando-se a equação (3.202) na equação (3.201), tem-se:

$$\begin{aligned} & \langle \nabla \cdot [\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \nabla C_{A\sigma}] \rangle \\ &= \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \left(\nabla \langle C_{A\sigma} \rangle \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot C_{A\sigma} dA \right) \right] + \\ & \quad + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \cdot \nabla C_{A\sigma}) dA \end{aligned} \quad (3.203)$$

Substituindo-se a relação encontrada na equação (3.203) pelo primeiro termo do lado direito da equação (3.200), obtém-se uma nova forma para a equação governante da fase σ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \left(\nabla \langle C_{A\sigma} \rangle + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot C_{A\sigma} dA \right) \right] + \\ & \quad + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \cdot \nabla C_{A\sigma}) dA \\ & \quad - \langle R_{mA} a_V|_{\gamma k} \left[\frac{C_{A\sigma}}{K_A + C_{A\sigma}} \right] \rangle \end{aligned} \quad (3.204)$$

De forma semelhante à desenvolvida para a fase fluida, o último termo do lado direito pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\langle R_{mA} a_V|_{\gamma k} \left[\frac{C_{A\sigma}}{K_A + C_{A\sigma}} \right] \rangle = R_{mA} a_V|_{\gamma k} \left[\frac{\langle C_{A\sigma} \rangle}{K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle} \right] \quad (3.205)$$

De forma que a equação (3.204) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle}{\partial t} = & \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma D_{eff} |_{\gamma k} \left(\nabla \langle C_{A\sigma} \rangle + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot C_{A\sigma} dA \right) \right] + \\
& + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \left(\varepsilon_\gamma D_{eff} |_{\gamma k} \cdot \nabla C_{A\sigma} \right) dA \\
& - R_{mA} a_V |_{\gamma k} \left[\frac{\langle C_{A\sigma} \rangle}{K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle} \right]
\end{aligned} \tag{3.206}$$

A equação (3.206) está escrita em termos da concentração média. No entanto, assim como foi visto para a microescala e para a equação da fase β da macroescala, para que a concentração seja representativa da fase em questão, é necessário que esta seja escrita em termos da concentração média intrínseca. Com o intuito de se reescrever esta equação em termos da concentração média intrínseca, será aplicado o teorema da decomposição espacial de Gray, obtendo-se:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma D_{eff} |_{\gamma k} \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot C_{A\sigma} dA \right) \right] + \\
& + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \left(\varepsilon_\gamma D_{eff} |_{\gamma k} \cdot \nabla C_{A\sigma} \right) dA \\
& - R_{mA} a_V |_{\gamma k} \varepsilon_\sigma \left[\frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \right]
\end{aligned} \tag{3.207}$$

A forma final para a equação governante da fase σ é dada pela equação (3.207). Entretanto, esta apresenta a concentração pontual no termo de fluxo interfacial, o qual pode ser representado em termos da concentração média intrínseca e do desvio espacial da concentração. Para tanto, será aplicada a decomposição espacial de Gray ao segundo termo do lado direito da equação (3.207), obtendo-se:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \nabla C_{A\sigma}) dA \\
= \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \nabla \widetilde{C}_{A\sigma}) dA + \quad (3.208) \\
+ \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) dA
\end{aligned}$$

Decompondo-se o segundo termo do lado direito da equação (3.208) em série de Taylor, tem-se:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma dA = \\
= -\nabla \varepsilon_\sigma \cdot [\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma] - \nabla \langle \mathbf{y} \rangle \cdot \nabla [\varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma] \\
+ \dots \quad (3.209)
\end{aligned}$$

Considerando-se a difusividade da macroescala como sendo:

$$\mathbf{D}_\sigma = \varepsilon_\gamma D_{eff}|_{\gamma k} \quad (3.210)$$

a equação (3.209) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma dA = \\
= -\nabla \varepsilon_\sigma \cdot [\mathbf{D}_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma] - \nabla \langle \mathbf{y} \rangle \cdot \nabla [\mathbf{D}_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma] + \dots \quad (3.211)
\end{aligned}$$

Como já mencionado, um meio é considerado desordenado com respeito a um volume médio quando $\nabla \langle \mathbf{y} \rangle \ll 1$ (Quintard e Whitaker, 1994a). Sabendo-se que o raio do volume de controle é muito maior que o comprimento característico da fase, fazendo uma análise de ordem de grandeza pode-se concluir que o primeiro termo do lado direito da equação (3.211) é significativamente maior que o segundo, de forma que esta equação pode ser dada por:

$$\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma dA = -\nabla \varepsilon_\sigma \cdot [\mathbf{D}_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma] \quad (3.212)$$

Aplicando-se a equação (3.212) na equação (3.208), obtém-se:

$$\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\mathbf{D}_\sigma \nabla C_{A\sigma}) dA = \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\mathbf{D}_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma}) dA - \nabla \varepsilon_\sigma \cdot [\mathbf{D}_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma] \quad (3.213)$$

Por fim, inserindo-se a equação (3.213) na equação (3.207), obtém-se uma nova forma para a equação governante da fase σ (equação (3.214)):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_\sigma \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \widetilde{C}_{A\sigma} dA \right) \right] + \\ & + \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\mathbf{D}_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma}) dA - \\ & - \nabla \varepsilon_\sigma \cdot [\mathbf{D}_\sigma \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - R_{mA} a_V |_{\gamma k} \varepsilon_\sigma \left[\frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \right] \end{aligned} \quad (3.214)$$

Agora é necessário avaliar o desvio da concentração, $\widetilde{C}_{A\sigma}$, para obter-se a equação final para a fase σ . Para tanto, será realizado o problema de fechamento para a fase porosa da mesma forma realizada para a fase fluida.

3.2.4 Problema de Fechamento da Macroescala: Fase Sólida (σ)

Com o intuito de se obter a forma final da equação (3.214), será desenvolvido o problema de fechamento, resultado em uma equação governante para o desvio da concentração, a qual será aplicada na equação governante.

Da mesma forma realizada para a fase fluida, utilizando o conceito da Decomposição Espacial de Gray, a equação governante para a concentração média intrínseca será subtraída da equação para a concentração pontual, resultando na equação (3.215):

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \widetilde{C}_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_\sigma \left(\nabla \widetilde{C}_{A\sigma} - \frac{1}{\varepsilon_\sigma V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \widetilde{C}_{A\sigma} dA \right) \right] + \quad (3.215)$$

$$-\frac{1}{\varepsilon_\sigma V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\mathbf{D}_\sigma \nabla C_{A\sigma}) dA -$$

$$-\frac{1}{\varepsilon_\sigma} \nabla \varepsilon_\sigma \cdot [\mathbf{D}_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma}] - R_{mA} a_V |_{\gamma k} \left[\frac{C_{A\sigma}}{K_A + C_{A\sigma}} - \frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \right]$$

Aplicando-se a Decomposição Espacial de Gray na equação (3.215) e avaliando o último termo do lado direito de forma análoga à fase fluida, chega-se a:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \widetilde{C}_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot [\mathbf{D}_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma}] - \frac{1}{\varepsilon_\sigma} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_\sigma}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \widetilde{C}_{A\sigma} dA \right] -$$

$$-\frac{1}{\varepsilon_\sigma V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\mathbf{D}_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma}) dA - R_{mA} a_V |_{\gamma k} \left[\frac{\widetilde{C}_{A\sigma} K_A}{(K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)^2} \right] \quad (3.216)$$

Assumindo a condição de quase-estacionário e avaliando-se a ordem de grandeza dos termos da equação (3.216), chega-se a equação (3.217), equação governante para a fase σ :

$$\nabla \cdot [\mathbf{D}_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma}] = \frac{1}{\varepsilon_\sigma V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\mathbf{D}_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma}) dA +$$

$$+ R_{mA\sigma} a_V |_{\gamma k} \left[\frac{\widetilde{C}_{A\sigma} K_A}{(K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)^2} \right] \quad (3.217)$$

Da mesma forma e pelos mesmos motivos apresentados para a equação governante da fase fluida (β), será realizada a análise da ordem de grandeza do termo de reação (equação (3.218)) comparando-o com a ordem de grandeza do termo difusivo (equação (3.219)) da equação (3.217), resultando na equação (3.220):

$$R_{mA\sigma} a_V |_{\gamma k} \left[\frac{\widetilde{C}_{A\sigma} K_A}{(K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)^2} \right]$$

$$= O \left[R_{mA\sigma} a_V |_{\gamma k} \frac{\widetilde{C}_{A\sigma} K_A}{(K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)^2} \right] \quad (3.218)$$

$$\nabla \cdot [\mathbf{D}_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma}] = O \left[\frac{\mathbf{D}_\sigma \widetilde{C}_{A\sigma}}{l_\sigma^2} \right] \quad (3.219)$$

$$R_{mA\sigma} a_V |_{\gamma k} \frac{K_A}{(K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)^2} \frac{l_\sigma^2}{D_\sigma} \ll 1 \quad (3.220)$$

Desde que satisfeita à condição explicitada na equação(3.220), a equação governante para o desvio da concentração na fase σ é dado pela equação(3.221).

$$\nabla \cdot [D_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma}] = \frac{1}{\varepsilon_\sigma V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (D_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma}) dA \quad (3.221)$$

3.2.5 Problema de Fechamento: Condições de Contorno

Em posse das equações (3.199) e (3.221) é necessário avaliar as condições de contorno apresentadas nas equações (3.132) a (3.138) de forma a obter condições apropriadas para as equações governantes para o desvio da concentração nas fases σ e β . Aplicando-se a decomposição espacial para as condições de contorno apresentadas nas equações (3.132) e (3.138), chega-se às condições de contorno apresentadas nas equações (3.222) à (3.224).

$$\begin{aligned} \text{C.C.1:} \quad & \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \\ & = h [(\widetilde{C}_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \\ & - (\widetilde{C}_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)] \end{aligned} \quad (3.222)$$

$$\text{C.C.1:} \quad \widetilde{C}_{A\beta} = \widetilde{C}_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.223)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2:} \quad & -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma} = \\ & = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.224)$$

$$\text{C.C.3:} \quad \widetilde{C}_{A\beta} = f(\mathbf{r}, t) \quad (3.225)$$

$$\text{C.C.4:} \quad \widetilde{C}_{A\sigma} = g(\mathbf{r}, t) \quad (3.226)$$

$$\text{C.I.1:} \quad \widetilde{C}_{A\beta} = h(\mathbf{r}) \quad (3.227)$$

$$\text{C.I.2:} \quad \widetilde{C}_{A\sigma} = i(\mathbf{r}) \quad (3.228)$$

onde as funções f e g descrevem o perfil do desvio da concentração nas entradas e saídas do volume de controle. Da mesma forma que para a microescala, assumindo-se a periodicidade espacial do modelo, as condições de contorno descritas nas equações (3.225) e (3.226) podem ser transformadas em condições de periodicidade, ou seja, o perfil de $\widetilde{C}_{A\beta}$ e $\widetilde{C}_{A\sigma}$ se repete ao longo do domínio. As equações (3.229) e (3.230) apresentam as novas condições para entrada e saída do volume de controle:

$$\text{C.C.3:} \quad \widetilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r} + l_i) = \widetilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r}) \quad (3.229)$$

$$\text{C.C.4:} \quad \widetilde{C}_{A\sigma}(\mathbf{r} + l_i) = \widetilde{C}_{A\sigma}(\mathbf{r}) \quad (3.230)$$

As condições descritas nas equações (3.229) e (3.230) são válidas com as seguintes restrições:

$$\frac{R_0}{L_M} \ll 1 \quad (3.231)$$

$$\frac{R_0}{L_{M1}L_M} \ll 1 \quad (3.232)$$

Desta forma, as condições de contorno para as equações governantes das fases σ e β para o desvio da concentração são:

$$\begin{aligned} \text{C.C.1:} \quad & \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \\ & = h [(\widetilde{C}_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \\ & - (\widetilde{C}_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)] \end{aligned} \quad (3.233)$$

$$\text{C.C.1:} \quad \widetilde{C}_{A\beta} = \widetilde{C}_{A\sigma} + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.234)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2:} \quad & -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla \widetilde{C}_{A\beta} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\sigma \nabla \widetilde{C}_{A\sigma} = \\ & = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.235)$$

$$\text{C.C.3:} \quad \widetilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r} + l_i) = \widetilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r}) \quad (3.236)$$

$$\text{C.C.4:} \quad \widetilde{C}_{A\sigma}(\mathbf{r} + l_i) = \widetilde{C}_{A\sigma}(\mathbf{r}) \quad (3.237)$$

$$\text{C.I.1:} \quad \widetilde{C}_{A\beta} = h(\mathbf{r}) \quad (3.238)$$

$$\text{C.I.2:} \quad \widetilde{C}_{A\sigma} = i(\mathbf{r}) \quad (3.239)$$

3.2.6 Problema de Fechamento Local para as Fases σ e β

Analogamente à microescala, os problemas propostos nas equações (3.199) e (3.221) para as fases β e σ , respectivamente, com as condições de contorno descritas nas equações (3.233) a (3.239) são problemas de valor de contorno, para os quais a solução será proposta pelo Método da Superposição, utilizando-se variáveis de fechamento, que deverão ser determinadas para obter a solução para o desvio da concentração nas duas fases em questão. As equações a seguir apresentam as duas soluções propostas:

$$\widetilde{C}_{A\beta} = \mathbf{b}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - s_\beta [\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma] + \psi_\beta \quad (3.240)$$

$$\widetilde{C}_{A\sigma} = \mathbf{b}_\sigma \cdot \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - s_\sigma [\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] + \psi_\sigma \quad (3.241)$$

onde \mathbf{b}_i , s_i e ψ_i as variáveis de fechamento para as fases i , sendo $i = \beta, \sigma$. Da mesma forma que para a microescala, as variáveis de fechamento serão avaliadas através de três diferentes problemas para cada fase, sendo eles:

- Fase β , equações (3.242) a (3.250):
 - 1º Problema: encontrar \mathbf{b}_β ;
 - 2º Problema: encontrar s_β .
- Fase σ , equações (3.251) a (3.259):
 - 1º Problema: encontrar \mathbf{b}_σ ;
 - 2º Problema: encontrar s_σ .

Analogamente à microescala, as variáveis de fechamento ψ_β e ψ_σ podem ser consideradas constantes, as quais não passaram pelo filtro

da equação governante. Por este motivo, não será desenvolvido o problema de fechamento local para estas variáveis.

FASE β – 1º PROBLEMA

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = \mathbf{D}_\beta \nabla^2 \mathbf{b}_\beta - \frac{1}{\varepsilon_\beta V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\beta \nabla \mathbf{b}_\beta dA \quad (3.242)$$

$$\text{C.C.1:} \quad \langle b_\beta \rangle^\beta = 0 \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.243)$$

$$\text{C.C.2:} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.244)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}_\beta(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}_\beta(\mathbf{r}) \quad , \text{ em } i = 1,2,3 \dots \quad (3.245)$$

FASE β – 2º PROBLEMA

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla s_\beta = \mathbf{D}_\beta \nabla^2 s_\beta - \frac{1}{\varepsilon_\beta V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\beta \nabla s_\beta dA \quad (3.246)$$

$$\text{C.C.1:} \quad \langle s_\beta \rangle^\beta = 0 \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.247)$$

$$\text{C.C.2:} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\beta \nabla s_\beta = h \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.248)$$

$$\text{C.C.3:} \quad \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\beta \cdot \nabla s_\beta = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla s_\sigma \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.249)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad s_\beta(\mathbf{r} + l_i) = s_\beta(\mathbf{r}) \quad , \text{ em } i = 1,2,3 \dots \quad (3.250)$$

FASE σ – 1º PROBLEMA

$$\mathbf{D}_\sigma \nabla^2 \mathbf{b}_\sigma = \frac{1}{\varepsilon_\sigma V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \nabla \mathbf{b}_\sigma dA \quad (3.251)$$

$$\text{C.C.1:} \quad \langle b_\sigma \rangle^\sigma = 0 \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.252)$$

$$\text{C.C.2:} \quad \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \nabla \mathbf{b}_\sigma = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.253)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r}) \quad , \text{ em } i = 1,2,3 \dots \quad (3.254)$$

FASE σ – 2º PROBLEMA

$$\mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla^2 s_\sigma = \frac{1}{\varepsilon_\sigma V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \nabla s_\sigma dA \quad (3.255)$$

$$\text{C.C.1:} \quad \langle s_\sigma \rangle^\sigma = 0 \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.256)$$

$$\text{C.C.2:} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \nabla s_\sigma = h \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.257)$$

$$\text{C.C.3:} \quad \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \cdot \nabla s_\sigma = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\beta \cdot \nabla s_\beta \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.258)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad s_\sigma(\mathbf{r} + l_i) = s_\sigma(\mathbf{r}) \quad , \text{ em } i = 1,2,3 \dots \quad (3.259)$$

Em posse de todo o desenvolvimento matemático demonstrado até aqui, é possível chegar às equações governantes da concentração média intrínseca para as duas fases que contemplam a macroescala, fase fluida (β) e porosa (σ).

3.2.7 Equação Suavizada para a Macroescala: Fase β

Como já mencionado, a variável de fechamento ψ_β , é uma constante e não passará pelo filtro da equação governante para a fase β (equação (3.165)), e poderá ser desprezado. Com relação à concentração média intrínseca presente dentro da integral na área interfacial de alguns termos, esta variável é avaliada no centroide do volume de controle, de forma que seu valor não varia ao longo da interface σ - β . Em posse destas informações e substituindo o desvio da concentração, presente na equação governante, pela equação (3.165), obtém-se a equação suavizada para a fase β da macroescala (equação (3.260)).

$$\begin{aligned}
& \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot [\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - \\
& - \nabla \cdot \left[\left(-\frac{\mathbf{D}_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} s_\beta dA \right) + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta s_\beta \rangle \right] (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - \\
& \quad - [\nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] \cdot \left(\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{D}_\beta \nabla \mathbf{b}_\beta dA \right) = \\
& = \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_\beta \varepsilon_\beta + \left(\frac{\mathbf{D}_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_\beta dA \right) - \right. \\
& \quad \left. - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_\beta \rangle \right. \\
& \quad \left. - \nabla \varepsilon_\beta \cdot [D_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - \right. \\
& \quad \left. - \left(\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{D}_\beta \nabla s_\beta dA \right) (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) \right. \\
& \quad \left. - R_{mAB} \varepsilon_\beta \left(\frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{AB} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right) \right] \quad (3.260)
\end{aligned}$$

A partir da equação (3.260) é possível definir o tensor difusividade efetiva da fase β , $D_{eff}|_{\sigma\beta}^\beta$ (equação (3.261)) assim como o termo de dispersão hidrodinâmica, \mathbf{D} (equação(3.262)).

$$\mathbf{D}_\beta \varepsilon_\beta + \left(\frac{\mathbf{D}_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{b}_\beta dA \right) = \varepsilon_\beta D_{eff}|_{\sigma\beta}^\beta \quad (3.261)$$

$$\mathbf{D} = -\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_\beta \rangle \quad (3.262)$$

Desta forma, é possível definir o tensor dispersão total pela equação (3.263):

$$\mathbf{D}_\beta^* = D_{eff}|_{\sigma\beta}^\beta + \mathbf{D} \quad (3.263)$$

Portanto, a equação (3.260) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot [\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - \\
& - \nabla \cdot [d_\beta (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)] - u_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \\
& = \nabla \cdot [\mathbf{D}_\beta^* \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - \nabla \varepsilon_\beta \cdot [\mathbf{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - \\
& - a_v |_{\beta\sigma} h (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - R_{mAB} \varepsilon_\beta \left(\frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right)
\end{aligned} \tag{3.264}$$

onde d_β é definido pelo terceiro termo do lado esquerdo da equação (3.260), apresentado na equação (3.265), u_β é deduzido a partir do quarto termo do lado esquerdo da equação (3.260), demonstrado na equação (3.266) e por fim o coeficiente convectivo de transferência de massa, definido pelo terceiro termo do lado direito da equação (3.260) e descrito na equação (3.267).

$$d_\beta = - \left(\frac{\mathbf{D}_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot s_\beta dA \right) + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta s_\beta \rangle \tag{3.265}$$

$$u_\beta = \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\beta \nabla \mathbf{b}_\beta dA \tag{3.266}$$

$$a_v |_{\beta\sigma} h = \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\beta \nabla s_\beta dA \tag{3.267}$$

É possível observar a presença do tensor dispersão total e do coeficiente convectivo de transferência de massa, termos comuns em equações de transporte de massa. No entanto, há presença de novos termos, d_β e u_β . Estes termos estão relacionados com o transporte de massa devido ao gradiente de concentração, indicando que a convecção pode ser alterada pelos gradientes encontrados no domínio. Da mesma forma que no trabalho de Mello (2012), a contribuição destes termos será negligenciada. Desta forma, a equação governante para a concentração média na fase β (equação (3.264)) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
& \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot [\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] = \\
= & \nabla \cdot [\mathbf{D}_\beta^* \varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - a_v |_{\beta\sigma} h(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - \\
& - R_{mA\beta} \varepsilon_\beta \left(\frac{\langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta} \right) \quad (3.268)
\end{aligned}$$

3.2.8 Equação Suavizada para a Macroescala: Fase σ

O procedimento para a obtenção da equação suavizada para a fase σ é semelhante ao realizado para a fase β . Primeiramente, a equação governante para o desvio da concentração na fase σ (equação (3.241)) é substituída na equação (3.214). Considerando que a porosidade da fase em questão é constante, será obtida a equação suavizada para a fase σ (equação (3.269)). Da mesma maneira que para a fase β , a variável de fechamento ψ_σ é uma constante e não passará pelo filtro da equação governante para a fase σ , sendo este termo desprezado:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_\sigma}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot s_\sigma dA \right] (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - \\
& - \left[\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\mathbf{D}_\sigma \nabla \mathbf{b}_\sigma) dA - \right] \cdot \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \\
& = \nabla \cdot [\mathbf{D}_\sigma \cdot \varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma] + \\
& + \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_\sigma}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{b}_\sigma dA \right] \cdot \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \\
& - \left[\frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{D}_\sigma \nabla s_\sigma dA \right] (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - \\
& - R_{mA} a_V |_{\gamma k} \varepsilon_\sigma \left[\frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \right] \quad (3.269)
\end{aligned}$$

Da mesma forma que para a fase β , alguns parâmetros podem ser deduzidos a partir da equação (3.269). São eles: tensor difusividade efetiva (equação (3.270)), coeficientes d_σ e u_σ (equações (3.271) e (3.272), respectivamente), coeficiente convectivo de transferência de massa (equação (3.273)).

$$\mathbf{D}_\sigma^* = \mathbf{D}_\sigma + \left(\frac{\mathbf{D}_\sigma}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{b}_\sigma dA \right) \quad (3.270)$$

$$d_\sigma = \frac{\mathbf{D}_\sigma}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{s}_\sigma dA \quad (3.271)$$

$$u_\sigma = \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (\mathbf{D}_\sigma \nabla \mathbf{b}_\sigma) dA \quad (3.272)$$

$$a_v |_{\beta\sigma} h = \frac{1}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \nabla s_\sigma dA \quad (3.273)$$

sendo a equação (3.269) reescrita como segue:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} + \nabla \cdot [d_\sigma (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)] + \\ + u_\sigma \cdot \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \nabla \cdot [\mathbf{D}_\sigma^* \cdot \varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma] + \\ + a_v |_{\beta\sigma} h (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - \\ - R_{mA} a_v |_{\gamma k} \varepsilon_\sigma \left[\frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \right] \end{aligned} \quad (3.274)$$

Assim como para a fase β , os coeficientes d_σ e u_σ serão negligenciados, de forma que a equação suavizada para a fase σ pode ser dada pela equação (3.275):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot [\mathbf{D}_\sigma^* \cdot \varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma] \\ + a_v |_{\beta\sigma} h (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - \\ - R_{mA} a_v |_{\gamma k} \varepsilon_\sigma \left[\frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \right] \end{aligned} \quad (3.275)$$

3.2.9 Equação Suavizada para a Macroescala: Condições de Contorno e Inicial

O processo inicia sua operação com concentração nula do poluente A para as duas fases em qualquer ponto do reator. À medida que o poluente adentra o reator de biodegradação, um perfil de concentração de A é estabelecido. Desta forma, a condição inicial para as duas fases é dada pelas equações (3.276) e (3.277):

$$\text{C. I. } \beta: \quad \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = 0 \quad (3.276)$$

$$\text{C. I. } \sigma: \quad \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = 0 \quad (3.277)$$

Na região de entrada do biorreator, em $z=0$, é esperada a concentração máxima do poluente A para a fase β , a qual é conhecida previamente. Este composto será degradado ao longo da coluna, sendo que na sua saída, em $z=L_0$, é esperado que não houvesse mais variações da concentração A na fase β , ou seja, derivada nula da concentração média intrínseca de A na fase β . Estas duas condições de contorno estão expressas nas equações (3.278) e (3.279), respectivamente:

$$\text{C. C. 1} - \beta: \quad \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \Big|_{z=0} = C_{A\beta,0} \quad (3.278)$$

$$\text{C. C. 2} - \beta: \quad \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (3.279)$$

Com relação a fase σ , as condições de contorno deverão ser dadas na interface entre as fases σ/β e na interface entre suporte e biofilme. Com relação à região interfacial σ/β , sabe-se que a concentração de A nas duas fases é a mesma e que o fluxo difusivo na fase σ é igual ao fluxo convectivo na fase β (equações (3.280) e (3.281), respectivamente). Já na interface entra a fase σ e o suporte do biofilme sabe-se que não há fluxo de massa de A , em outras palavras, derivada nula da concentração média intrínseca de A .

$$\text{C. C. 3} - \sigma: \quad \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.280)$$

$$\text{C. C. 4} - \sigma: \quad \mathbf{D}_\sigma^* \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial r} = h(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (3.281)$$

$$\text{C. C. 5} - \sigma: \quad \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.282)$$

3.2.10 Equação Suavizada para a Macroescala: Restrições do Modelo

Aqui serão apresentadas as restrições obtidas durante as deduções do modelo proposto para a avaliação da concentração de um composto ao longo de uma coluna de biodegradação. As restrições serão classificadas em dois grandes grupos: aquelas relacionadas à microescala e as relacionadas ao desenvolvimento da macroescala.

Com relação à microescala têm-se as restrições apresentadas nas equações (3.283) a (3.287):

$$\left[\frac{r_0}{L_C} \right] \ll 1 \quad (3.283)$$

$$\left[\frac{r_0^2}{L_\varepsilon L_{C1}} \right] \ll 1 \quad (3.284)$$

$$\left[\frac{\mathbf{D}_Y t^*}{l_Y^2} \right] \gg 1 \quad (3.285)$$

$$\varphi_{1^{\circ}CASO} = L_C \sqrt{\frac{R_{mA} a_V |_{\gamma k}}{D_Y K_A}} \leq 10 \quad (3.286)$$

$$\varphi_{2^{\circ}CASO} = L_C \sqrt{\frac{R_{mA} a_V |_{\gamma k}}{D_Y \langle C_{AY} \rangle^Y}} \leq 10 \quad (3.287)$$

Para a macroescala tem-se o conjunto de equações a seguir:

$$Pe \ll \frac{l_\beta L}{\delta_\beta^2} \quad (3.288)$$

$$\left[\frac{\mathbf{D}_\beta t^*}{l_\beta^2} \right] \gg 1 \quad (3.289)$$

$$\left[\frac{\mathbf{D}_\sigma t^*}{l_\sigma^2} \right] \gg 1 \quad (3.290)$$

Algumas restrições foram feitas para a espécie química A , como seguem:

$$R_{mA\beta} \frac{K_{A\beta}}{(K_{A\beta} + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)^2} \frac{l_\beta^2}{\mathbf{D}_\beta} \ll 1 \quad (3.291)$$

$$R_{mA\sigma} a_{V|yk} \frac{K_A}{(K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma)^2} \frac{l_\sigma^2}{\mathbf{D}_\sigma} \ll 1 \quad (3.292)$$

Respeitadas as restrições apresentadas, o modelo de duas equações desenvolvido neste capítulo poderá ser aplicado ao sistema em questão.

4. METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o *software* CFX na versão 15.0.7 comercializado pela ANSYS Inc. Trata-se de um *solver* comercial dedicado à solução de problemas CFD (*Computational Fluid Dynamics*) onde estão previamente implementadas as principais equações de transporte (Conservação da Massa, Navier-Stokes, Conservação de Calor) e outras equações ou modelos adicionais para físicas específicas, como modelos de turbulência, modelos para contabilizar reações químicas, modelos de radiação, transporte de partícula, modelos para escoamento multifásico, modelos para meios porosos, entre outros.

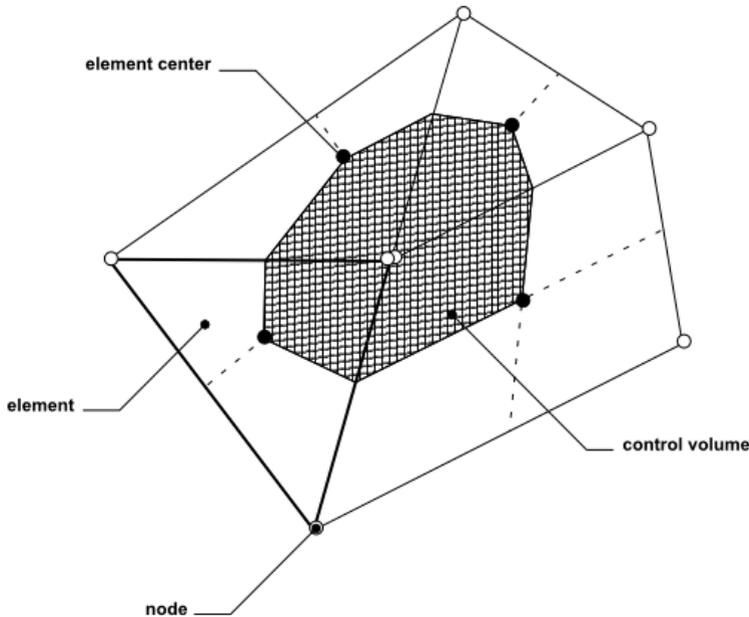
Este *software* utiliza como formulação numérica o Método dos Volumes Finitos baseado em Elementos, o qual utiliza uma malha baseada em elementos, onde os volumes de controle são construídos a partir dos nós da malha. Este algoritmo pode ser relacionado a qualquer tipo de malha, sendo ela estruturada ou não (Maliska, 2004).

4.1 MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS BASEADO EM ELEMENTOS

Em um método de volumes finitos baseado em elementos a malha é utilizada para construir os volumes de controle, os quais serão utilizados para conservar as variáveis do problema, tais como quantidade de movimento, massa, energia, entre outros. De fato, praticamente todas as operações necessárias no processo de construção das equações discretas podem ser realizadas em nível de elemento. Depois, mediante um procedimento de montagem semelhante ao empregado ordinariamente no Método dos Elementos Finitos, obtém-se as equações de balanço referidas aos volumes de controle (Hurtado, 2011).

No Método dos Volumes Finitos as variáveis são armazenadas nos nós encontrados nos centroides dos volumes de controle. No método utilizado pelo CFX, as variáveis são armazenadas nos vértices da malha de elementos, a partir dos quais são gerados os volumes de controle nos quais será realizada a conservação das variáveis. A Figura 4 representa um elemento de malha a partir do qual foi construído um volume de controle.

Figura 4. Construção do volume de controle a partir de elementos de malha (adaptado do Manual do CFX, *Theory Guide*).



A discretização das equações se dá da mesma forma que para o Método dos Volumes Finitos, onde cada termo da equação é integrado no volume com o intuito de garantir a conservação das variáveis de transporte nos volumes de controle, obtendo-se um conjunto de equações algébricas que serão computadas em cada uma dos volumes construídos a partir do elementos de malha.

4.2 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO NO *SOLVER* (CFX)

O *software* CFX permite que sejam inseridas variáveis adicionais ao *solver*. No entanto, é possível atribuir equações para o transporte apenas para variáveis escalares. As variáveis vetoriais são calculadas a partir de suas componentes que podem ser definidas como equações algébricas simples ou como variáveis escalares.

No desenvolvimento matemático deste trabalho, Capítulo 3, foram obtidas algumas variáveis de fechamento e duas equações para o

transporte das espécies químicas na escala de projeto que devem ser implementadas no solver para que o problema seja resolvido. Em vista disso, há três variáveis vetoriais (\mathbf{b}_γ , \mathbf{b}_β e \mathbf{b}_σ) e quatro variáveis escalares (s_β , s_σ , $C_{A\sigma}$ e C_{AB}) a serem resolvidas.

As variáveis escalares foram diretamente implementadas, pois é permitido atribuir equações de transporte para grandezas escalares no CFX. Com relação às variáveis vetoriais, realizou-se a decomposição das equações de transporte das grandezas vetoriais em duas equações de transporte, para casos 2D, e três equações de transporte, para casos 3D, uma para cada componente do vetor. Cada uma destas componentes foi utilizada para definição do vetor em questão.

O *solver* disponibiliza quatro tipos de equações para o transporte para variáveis adicionais escalares, sendo elas:

- Equação de Transporte Completa: trata-se de uma equação de transporte completa, equação (4.1), onde para casos permanentes o termo transiente é utilizado como uma relaxação das equações para alcançar o regime estacionário;
- Equação Difusiva: semelhante à equação de transporte completa, porém não é contabilizado o termo advectivo, equação (4.2). Da mesma forma que para a equação completa, o termo transiente é mantido para casos permanentes, sendo utilizado como uma relaxação entre as iterações;
- Equação de Poisson: nesta apenas o termo difusivo e fonte são contabilizados, equação (4.3). Utilizada para avaliar problemas puramente difusivos, como é o caso do problema de fechamento para a microescala e o problema de fechamento para a fase σ da macroescala.
- Equação Algébrica: nesta é possível implementar uma equação desejada para representar o transporte da variável, desde que esta equação seja uma equação algébrica.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\Phi) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}\Phi) - \nabla \cdot (\mathbf{\Gamma} \cdot \nabla\Phi) = S \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\Phi) - \nabla \cdot (\mathbf{\Gamma} \cdot \nabla\Phi) = S \quad (4.2)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{\Gamma} \cdot \nabla\Phi) = S \quad (4.3)$$

onde Φ representa uma variável adicional genérica e Γ a difusividade cinemática desta variável.

Em posse destas equações genéricas, as equações de fechamento foram manipuladas de forma a obterem-se suas componentes com o formato das equações supracitadas.

4.3 MODELAGEM DO ESCOAMENTO NA FASE FLUIDA (β)

Para a resolução do escoamento da fase fluida foram utilizadas as equações da conservação da massa e de Navier-Stokes já implementadas no *solver* (equações (4.4) e (4.5)):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \nabla \cdot (\rho \cdot \mathbf{U}) = 0 \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{U}) + \nabla \cdot (\rho \cdot \mathbf{U} \times \mathbf{U}) = \nabla \cdot (\mu_{eff} \cdot \nabla \mathbf{U}) + S \quad (4.5)$$

onde \mathbf{U} é o vetor velocidade e μ_{eff} a viscosidade efetiva.

Como já mencionado, para a discretização destas equações o CFX utiliza o Método dos Volumes Finitos baseado em elementos.

Para a avaliação de escoamentos turbulentos está disponível uma série de modelos de turbulência com abordagem RANS, entre eles o modelo *Shear Stress Transport* (SST). Este modelo mescla a formulação robusta do modelo k- ω para resolução do escoamento próximo à parede, com a precisão do modelo k- ϵ para escoamentos livres. Para obter isto o modelo SST utiliza os modelos k- ω e k- ϵ clássico como base, multiplicando-os por um fator de ponderação, o qual é próximo de 1 em regiões próximas as paredes e 0 em regiões de escoamento livre. Para este modelo a equação para a viscosidade turbulenta é modificada com o intuito de contabilizar a tensão de cisalhamento turbulenta na viscosidade.

4.4 MODELAGEM DE MEIOS POROSOS DO CFX

Estão disponíveis no CFX duas modelagens para o cálculo de meios porosos:

- Formulação de Velocidade Superficial, onde os efeitos da porosidade são contabilizados apenas pelos termos de perda e todos os demais termos das equações de transporte não são

alterados. Nesta formulação o campo de velocidade resultante é o campo de velocidade superficial.

- Modelo Poroso Completo o qual envolve um ou mais fluidos e, opcionalmente, sólidos. A porosidade modifica todos os termos das equações de transporte, inclusive o termo de perda. Este modelo suporta modelagem na região sólida (por exemplo, modela a condução térmica no sólido), e outros modelos para a interação entre a parcela fluido e sólida do domínio. Tem como resultado o campo de velocidade intrínseca.

Para o problema que está sendo desenvolvido nesta tese, o Modelo Poroso Completo é o mais adequado, pois as equações de transporte das espécies químicas consideram a porosidade nos termos da equação.

O modelo completo é uma generalização das equações de Navier-Stokes e da Lei de Darcy. O modelo mantém os termos convectivo e difusivo e pode, portanto, ser utilizado em problemas onde estes efeitos são importantes como, por exemplo, em reatores de leito fixo.

Na dedução das equações é considerado que os volumes de controle são grandes em relação ao espaço intersticial do meio poroso, mas pequeno em relação as escalas que se deseja resolver. Desta forma, é considerado que cada volume de controle contém tanto regiões sólidas quanto regiões líquidas. A porosidade é definida como a relação entre o volume de fluido e o volume total do domínio. A equação (4.6) apresenta a equação de transporte em meio poroso para uma variável genérica Φ .

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho\Phi) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{K} \cdot \mathbf{U}\Phi) - \nabla \cdot (\Gamma\mathbf{K} \cdot \nabla\Phi) = \varepsilon S \quad (4.6)$$

onde ε é a porosidade do meio, \mathbf{K} o tensor porosidade, sendo que para meios isotrópicos a diagonal principal deste tensor será composta por valores iguais e Γ a difusividade efetiva do meio. Esta mesma equação é utilizada para as variáveis adicionais.

A diferença principal entre este modelo e a Lei de Darcy é que este modelo calcula a velocidade intrínseca, ou seja, a velocidade real do fluido nos poros, enquanto a Lei de Darcy calcula a velocidade superficial.

A transferência das variáveis entre as fases, como em problemas com troca térmica ou transferência de massa entre fluido e

meio poroso, é determinada como sendo um termo fonte que contabiliza a diferença entre as variáveis em cada fase. Desta forma, as equações para a fase porosa e para a fase líquida e o termo fonte são descritas nas equações (4.7), (4.8) e (4.9):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho\varphi) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{K} \cdot \mathbf{U}\varphi) - \nabla \cdot (\Gamma_e\mathbf{K} \cdot \nabla\varphi) = S^\varphi + T_{fs} \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s\rho_s\varphi_s) + \nabla \cdot (\rho_s\mathbf{K}_s \cdot \mathbf{U}_s\varphi_s) - \nabla \cdot (\Gamma_e\mathbf{K}_s \cdot \nabla\varphi_s) = S^\varphi + T_{sf} \quad (4.8)$$

$$T_{fs} = -T_{sf} = \tau A_v(\varphi_s - \varphi_f) \quad (4.9)$$

onde τ é o coeficiente global de transferência da variável adicional entre as fases sólida e fluida e A_v , dado por:

$$A_v = A_\alpha \left(\frac{A}{V} \right) \quad (4.10)$$

onde A_α é a fração de área do fluido no sólido. Para problemas monofásicos este valor é 1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo será estruturado da seguinte forma: primeiro serão apresentados os resultados para o problema de fechamento da microescala. Então serão apresentados os resultados do problema de fechamento para a macroescala em duas seções diferentes, uma com os resultados da fase particulada (σ) e outro com os da fase líquida (β). E por fim, serão apresentados os resultados da escala de projeto em uma única seção.

5.1 SOLUÇÃO PARA O FECHAMENTO DA MICROESCALA

A resolução do modelo matemático proposto para a biodegradação de efluentes líquidos em um reator de leito fixo, apresentada no Capítulo 3 deste documento, inicia-se pela solução do problema de fechamento da microescala, que contempla o biofilme suportado em partículas sólidas, consideradas impermeáveis neste trabalho. O problema de fechamento será o foco inicial desta tese.

O problema de fechamento para a microescala consiste na solução das variáveis de fechamento \mathbf{b} , s e ψ , que compõem a solução proposta pelo método da superposição (equação (3.110)), a qual será substituída na equação governante da concentração média intrínseca, ou seja, “fechará” a equação governante.

Iniciando-se pela variável escalar ψ , como já mencionado, esta pode ser considerada constante e, segundo Whitaker (1999), a integral de área de uma constante (equação (3.120)) é nula, de forma que a variável ψ não passará pelo filtro da equação governante da concentração média intrínseca da fase γ .

A variável escalar s define o cálculo do vetor velocidade (equação (3.125)) associado ao transporte convectivo da reação de biodegradação. Como já mencionado, o transporte convectivo é normalmente desprezado na microescala (Mello, 2012) e, segundo Whitaker (1999), para células unitárias simétricas o vetor velocidade é nulo.

Portanto, tanto o escalar s quanto a constante ψ não necessitam ser calculadas. Apenas o vetor \mathbf{b} será avaliado através da equação (3.111) com as condições de contorno descritas nas equações (3.112) e (3.113).

$$\nabla^2 \mathbf{b} = 0 \quad (3.111)$$

$$\text{C.C.1:} \quad -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \nabla \mathbf{b} = \mathbf{n}_{\gamma k} \quad , \text{ em } A_{\gamma k} \quad (3.112)$$

$$\text{C.C.2:} \quad \mathbf{b}(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}(\mathbf{r}) \quad , i = 1, 2, 3... \quad (3.113)$$

A equação (3.111) é conhecida na literatura. Chang (1982) propôs uma solução analítica para a equação (3.111), considerando uma célula unitária resultante de um arranjo quadrático de cilindros (Figura 5). A Figura 6 detalha a célula unitária, apresentada na Figura 5. Segundo Ochoa, Strove e Whitaker (1994), é plausível que nas regiões próximas às extremidades das células unitárias (região azul da Figura 6) o campo de \mathbf{b} seja nulo. Isto sugere a simplificação geométrica feita por Chang (1982), apresentada na Figura 7. Célula unitária de Chang, denominada de célula unitária de Chang. Lembrando que na Figura 7 está representada apenas $\frac{1}{4}$ da geometria. Devido à simetria encontrada, a célula unitária de Chang pode ser representada por $\frac{1}{4}$ da geometria.

Figura 5. Volume de controle correspondente à microescala.

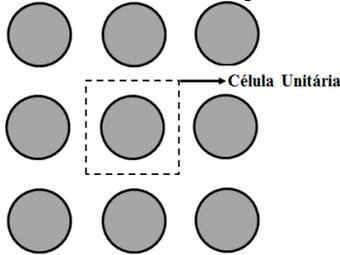


Figura 6. Célula unitária de um arranjo quadrático de cilindros.

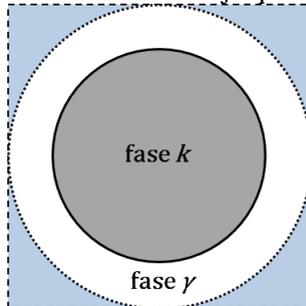
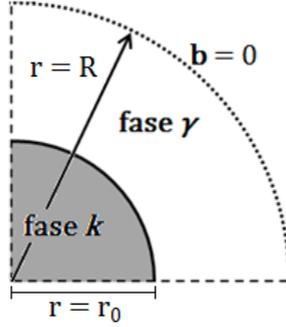


Figura 7. Célula unitária de Chang.



Desta forma, na resolução da equação (3.111), Chang (1982) considerou na superfície externa ao domínio a condição de vetor \mathbf{b} nulo, desconsiderando a condição de periodicidade descrita na equação (3.113), portanto, a equação e as condições de contorno consideradas na solução analítica de Chang foram as seguintes:

$$\nabla^2 \mathbf{b} = 0 \quad (3.111)$$

$$\text{C.C.1:} \quad -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \nabla \mathbf{b} = \mathbf{n}_{\gamma k} \quad , \text{ em } A_{\gamma k} \quad (3.112)$$

$$\text{C.C.2:} \quad \mathbf{b} = 0 \quad , \text{ em } r = r_0 \quad (5.1)$$

A solução proposta por Chang (1982) para as componentes x e y do vetor \mathbf{b} está descrita nas equações (5.2) e (5.3).

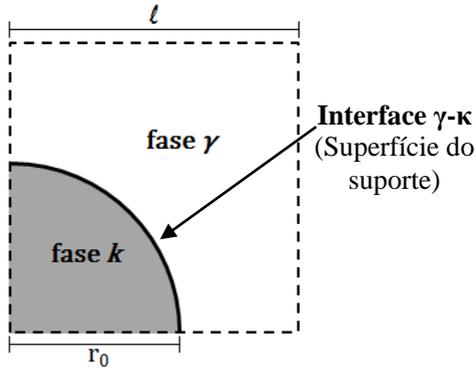
$$b_x = -\left(\frac{1 - \varepsilon_\gamma}{2 - \varepsilon_\gamma}\right) \left(r - \frac{1}{r}\right) \cos(\theta) \quad (5.2)$$

$$b_y = -\left(\frac{1 - \varepsilon_\gamma}{2 - \varepsilon_\gamma}\right) \left(r - \frac{1}{r}\right) \text{sen}(\theta) \quad (5.3)$$

No trabalho de Ochoa, Strove e Whitaker (1994) e Borges da Silva *et al.* (2007), a equação (3.111) com as condições de contorno (3.112) e (3.113) foi resolvida para um arranjo bidimensional de cilindros com domínio quadrático, como apresentado na Figura 8.

Para efeitos de validação, a equação (3.111) foi implementada e resolvida com o auxílio do *software* CFX v.15.0.7 para um arranjo bidimensional de cilindros, seguindo o modelo de Chang (1982) e um arranjo bidimensional de quadráticos, seguindo o modelo de Ochoa, Strove e Whitaker (1994).

Figura 8. Arranjo bidimensional de cilindros.



Para ambas as geometrias consideradas, Figura 7 e Figura 8, foi considerado o domínio com duas unidades de comprimento ($2l$) e porosidade de 0,84. A porosidade para a célula unitária de Chang é calculada pela equação (5.4); já para a célula quadrada representada na Figura 8, a porosidade é calculada pela equação (5.5).

$$\varepsilon_\gamma = 1 - \frac{r_0^2}{R^2} \tag{5.4}$$

$$\varepsilon_\gamma = 1 - \frac{\pi r_0^2}{l^2} \tag{5.5}$$

5.1.1 Teste de Independência de Malha

Com o intuito de validar o problema de fechamento com os dados encontrados na literatura, foi realizado um teste de independência de malha, de forma a garantir a independência dos resultados obtidos com a malha utilizada. Pela primeira condição de contorno (equação (3.112)) é esperado um forte gradiente do vetor \mathbf{b} na região próxima à

interface $\gamma-k$, e nas regiões próximas às fronteiras externas do domínio um gradiente mais suave, conforme observado nos trabalhos de Ochoa, Strove e Whitaker (1994) e Borges da Silva *et al.* (2007). Para tanto, manteve-se um refino maior na região próxima à interface $\gamma-k$ para todas as malhas geradas.

Ao total foram geradas quatro malhas com diferentes refinamentos para a célula unitária de Chang (Figura 7) considerando a mesma geometria para todas as malhas com uma porosidade de 0,84. Com o auxílio do *software* ANSYS Meshing v. 15.0.7, foram geradas quatro malhas com o número de nós apresentado na Tabela 1, Figura 9 e Figura 10.

Tabela 1. Tamanho de malha para célula unitária de Chang.

Malha	#1	#2	#3	#4
# Nós	882	4182	14342	30502

Para este teste foi considerado que o vetor \mathbf{b} na fronteira externa do domínio é nulo, como apresentado na Figura 7. A Figura 11 apresenta o campo de \mathbf{b} , enquanto a Figura 12 apresenta o campo da componente x do vetor \mathbf{b} , b_x .

Figura 9. Malhas geradas para a célula unitária de Chang.

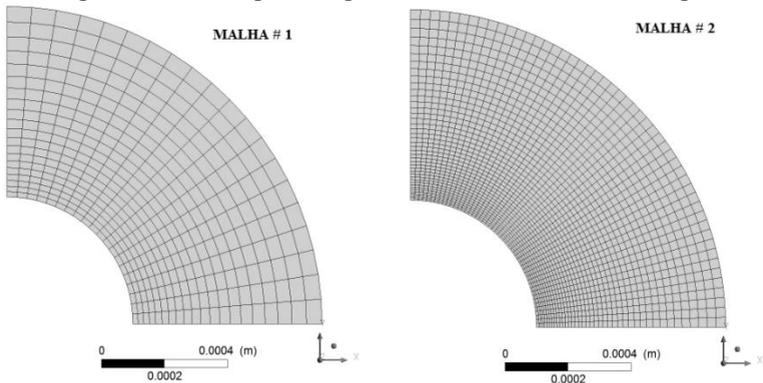


Figura 10. Malhas geradas para a célula unitária de Chang (Continuação).

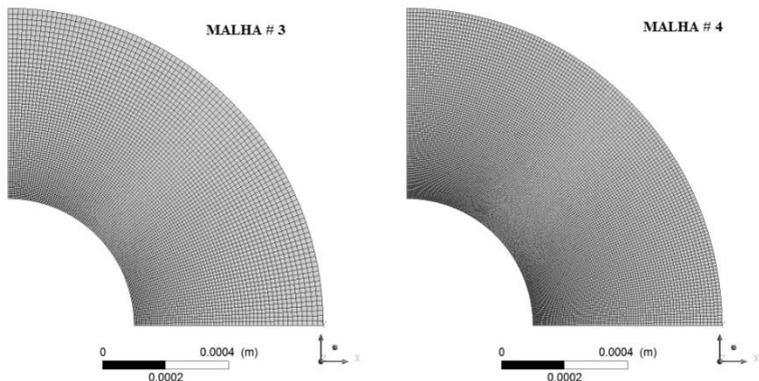
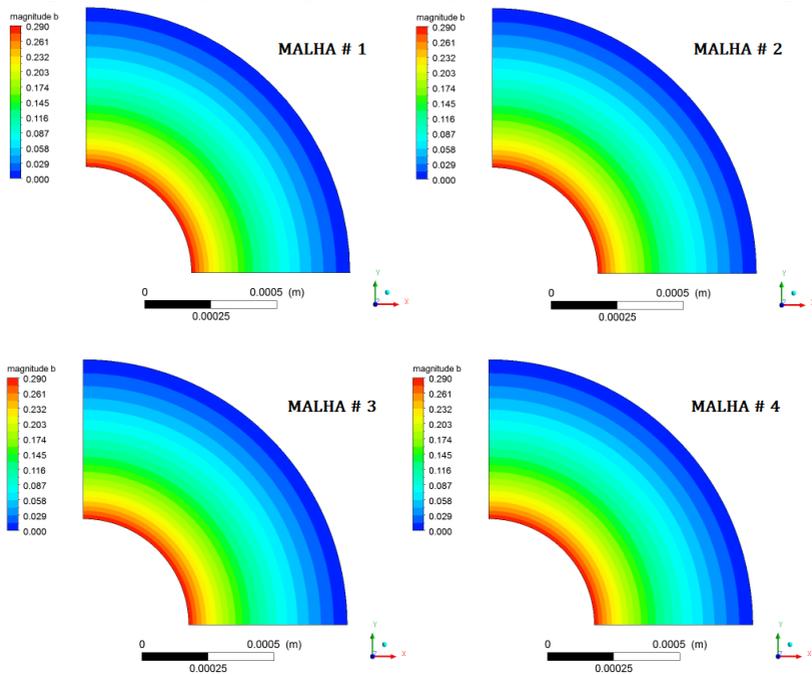
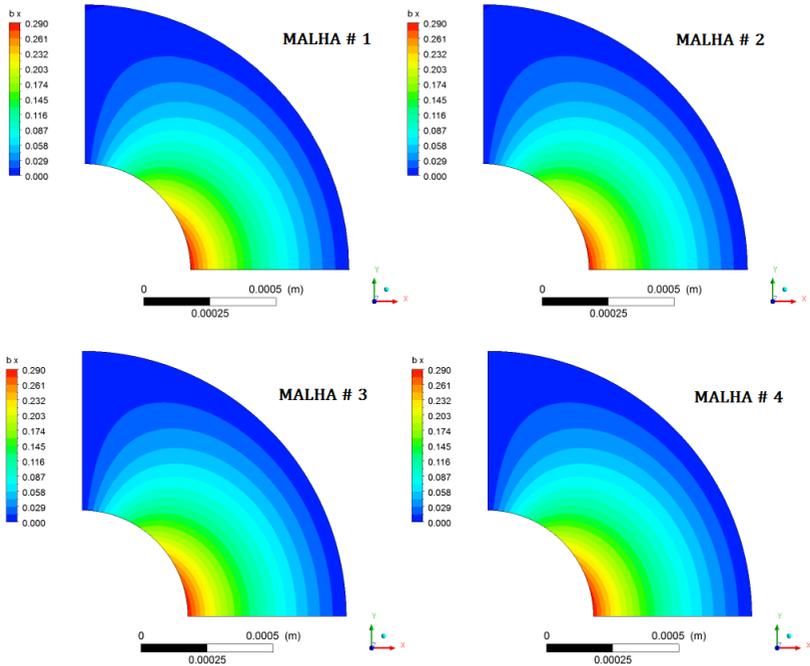


Figura 11. Campo da magnitude de b para a célula unitária de Chang.



Com os resultados apresentados na Figura 11, é possível observar o gradiente mais suave do vetor \mathbf{b} nas proximidades da superfície do suporte. Este mesmo comportamento pode ser observado na Figura 12, uma vez que a magnitude de \mathbf{b} é consequência de suas componentes, b_x e b_y .

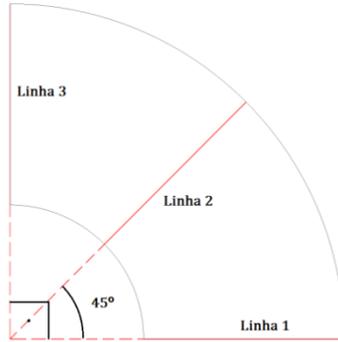
Figura 12. Campo de b_x para a célula unitária de Chang.



Com o intuito de quantificar a diferença entre os resultados das quatro malhas, os valores de b_x para os casos em questão foram comparados. Para tanto foram tomados os valores em três posições de raio para três ângulos diferentes, como apresentado na Figura 13.

Foram calculados os desvios pontuais dos valores de b_x entre as malhas #1 e #2; #2 e #3; #3 e #4. A partir dos resultados pontuais foi obtida a média do desvio para cada conjunto de malha, como descrito na equação (5.6).

Figura 13. Posição de tomada de dados.



$$\text{Desvio Médio } \%_{\#n;\#n-1} = \sum_{r=r_0}^R \frac{\left| \frac{b_{x;\#n-1} - b_{x;\#n}}{b_{x;\#n}} \right|_r}{(R - r_0)} \quad (5.6)$$

onde $b_{x;\#n}$ é o valor de b_x na posição r para a malha $\#n$ (sendo $n = 2, 3$ e 4) e $b_{x;\#n-1}$ é o o valor de b_x na posição r para a malha $\#n-1$ (sendo $n - 1 = 1, 2$ e 3).

A Tabela 2 lista o desvio médio entre as malhas em questão.

Tabela 2. Desvio % médio entre as malhas (célula unitária de Chang).

	Linha 1	Linha 2	Linha 3
Malhas #1 e #2	0,16%	0,16%	0,00%
Malhas #2 e #3	0,06%	0,06%	0,00%
Malhas #3 e #4	0,02%	0,02%	0,00%

Os resultados listados na Tabela 2 indicam o maior desvio entre as malhas #1 e #2. Os desvios entre as malhas #2 e #3, #3 e #4 são bastante próximos, indicando que a partir da malha #3 a dependência dos resultados com a malha pode ser desprezada. Desta forma, para as demais simulações do vetor \mathbf{b} bidimensional, será mantido o mesmo nível de refino aplicado para a malha #3, aproximadamente 14 mil nós.

Para o teste de independência de malha, para o arranjo quadrático de cilindros, foram construídas quatro malhas, conforme Figura 14, Figura 15 e Tabela 3, considerando a porosidade de 0,84.

Figura 14. Malhas utilizadas para o arranjo quadrático de cilindros.

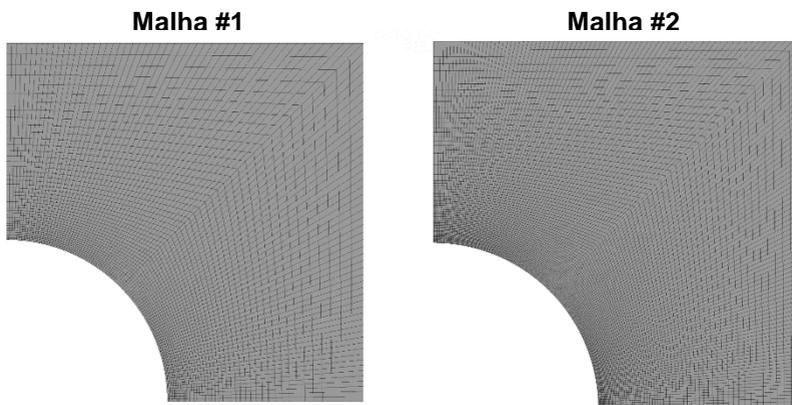


Figura 15. Malhas utilizadas para o arranjo quadrático de cilindros (Continuação).

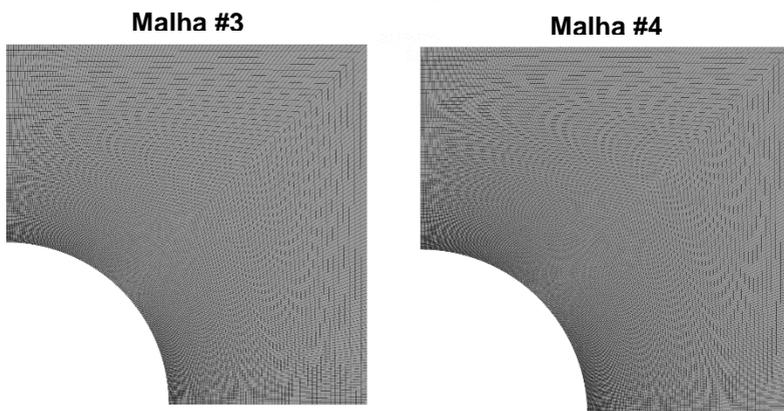


Tabela 3. Malhas testadas para o arranjo quadrático de cilindros.

Malha	#1	#2	#3	#4
# Nós	9262	20536	36582	55722

Da mesma forma que para a célula unitária de Chang, as componentes do vetor \mathbf{b} foram avaliadas em três posições, vertical, horizontal e diagonal. A Tabela 4 apresenta os valores médios de desvio

percentual para cada análise de malha calculados a partir da equação (5.6).

Tabela 4. Desvio % encontrado entre as malhas (arranjo quadrático de cilindros).

	Vertical	Diagonal	Horizontal
Malhas #1 e #2	1,78%	0,118%	0,43%
Malhas #2 e #3	1,08%	0,031%	0,21%
Malhas #3 e #4	0,75%	0,02%	0,17%

Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam uma boa independência de malha, principalmente entre as malhas 3 e 4. Diante desta análise, optou-se por manter o padrão da malha #3 para os demais estudos do arranjo quadrático de cilindros.

Por fim, foi avaliada uma geometria tridimensional representando um arranjo cúbico de esferas. Com o intuito de garantir a independência dos resultados com a malha tridimensional, realizou-se um estudo de independência de malha para esta geometria, considerando uma porosidade de 0,84. A Figura 16, a

Figura 17, a Figura 18 e a Figura 19 apresentam as malhas utilizadas nos testes. Foram construídas malhas tetraédricas com camadas de prisma na superfície da célula para garantir que o cálculo dos gradientes na parede fosse preciso.

Figura 16. Malha #1: Arranjo cúbico de esferas.

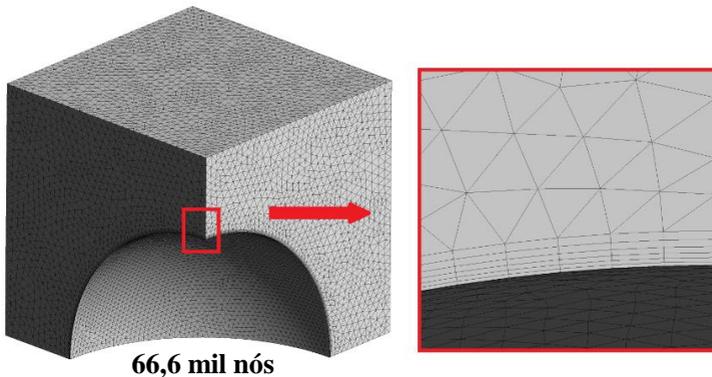


Figura 17. Malha #2: Arranjo cúbico de esferas.

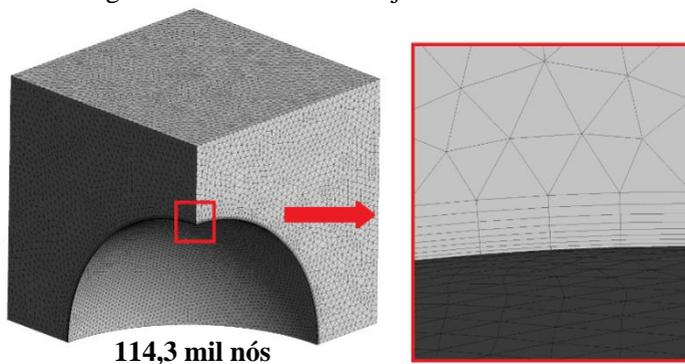


Figura 18. Malha #3: Arranjo cúbico de esferas, 226,6 mil nós.

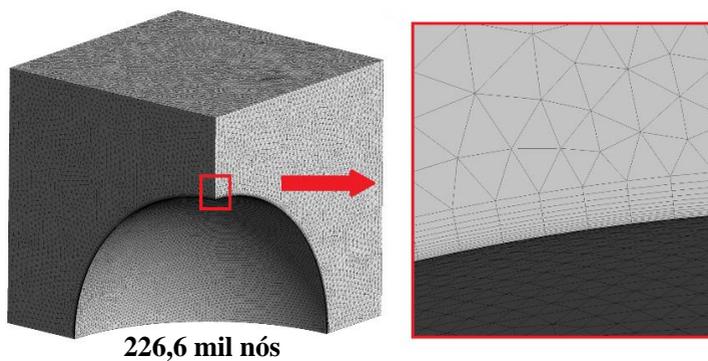
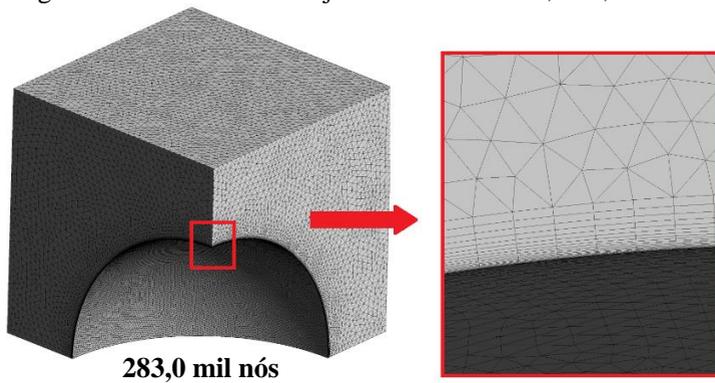


Figura 19. Malha #4: Arranjo cúbico de esferas, 283,0 mil nós.



Foi avaliado o desvio percentual entre as malhas utilizadas. A Tabela 5 apresenta o desvio percentual médio para os casos avaliados.

Tabela 5. Desvio % encontrado entre as malhas (arranjo cúbico de esferas).

	Desvio %
Malhas #1 e #2	0,015
Malhas #2 e #3	0,012
Malhas #3 e #4	0,003

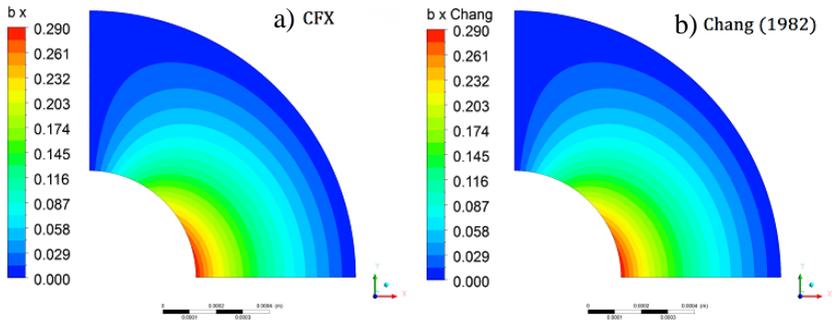
Diante dos resultados apresentados na Tabela 5, optou-se por utilizar o padrão da malha # 3.

5.1.2 Célula Unitária de Chang

Os resultados obtidos para a célula unitária de Chang utilizaram a malha #3 devido aos resultados obtidos nos testes de independência de malha.

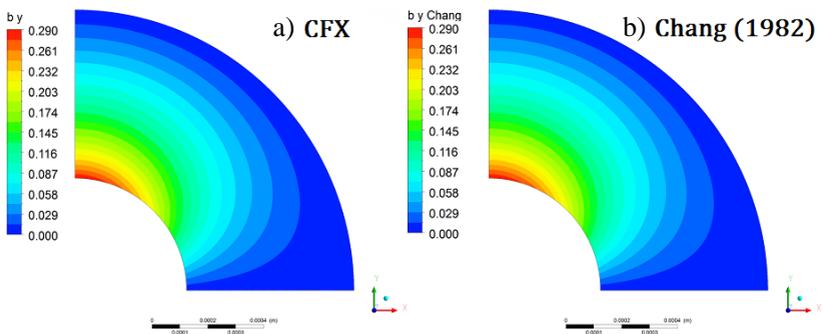
Como já mencionado, a equação (3.111) foi implementada no *software* CFX v. 15.0.7, uma vez que esta não é um modelo disponível no *software*. Para tanto, as duas componentes do vetor \mathbf{b} e suas condições de contorno foram deduzidas a partir da equação que descreve o vetor \mathbf{e} , então, este foi calculado. A Figura 20 exhibe a comparação entre os resultados obtidos pelo CFX no atual trabalho e pela equação de Chang (1982) para a componente x do vetor \mathbf{b} , b_x (equação (5.2)). Já a Figura 21 contém os perfis da componente y do vetor \mathbf{b} , b_y . Foi utilizada uma célula unitária com porosidade de 0,84.

Figura 20. Campo de b_x : a) obtido neste trabalho; b) solução analítica de Chang (1982)



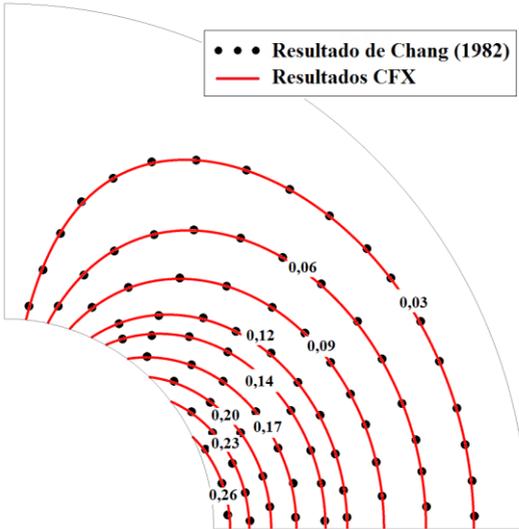
A Figura 20 e a Figura 21 indicam que os resultados obtidos por este trabalho são bastante próximos da solução analítica proposta por Chang (1982). Os resultados encontrados neste trabalho foram comparados numericamente com os resultados obtidos através da solução de Chang (1982) obteve-se um desvio de 0,02% e podendo ser considerado que a solução obtida por este trabalho é a mesma encontrada e validada por Chang (1982) para o problema de fechamento na microescala para um arranjo quadrático de cilindros.

Figura 21. Campo de b_y : a) obtido neste trabalho; b) solução analítica de Chang (1982).



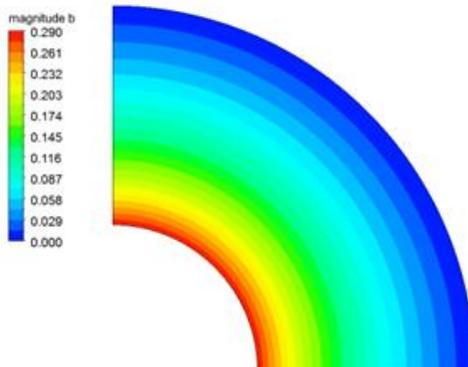
A Figura 22 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos para o campo da componente x do vetor \mathbf{b} utilizando a equação analítica de Chang e os resultados obtidos neste trabalho.

Figura 22. Perfil comparativo da componente x do vetor \mathbf{b} .



Por fim, a Figura 23 apresenta o campo de valores do vetor \mathbf{b} . Como já esperado, este resultado mostra que a variável \mathbf{b} possui um comportamento puramente difusivo.

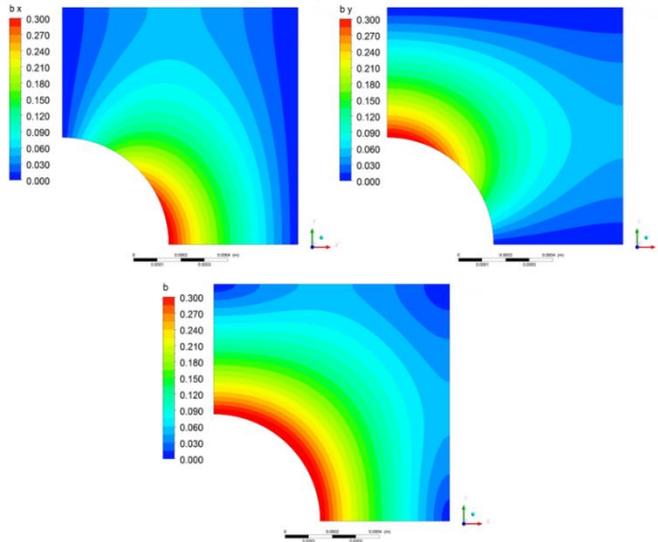
Figura 23. Perfil da magnitude do vetor \mathbf{b} .



5.1.3 Arranjo quadrático de cilindros

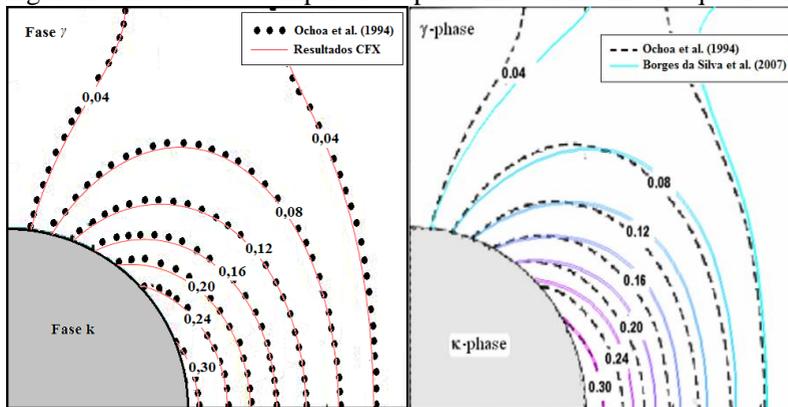
A mesma metodologia utilizada para a solução apresentada foi aplicada a uma célula unitária quadrada (Figura 8) considerando a porosidade de 0,84. Neste caso, as fronteiras externas da geometria foram contabilizadas. Desta forma, é necessário considerar a condição de periodicidade. A Figura 24 exibe os resultados do campo da magnitude do vetor \mathbf{b} e de suas componentes, b_x e b_y .

Figura 24. Resultados obtidos para uma célula unitária quadrada.



Comparando os resultados obtidos com os resultados encontrados nos trabalhos de Ochoa, Strove e Whitaker (1994) e Borges da Silva *et al.* (2007) (Figura 25), observa-se uma boa concordância entre os resultados. O resultado deste trabalho exibido na Figura 25 foi adimensionalizado pelo vetor *lattice* ($bx = 2b_x/l$) com o intuito de torná-lo comparativo em relação a trabalhos anteriores. Observa-se que este trabalho possui os resultados mais próximos dos resultados de Ochoa, Strove e Whitaker (1994) que o trabalho de Borges da Silva *et al.* (2007).

Figura 25. Resultados comparativos para uma célula unitária quadrada.



Mediante os resultados até aqui obtidos, é possível concluir que a implementação das equações do problema de fechamento da microescala no *software* comercial CFX v.15.0.7 é viável e gera resultados coerentes com os encontrados na literatura.

5.1.4 Arranjo cúbico de esferas

Com o intuito de avaliar o problema de fechamento em três dimensões, utilizou-se uma geometria representativa de um arranjo cúbico de esferas considerando uma porosidade de 0,84. A Figura 26 e a Figura 27 apresentam os perfis da variável \mathbf{b} e suas componentes cartesianas b_x , b_y e b_z .

A Figura 26 corrobora os resultados apresentados em 3D, indicando que a equação que descreve o vetor \mathbf{b} possui um caráter puramente difusivo, de forma que os perfis de suas componentes, Figura 27, possuem um comportamento semelhante, o que pode ser observado também para a célula unitária de Chang e para o arranjo quadrático de cilindros.

Figura 26. Perfil de \mathbf{b} para arranjo cúbico de esferas.

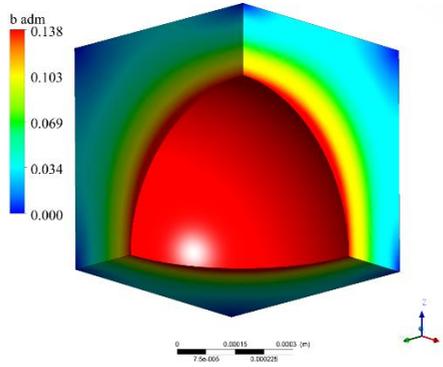
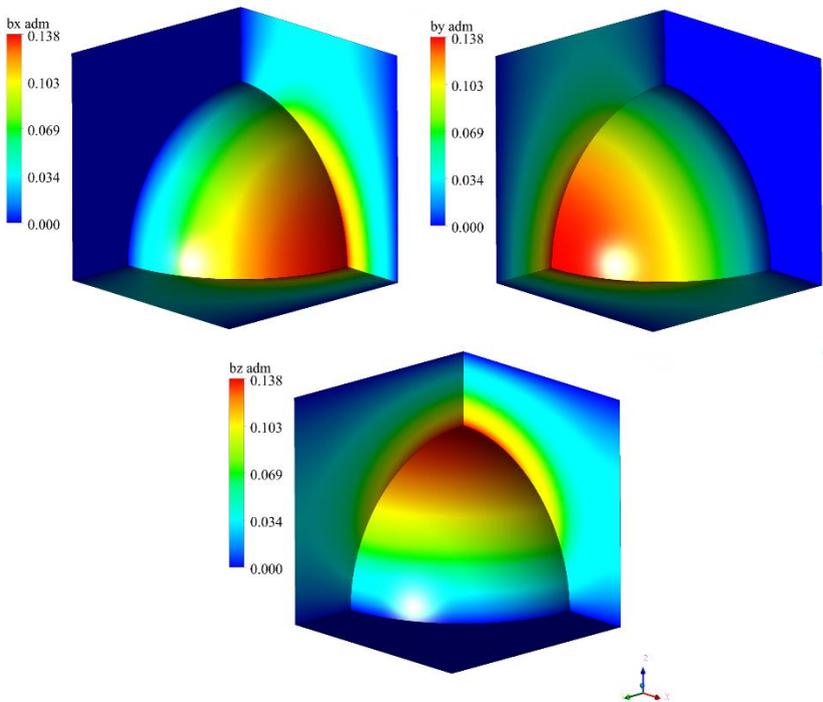


Figura 27. Perfil para as componentes cartesianas de \mathbf{b} (b_x , b_y e b_z) considerando um arranjo cúbico de esferas.

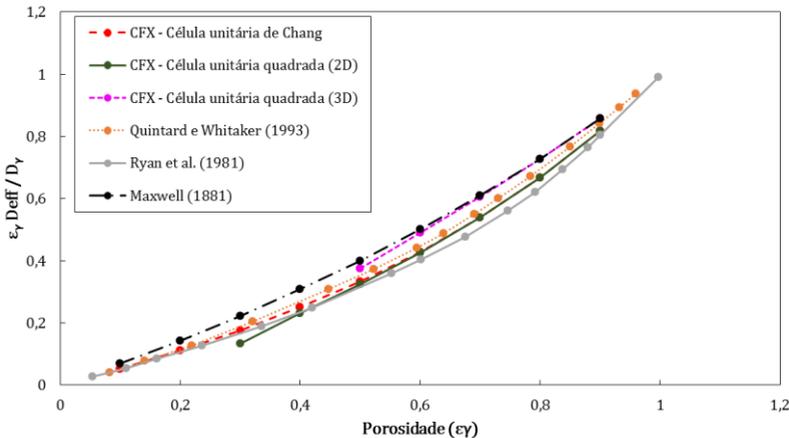


5.1.5 Avaliação da Difusividade Efetiva na Microescala

Em posse dos resultados apresentados, foi avaliada a difusividade efetiva para cada um dos arranjos e comparada com dados encontrados na literatura. A Figura 28 apresenta os resultados deste trabalho juntamente com os resultados apresentados nos trabalhos de Quintard e Whitaker (1993b), Ryan *et al.* (1981), Borges da Silva *et al.* (1981) e os resultados da correlação de Maxwell (1881) *apud* Whitaker (1999), equação (5.7).

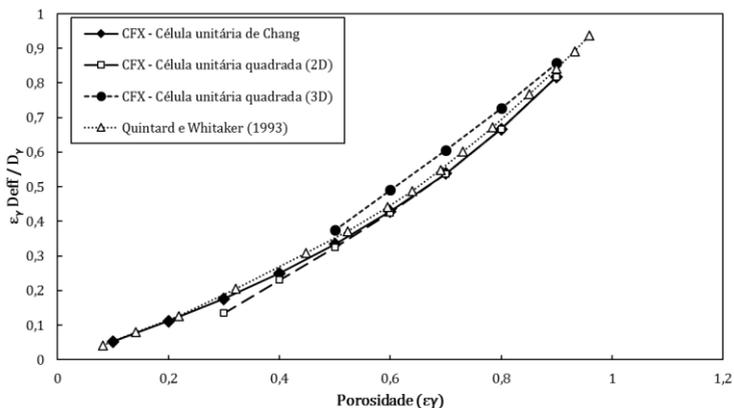
$$D_{eff} = \frac{2\varepsilon_\gamma}{3 - \varepsilon_\gamma} \quad (5.7)$$

Figura 28. Resultados comparativos da difusividade efetiva: Resultados deste trabalho e Quintard e Whitaker (1993b), Ryan *et al.* (1981), Borges da Silva *et al.* (1981) e os resultados da correlação de Maxwell (1881) *apud* Whitaker (1999).



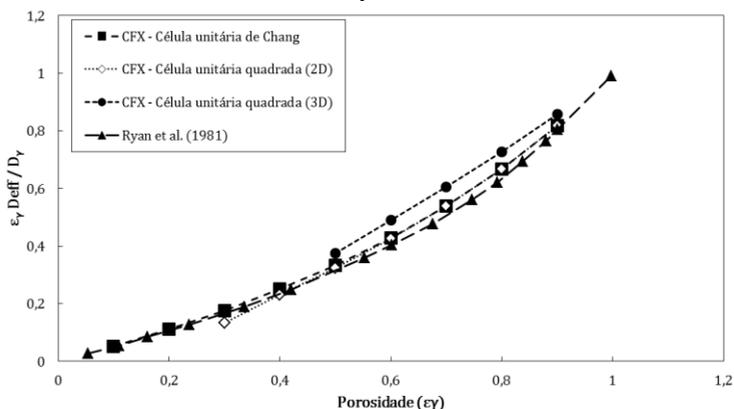
Comparando-se os resultados deste trabalho com os de Quintard e Whitaker (1993b), Figura 29, observa-se uma boa concordância entre os resultados obtidos pelo CFX e os da literatura. Os resultados desenvolvidos considerando o arranjo cúbico de esferas apresenta a maior discordância com os resultados da literatura. Este comportamento é atribuído ao fato de que, no trabalho de Quintard e Whitaker (1993b), foi considerada uma geometria bidimensional com um arranjo quadrático de cilindros.

Figura 29. Resultados da difusividade efetiva na microescala deste trabalho e de Quintard e Whitaker (1993b).



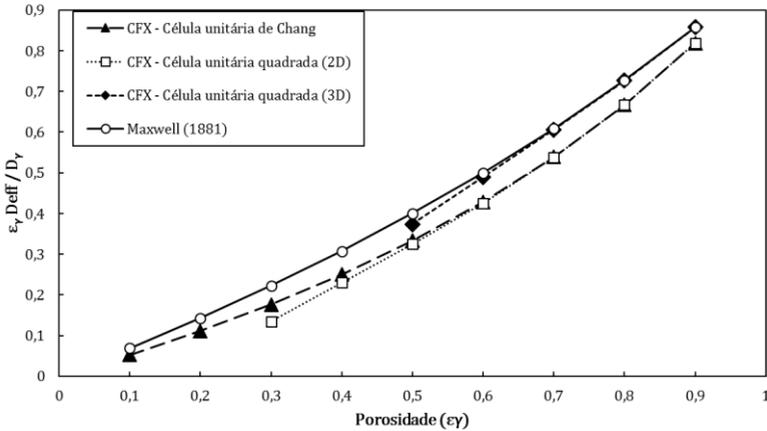
Comparando os resultados deste trabalho com os resultados Ryan *et al.* (1981), verifica-se que e o mesmo comportamento observado na Figura 29 é apresentado na Figura 30. Neste os valores do arranjo quadrático de cilindros e a célula de Chang possuem uma maior concordância que os resultados tridimensionais. Da mesma forma que no trabalho de Quintard e Whitaker (1993b), o trabalho de Ryan *et al.* (1981) foi desenvolvido para um arranjo quadrático de cilindros.

Figura 30. Resultados da difusividade efetiva na microescala deste trabalho e de Ryan *et al.* (1981).



Desta forma, como uma última análise, os valores obtidos neste trabalho foram diretamente comparados com os resultados obtidos a partir da correlação de Maxwell (1881) *apud* Whitaker (1999) e são apresentados na Figura 31.

Figura 31. Resultados da difusividade efetiva na microescala deste trabalho e da correlação de Maxwell (1881) *apud* Whitaker (1999).



Os resultados apresentados na Figura 31 mostram que os resultados para o arranjo cúbico de esferas possuem uma maior concordância com os valores obtidos com a correlação de Maxwell (1881) *apud* Whitaker (1999).

5.2 SOLUÇÃO PARA O FECHAMENTO DA MACROESCALA: FASE β

O desenvolvimento da equação para o transporte de espécies químicas, descrito no Capítulo 3, culmina em um problema de fechamento para a macroescala, o qual necessita ser solucionado para a obtenção da forma suavizada da equação para as espécies químicas e para os cálculos dos coeficientes de transporte, como o coeficiente de dispersão total. Nesta sessão será apresentada a solução para o problema de fechamento para a fase β , descrito pelas equações (3.242) a (3.250).

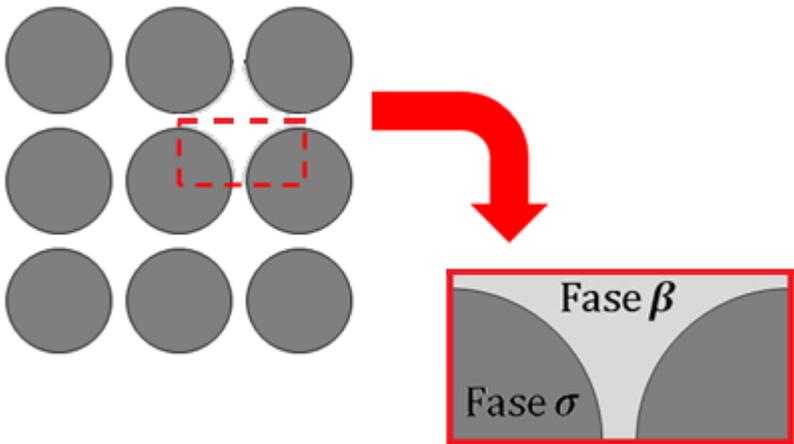
5.2.1 Teste de Independência de Malha

Segundo Wood (2007), o campo de velocidade é de extrema importância para os cálculos do coeficiente de dispersão, uma vez que as estruturas do campo de velocidade influenciam diretamente o desvio da concentração e as estruturas formadas pelo campo de velocidade influem diretamente na dispersão hidrodinâmica pelo produto de $\widetilde{v}_\beta \widetilde{C}_{A\beta}$ (equação (3.165)). Em outras palavras, a precisão nos cálculos do coeficiente de dispersão hidrodinâmica está diretamente ligada à precisão nos cálculos do campo de velocidade.

Neste trabalho, o campo de velocidade para os problemas de fechamento foi calculado através das equações da conservação da massa e Navier-Stokes (equações (4.4) e (4.5)) e utilizado para avaliar a independência da malha com relação a solução.

Nesta etapa, fechamento da macroescala, foi considerado um arranjo quadrático de cilindros; desta forma, a geometria e malha a serem construídas são bidimensionais, Figura 32.

Figura 32. Arranjo quadrático de cilindros usado para a macroescala.



Foi considerada a velocidade de entrada de 0,001 m/s, à velocidade máxima encontrada no trabalho experimental de Mello (2012) na avaliação de biodegradação de compostos BTX em reatores de leito fixo. Optou-se por avaliar o valor máximo de velocidade pois este exige uma malha refinada. Desta forma, a malha utilizada para este valor pode ser utilizada para valores de velocidade de entrada menores.

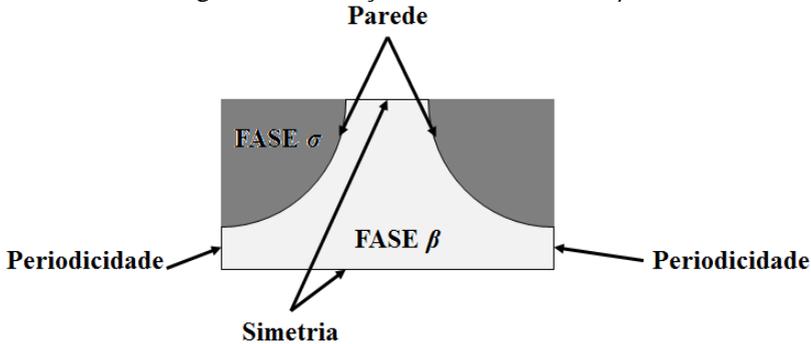
Foram avaliadas cinco configurações de malha, listadas na Tabela 6.

Tabela 6. Tamanho de malha utilizado nos testes de independência de malha para o fechamento da fase β .

Malha	#1	#2	#3	#4	#5
# Nós	5596	9246	18330	55302	125400

As condições de contorno consideradas estão explicitadas na Figura 33.

Figura 33. Condições de Contorno fase β .



Como os dados experimentais disponíveis para a validação deste trabalho foram obtidos utilizando baixas velocidades, escoamento laminar, neste trabalho não será avaliado o efeito da turbulência no cálculo do coeficiente de dispersão utilizando modelos de turbulência RANS ou resolvendo diretamente por DNS.

A Figura 34, a Figura 35 e a Figura 36 apresentam o campo de velocidade para as cinco malhas disponíveis utilizando como velocidade de entrada 0,001 m/s, a qual está acima dos valores de velocidade encontrados em trabalhos experimentais de reatores de biodegradação.

Figura 34. Campo de velocidade para malhas #1 e #2, considerando velocidade de entrada de 0,001 m/s.

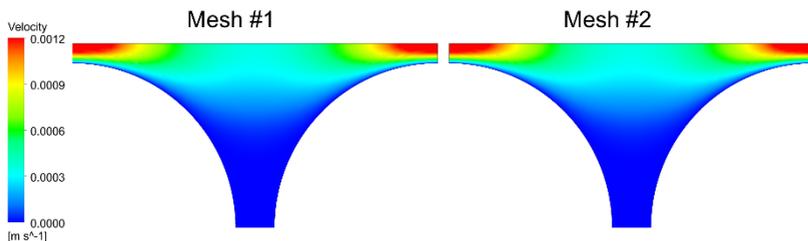


Figura 35. Campo de velocidade para malhas #3 e #4, considerando velocidade de entrada de 0,001 m/s.

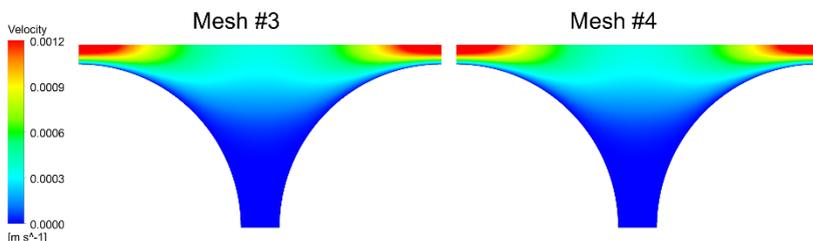
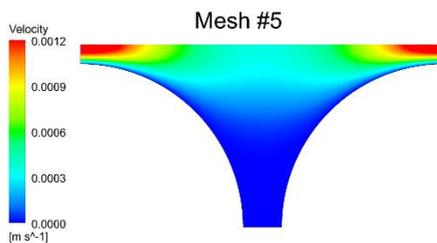


Figura 36. Campo de velocidade para malha #5, considerando velocidade de entrada de 0,001 m/s.



Observando a Figura 34, a Figura 35 e a Figura 36, não é verificada nenhuma diferença significativa entre os resultados. Desta forma, optou-se por utilizar a malha #3 para velocidades abaixo de 0,001 m/s.

5.2.2 Avaliação do Primeiro Problema de Fechamento e do Tensor Dispersão Total para a Fase β

O primeiro problema de fechamento da fase β , descrito nas equações (3.242) a (3.245), pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = \mathbf{D}_\beta \nabla^2 \mathbf{b}_\beta - \frac{\mathbf{D}_\beta}{\varepsilon_\beta V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} dA \quad (5.8)$$

$$\text{C.C.2:} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (5.9)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}_\beta(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}_\beta(\mathbf{r}) \quad , \text{ em } i = 1, 2, 3 \dots \quad (5.10)$$

De acordo com as equações (5.8), (5.9) e (5.10), o vetor \mathbf{b}_β é descrito através de uma equação de transporte, onde o primeiro termo do lado esquerdo leva em conta a advecção de \mathbf{b}_β , o primeiro termo do lado direito a difusão de \mathbf{b}_β no domínio e os demais termos podem ser ditos como termos fonte na fronteira do domínio.

Como já mencionado na seção anterior, este problema é dependente do campo de velocidade. Desta forma, o campo de velocidade foi resolvido previamente utilizando as equações de Navier-Stokes para descrevê-lo.

Em posse do campo de velocidade, é possível avaliar o campo da variável de fechamento \mathbf{b}_β , e, por conseguinte, o coeficiente de dispersão total, descrito na equação (5.11):

$$\mathbf{D}_\beta^* = \mathbf{D}_\beta \varepsilon_\beta + \left(\frac{\mathbf{D}_\beta}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{b}_\beta dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_\beta \rangle \quad (5.11)$$

A partir da equação (5.11) é possível perceber que o coeficiente de dispersão total da fase β é composto por uma parcela difusiva, os dois primeiros termos do lado direito, e uma parcela advectiva, terceiro termo do lado direito. A contribuição advectiva tem como força motriz a média do produto entre o desvio espacial da velocidade e o vetor \mathbf{b}_β .

Com o intuito de avaliar e validar o campo de \mathbf{b}_β , o coeficiente de dispersão total será comparado com valores encontrados na literatura. Para tanto, tomou-se como base os trabalhos de Eidsath *et*

al. (1983) e Wood (2007). No primeiro trabalho foram avaliadas diferentes configurações de células unitárias, entre elas o arranjo quadrático de cilindros bidimensional com porosidade de 0,373, enquanto no segundo foi avaliada uma célula unitária tridimensional simples com porosidade de 0,376.

Pelo fato de haver diversas referências na literatura (Eidsath *et al.*, 1983; Porter, Valdés-Parada e Wood, 2010; Golfier *et al.*, 2007; Golfier *et al.*, 2009) descrevendo a solução de problemas de fechamento semelhantes ao descrito pelas equações (5.8) a (5.10) com boa precisão utilizando um arranjo quadrático de cilindros, no presente estudo optou-se por avaliar o primeiro problema de fechamento da fase β utilizando-se um arranjo quadrático de cilindros, conforme a Figura 37.

Para validação do tensor dispersão total da fase β e, conseqüentemente, a validação da variável vetorial de fechamento \mathbf{b}_β , foram utilizados os mesmos parâmetros utilizados nos trabalhos de Eidsath *et al.* (1983) e Wood (2007), listados na Tabela 7. Da mesma forma que nos trabalhos citados, o tensor dispersão total foi avaliado para diferentes valores de número de Peclet, calculado de acordo com a equação (5.12).

Figura 37. Arranjo quadrático de cilindros, fase β (Adaptado de Porter, Valdés-Parada e Wood, 2010).

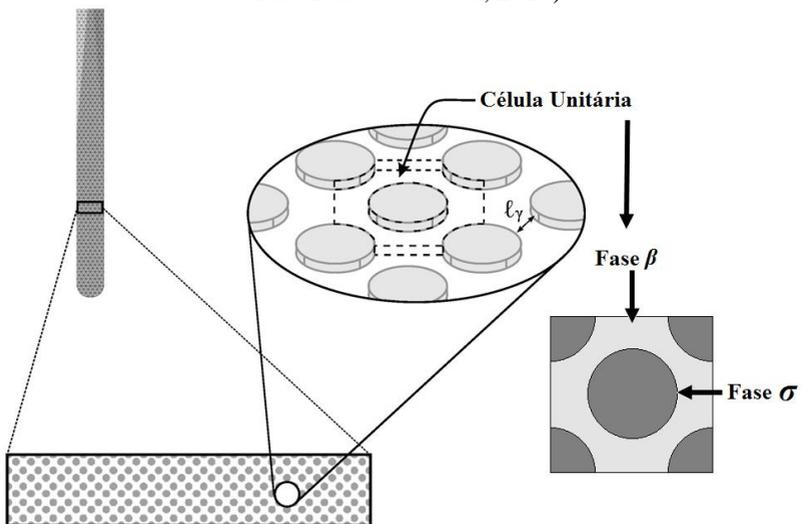


Tabela 7. Parâmetros utilizados para a validação do vetor \mathbf{b}_β .

Parâmetros	Valores
Viscosidade Cinemática (Pa.s)	1×10^{-3}
Difusividade molecular (m ² /s)	1×10^{-9}
Massa específica (kg/m ³)	1×10^3
Porosidade	0,376

$$Pe_p = Re_p Sc \quad (5.12)$$

onde Sc representa o número de Schmidt e Re_p o número de Reynolds da partícula. Segundo Eidsath *et al.* (1983), o número de Reynolds da partícula e o número de Schmidt são avaliados pelas equações (5.13) e (5.14), respectivamente:

$$Re_p = \left(\frac{2}{3}\right) \frac{\rho_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta d_p}{\mu_\beta} \left(\frac{\varepsilon_\beta}{1 - \varepsilon_\beta} \right) \quad (5.13)$$

$$Sc = \frac{\mu_\beta}{\rho_\beta D_\beta} \quad (5.14)$$

onde o d_p representa o diâmetro equivalente da partículas, dado pela equação (5.15), ρ_β a massa específica da fase β , μ_β a viscosidade cinemática da fase β , $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ a velocidade média intrínseca da fase β e D_β a difusividade molecular da fase β .

$$d_p = \frac{6}{a_v} \quad (5.15)$$

sendo a_v a densidade de área ou área específica, calculada pela razão entre a área superficial da partícula e o volume da partícula.

A Figura 38, a

Figura 39 e a

Figura 40 apresentam o campo de velocidade para alguns valores do número de Peclet, utilizados para a avaliação do campo do vetor \mathbf{b}_β .

Figura 38. Campo de velocidade $Pe = 0,13$.

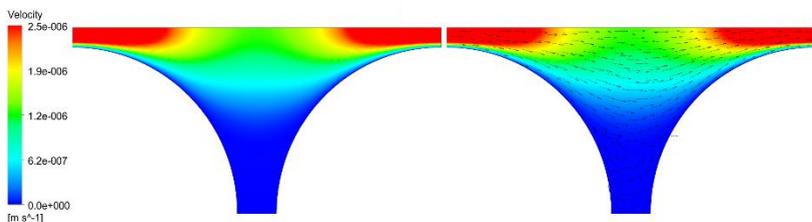


Figura 39. Campo de velocidade $Pe = 13$.

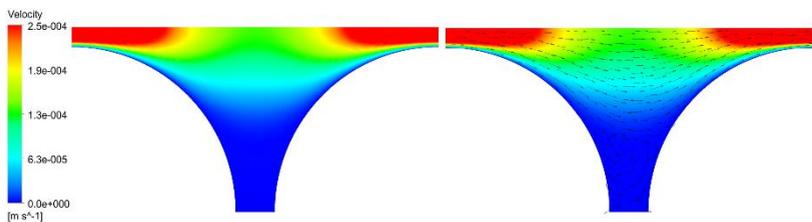
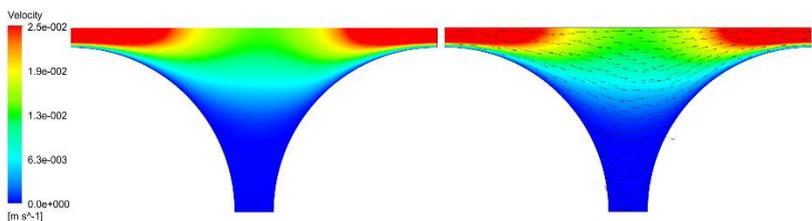


Figura 40. Campo de velocidade $Pe = 1357$.



A Figura 41 e a Figura 42 apresentam os campos de \mathbf{b}_β correspondentes aos campos de velocidade apresentados na Figura 38, na

Figura 39 e na Figura 40.

Figura 41. Campo de \mathbf{b}_β para baixos números de Peclet.

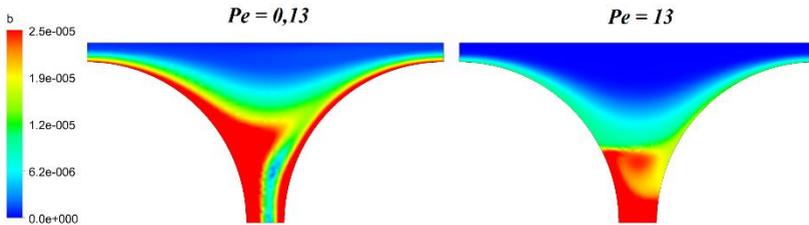
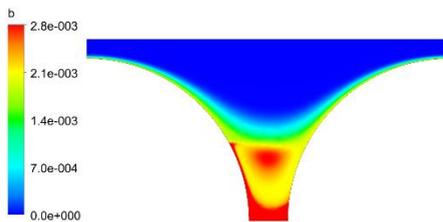


Figura 42. Campo de \mathbf{b}_β para $Pe = 1357$.

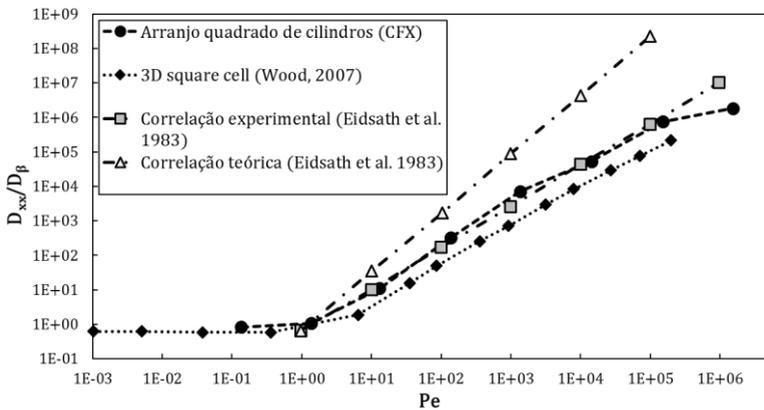


Os resultados apresentados na Figura 41 e na Figura 42 indicam claramente que o comportamento do vetor \mathbf{b}_β é fortemente dependente do campo de velocidade. A partir da Figura 38 observa-se que o resultado para Pe de 0,13 possui uma forte influência do termo difusivo, onde as condições de contorno na superfície da partícula se difundem para o interior do domínio. Para os valores de Pe igual a 13 e

1357, o campo de \mathbf{b}_β segue o comportamento do escoamento, formando um grande vórtice na base da geometria.

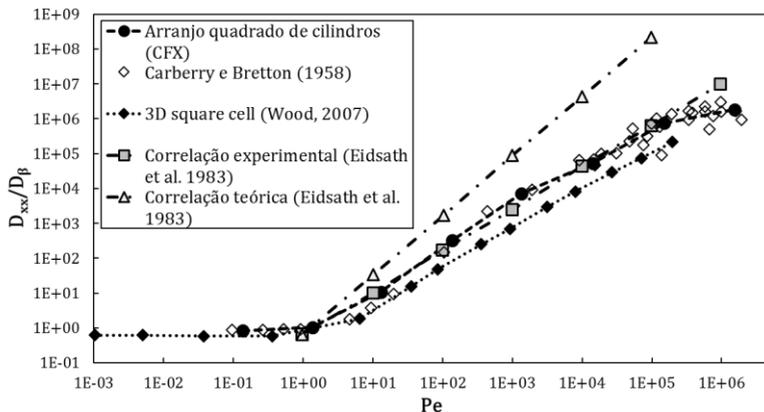
Em posse destes resultados, foi construído um gráfico comparativo entre os resultados encontrados neste estudo e os resultados dos trabalhos de Wood (2007) e Eidsath *et al.* (1983), apresentado na Figura 43.

Figura 43. Comparação entre os resultados da componente longitudinal do coeficiente de dispersão encontrados neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Eidsath *et al.* (1983) e Wood (2007).



A Figura 43 indica que os resultados encontrados pelo presente trabalho possuem uma boa concordância com os resultados apresentados na literatura, principalmente com a correlação experimental de Eidsath *et al.* (1983), onde os resultados são muito próximos até, aproximadamente, Pe igual a $1e5$. A correlação teórica de Eidsath *et al.* (1983) possui valores maiores que o presente trabalho, enquanto os resultados numéricos do trabalho de Wood (2007) possuem valores menores. Com o intuito de avaliar qual o melhor dado comparativo para este trabalho, e, também, verificar a validade deste em relação a dados experimentais, foi construído outro gráfico incluindo valores experimentais para o coeficiente de dispersão obtidos da literatura, Figura 44 a Figura 48.

Figura 44. Componente longitudinal do coeficiente de dispersão encontrado neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Eidsath *et al.* (1983), Wood (2007) e Carberry e Bretton (1958) *apud* Wood (2007).



Os resultados experimentais de Carberry e Bretton (1959) *apud* Wood (2007) foram tomados para valores maiores de número de Peclet. Comparando-se estes resultados com o presente trabalho, Figura 44, é possível observar uma boa concordância com os dados experimentais. Quando os dados experimentais de Carberry e Bretton (1959) *apud* Wood (2007) são relacionados com os resultados de Eidsath *et al.* (1983), Wood (2007) e o presente trabalho, observa-se que os resultados obtidos com o CFX e os resultados da correlação experimental de Eidsath *et al.* (1983) são os mais próximos dos dados experimentais.

O mesmo comportamento e concordância com os dados experimentais e os resultados deste trabalho são observados quando comparados com os dados experimentais de outros trabalhos (Figura 45, Figura 46, Figura 47 e Figura 48).

Figura 45. Componente longitudinal do coeficiente de dispersão encontrado neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Eidsath *et al.* (1983), Wood (2007) e Edwards e Richardson (1968) *apud* Wood (2007).

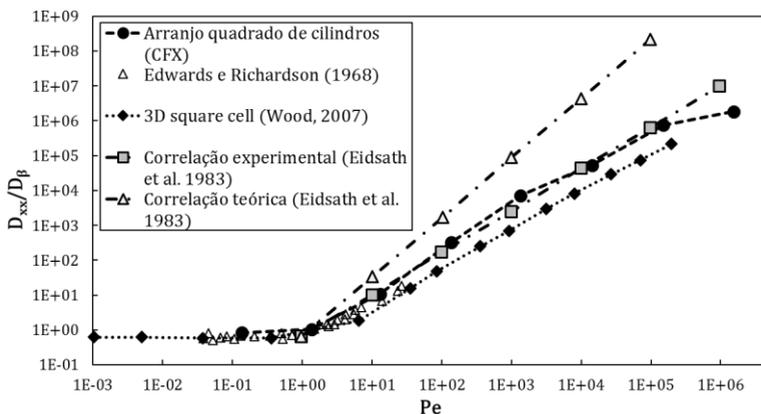


Figura 46. Componente longitudinal do coeficiente de dispersão encontrado neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Eidsath *et al.* (1983), Wood (2007) e Rifai *et al.* (1956) *apud* Wood (2007).

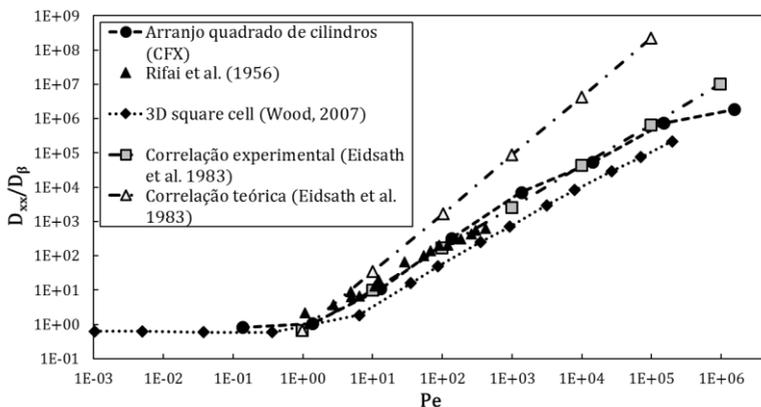


Figura 47. Componente longitudinal do coeficiente de dispersão encontrado neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Eidsath *et al.* (1983), Wood (2007) e Ebach e White (1958) *apud* Wood (2007).

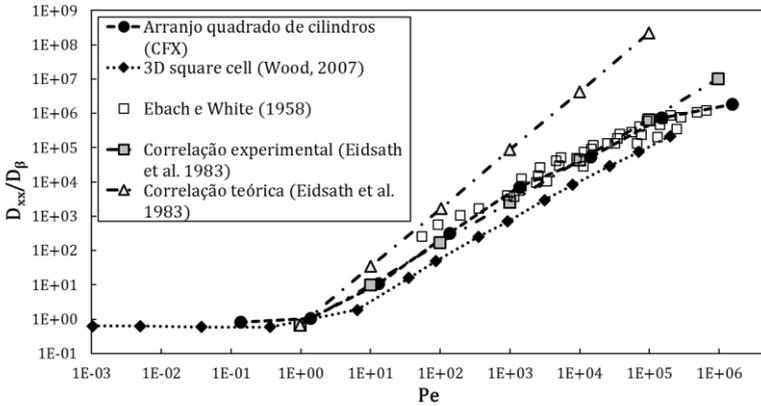
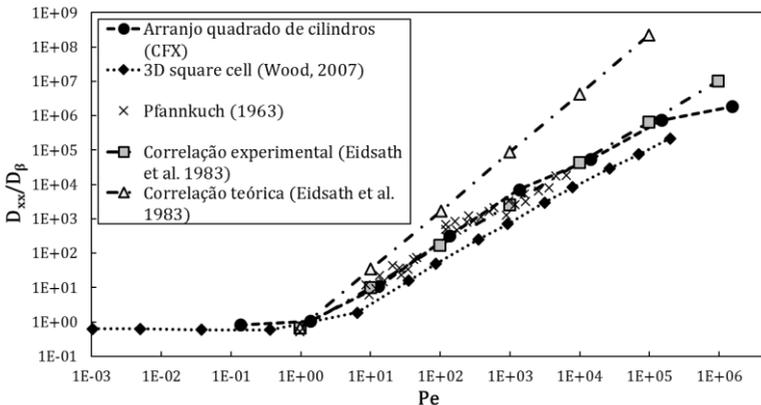
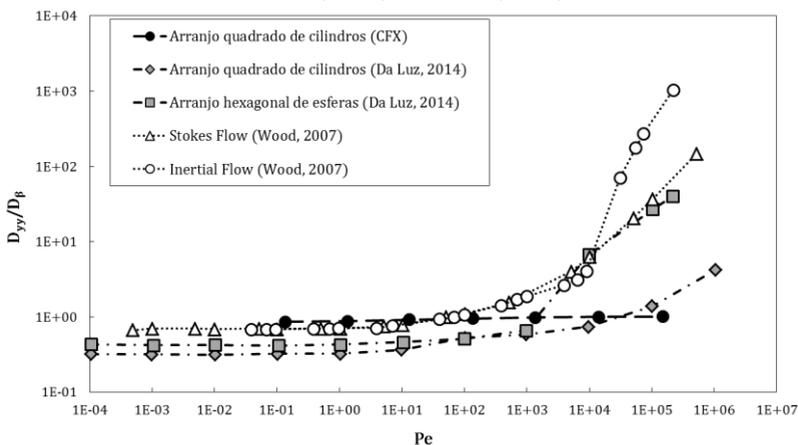


Figura 48. Componente longitudinal do coeficiente de dispersão encontrado neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Eidsath *et al.* (1983), Wood (2007) e Pfannkuch (1963) *apud* Wood (2007).



Os resultados para a componente transversal do coeficiente de dispersão total estão apresentados na Figura 49.

Figura 49. Componente transversal do coeficiente de dispersão encontrado neste trabalho e os resultados apresentados nos trabalhos de Da Luz (2014) e Wood (2007).



Os resultados apresentados na Figura 49 indicam que, até um valor de Peclet na ordem de 100, os valores para a componente transversal do coeficiente de dispersão estão de acordo com os resultados de Wood (2007). A partir deste valor até cerca de $1e5$ os valores encontrados neste trabalho estão em concordância com os resultados de Da Luz (2014).

Não foi encontrada na literatura muita concordância entre os resultados obtidos em diversos trabalhos para valores de Peclet mais altos. Isto indica que o comportamento da componente transversal do coeficiente de dispersão total é fortemente dependente dos cálculos do vetor \mathbf{b}_{β} e, conseqüentemente, do campo de velocidade. Desta forma, é possível concluir que as diferenças discrepantes entre os resultados da componente transversal do coeficiente de dispersão encontradas na literatura para valores de Peclet mais altos podem ser atribuídas à precisão no cálculo do campo de velocidade, onde para Reynolds mais alto é exigida uma malha mais refinada e, possivelmente, o uso de um modelo de turbulência.

Na simulação final para avaliação do reator de biodegradação em leito fixo será considerada a magnitude do coeficiente de dispersão total, a qual pode ser calculada a partir a equação (5.16). Esta equação indica que as componentes deste tensor com valores muito baixos possuem uma influência muito pequena no resultado final de sua

magnitude. Desta forma, é esperado que a influência da componente transversal do coeficiente de dispersão seja muito pequena, pois para valores de Peclet maiores que 1 seus valores se tornam algumas ordens de magnitude menores que os valores esperados para a componente longitudinal:

$$D_{\beta}^* = \left[0,5 \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n D_{ij}^* \right) \right]^{1/2} \quad (5.16)$$

5.2.3 Avaliação do Segundo Problema de Fechamento para a Fase β

O segundo problema de fechamento da fase β , descrito pelas equações (3.246) a (3.250) pode ser rearranjado e escrito pelas equações (5.17) a (5.19):

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla s_{\beta} = \mathbf{D}_{\beta} \nabla^2 s_{\beta} - \frac{1}{\varepsilon_{\beta} V_{\omega}} \int_{A_{\sigma\beta}} h \, dA \quad (5.17)$$

$$\text{C.C.2:} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\beta} \nabla s_{\beta} = h \quad , \text{ em } A_{\sigma\beta} \quad (5.18)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad s_{\beta}(\mathbf{r} + l_i) = s_{\beta}(\mathbf{r}) \quad , \text{ em } i = 1, 2, 3 \dots \quad (5.19)$$

A equação (5.17) indica que, assim como o primeiro problema de fechamento, o campo da variável escalar s_{β} depende do campo de velocidade, sendo descrito através de uma equação diferencial com características de uma equação de transporte, onde se tem um termo advectivo, um termo difusivo e um termo fonte.

A obtenção do campo da variável s_{β} auxiliará nos cálculos do coeficiente $a_v|_{\beta\sigma} h$ que definirá a transferência de massa entre as fases β e σ (equação (5.20)):

$$a_v|_{\beta\sigma} h = \frac{1}{V_{\omega}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\beta} \nabla s_{\beta} \, dA \quad (5.20)$$

Não foram encontrados na literatura dados para validar o campo da variável s_β ; por este motivo, aqui serão apenas apresentados os resultados obtidos neste trabalho.

Como já mencionado, a equação diferencial que descreve o campo da variável escalar s_β possui um tempo advectivo. Desta forma, antes de avaliar a variável, é necessário avaliar o campo de velocidade. Para tanto, foram avaliadas diversas condições de velocidade, sendo algumas delas apresentadas na Figura 50, na Figura 51 e na Figura 52.

Figura 50. Campo de velocidade para $Re = 5,8 \times 10^{-4}$.

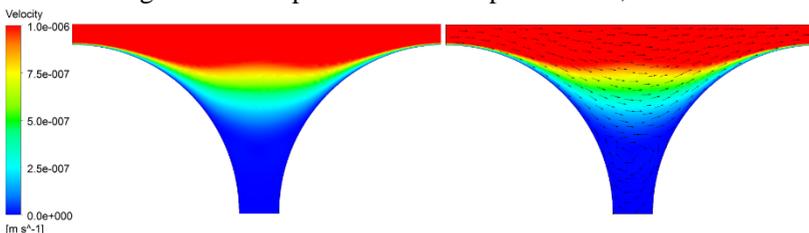


Figura 51. Campo de velocidade para $Re = 0,058$.

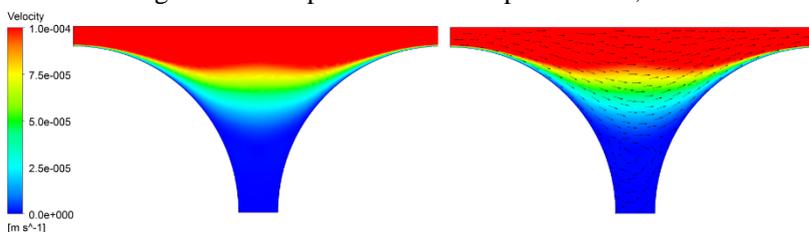
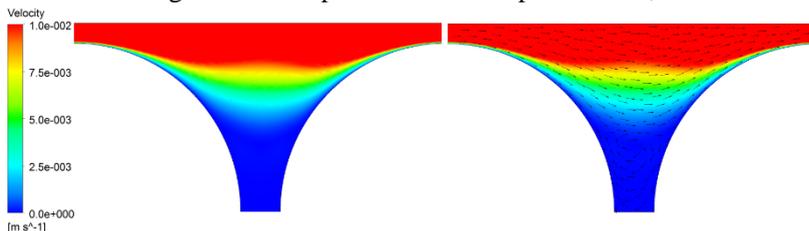


Figura 52. Campo de velocidade para $Re = 5,8$.



Os campos de velocidade apresentados na Figura 50, na Figura 51 e na Figura 51 e na Figura 52

Figura 52 mostram a formação de vórtice. A partir de um valor de Reynolds mais alto que os apresentados aqui, é possível

identificar estruturas características de escoamento turbulento e, como já comentado na seção 5.2.2, para números de Reynolds mais altos, é necessário avaliar o campo de velocidade com malhas extremamente refinadas ou utilizar um modelo de turbulência que auxilie nestes cálculos. Como os dados experimentais disponíveis para a validação deste trabalho utilizam velocidades de entrada com valores baixos, correspondentes a valores de Reynolds abaixo de 0,1, não será avaliado neste trabalho o uso de modelos de turbulência.

Em posse do campo de velocidade, foi possível realizar os cálculos para obtenção do campo da variável s_β . A Figura 53 e a Figura 54 apresentam o campo de s_β para cada um dos valores de número de Reynolds apresentados na Figura 50, na Figura 51 e na Figura 52.

Figura 53. Campo do escalar s_β para Reynolds de $5,8e-4$.

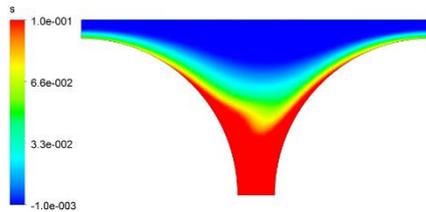
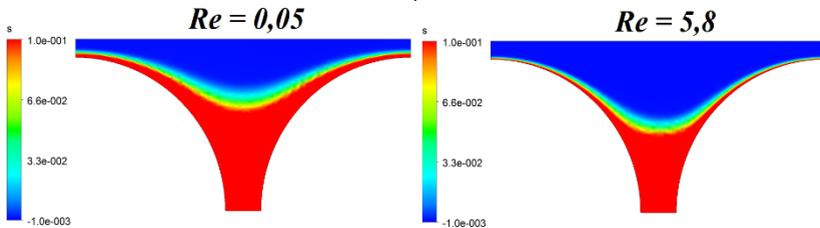


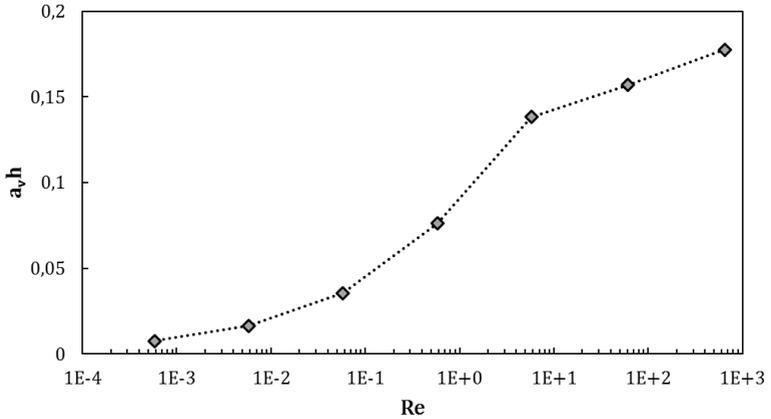
Figura 54. Campo do escalar s_β para Reynolds de 0,05 e 5,8.



A Figura 53 e a Figura 54 indicam que, para valores baixos de número de Reynolds, o campo da variável s_β apresenta características mais difusivas, enquanto para velocidades maiores, começa a haver uma maior influência dos efeitos advectivos devido ao aumento do campo de velocidade, como observado na seção 5.2.2.

A partir do campo da variável s_β foi possível calcular o coeficiente convectivo ($a_v|_{\beta\sigma}h$) para diferentes valores de número de Reynolds (Figura 55).

Figura 55. Valores de $a_v|_{\beta\sigma}h$ em função do número de Reynolds.



A Figura 55 mostra que o aumento do coeficiente $a_v|_{\beta\sigma}h$ em função de Reynolds possui um ponto de inflexão em, aproximadamente, Re igual a 10. Este comportamento pode ser explicado pelo termo difusivo da equação (5.17), pois a variável de fechamento não depende apenas da velocidade; conseqüentemente, o coeficiente $a_v|_{\beta\sigma}h$ também possuirá o mesmo comportamento. Em outras palavras, o perfil do coeficiente $a_v|_{\beta\sigma}h$ em função do Reynolds terá o formato de uma função logarítmica, possuindo um valor máximo que poderá ser alcançado.

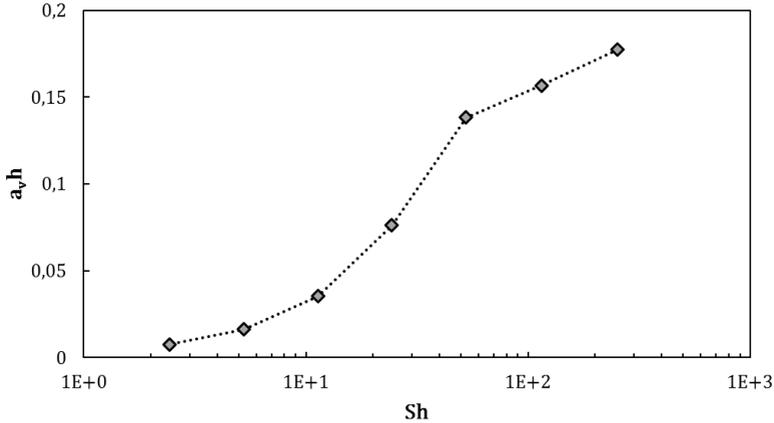
Desta forma, visando avaliar o comportamento da influência da parcela convectiva e difusiva no processo de transferência de massa entre a fase fluida (β) e o biofilme (σ), foi construído um gráfico de $a_v|_{\beta\sigma}h$ em função do número de Sherwood, (Figura 56), o qual avalia a relação entre a parcela convectiva e a parcela difusiva de um processo de transferência de massa, (equação (5.21)).

$$Sh = \frac{hd_p}{D_\beta} \quad (5.21)$$

sendo h o coeficiente convectivo de transferência de massa, o qual foi obtido com auxílio da correlação de Wilson e Geankoplis (1966) *apud* Mello (2012) (equação (5.22)):

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_\beta} Re_p^{1/3} Sc^{1/3} \quad (5.22)$$

Figura 56. Valores de $a_v|_{\beta\sigma}h$ em função do número de Sherwood.



A Figura 56 indica que o comportamento de $a_v|_{\beta\sigma}h$ em função de Sherwood também é logarítmico, ou seja, a partir de um determinado ponto, onde a convecção é muito maior que a difusão, os valores de $a_v|_{\beta\sigma}h$ não mudarão, pois, este termo contabiliza a troca de massa entre as fases que estará sendo limitada pela difusão. Desta forma, mesmo o escoamento possuindo altas velocidades e, por conseguinte, altos valores de coeficiente convectivo de transferência de massa, a troca de massa entre as fases será limitada pela difusão para dentro da fase.

A literatura apresenta algumas correlações empíricas que avaliam o número de Sherwood entre as fases porosa e fluida. A equação (5.22) apresenta a correlação de Wilson e Geankoplis (1966) *apud* Mello (2012) válida para número de Reynolds entre 0,0015 a 55 e porosidade entre 0,35 e 0,75.

Kataoka *et al.* (1978) *apud* Mello (2012) obtiveram a correlação descrita na equação (5.23) para escoamento de líquidos em leitos empacotados para $Re < 40$.

$$Sh_p = 1,85 \left(\frac{1 - \varepsilon_\beta}{\varepsilon_\beta} \right)^{1/3} Re_p^{1/3} Sc^{1/3} \quad (5.23)$$

Bird *et al.* (2004) propuseram a correlação descrita na equação (5.24) para um escoamento em torno de esferas.

$$Sh_p = 0,991 (Re_p Sc)^{1/3} \quad (5.24)$$

Wakao e Funazkri (1979) *apud* Mello (2012) desenvolveram uma correlação válida para Reynolds entre 3 e 10^4 para um escoamento em leito fixo (equação (5.25)):

$$Sh_p = 2,0 + 1,1 Re_p^{0,6} Sc^{1/3} \quad (5.25)$$

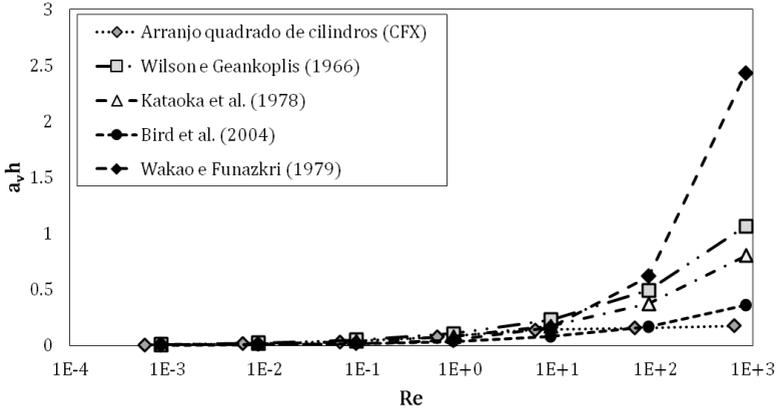
Sabendo que o número de Sherwood é definido pela equação (5.21), é possível obter o coeficiente convectivo de transferência de massa (h). De acordo com Cremasco (2002), a área superficial entre as fases porosa e fluida pode ser calculada pela equação (5.26):

$$a_v|_{\beta\sigma} = \frac{6(1 - \varepsilon_\beta)}{d_p} \quad (5.26)$$

Desta forma, em posse das correlações empíricas descritas nas equações (5.22), (5.23), (5.24) e (5.25), da definição do número de Sherwood, equação (5.21), e da equação (5.26), foi possível comparar os resultados de $(a_v|_{\beta\sigma} h)$ obtidos numericamente pelo presente trabalho e os resultados obtidos considerando as correlações empíricas descritas pelas equações (5.22), (5.23), (5.24) e (5.25).

A Figura 57 apresenta os resultados obtidos nesse trabalho e os resultados obtidos com as correlações empíricas supracitadas.

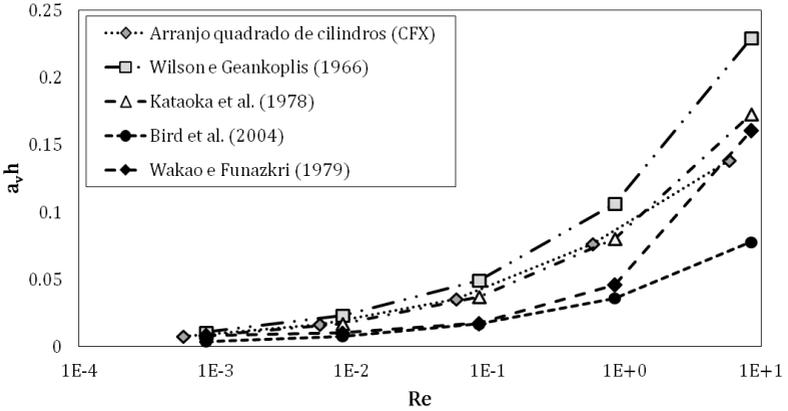
Figura 57. Resultados para o coeficiente convectivo: resultado numérico (CFX), resultados obtidos com correlações empíricas (Wilson e Geankoplis, 1966 *apud* Mello, 2012; Kataoka *et al.*, 1978 *apud* Mello, 2012; Bird *et al.*, 2004; Wakao e Funazkri, 1979 *apud* Mello, 2012).



Observa-se na Figura 57 que para valores de Reynolds acima de 10 há uma grande discrepância entre os valores obtidos para $(a_v | \beta \sigma h)$, isto ocorre porque boa parte das correlações avaliadas foram desenvolvidas para baixo número de Reynolds. Portanto, com o intuito de verificar a proximidade dos resultados obtidos no presente trabalho com os resultados obtidos com as correlações empíricas, o mesmo gráfico foi construído para Reynolds entre 0,001 e 10 (Figura 58).

Os resultados apresentados na Figura 58 indicam que para valores de número de Reynolds inferiores a 10, os valores de coeficiente convectivo obtidos numericamente por este trabalho e pelas correlações experimentais possuem o mesmo comportamento, sendo que os resultados numéricos possuem uma maior proximidade com os resultados obtidos com o uso da correlação de Kataoka *et al.* (1978) *apud* Mello (2012).

Figura 58. Resultados para o coeficiente convectivo para valores de Re entre 0,001 e 10.



5.3 SOLUÇÃO PARA O FECHAMENTO DA MACROESCALA: FASE σ

O problema de fechamento para a fase σ é composto por duas variáveis: uma variável escalar (s_σ) e uma variável vetorial (\mathbf{b}_σ), como descrito na Seção 3.2.8 pelas equações (3.251) a (3.259). Estas variáveis serão utilizadas para avaliar alguns termos da fase σ , \mathbf{D}_σ^* , u_σ , d_σ e $a_v|_\beta h$. O termo \mathbf{D}_σ^* representa a difusividade efetiva da fase σ , a qual é avaliada pela equação (5.27). A difusividade efetiva é essencial para esta fase, uma vez que contabiliza o transporte de massa por difusão no interior do biofilme.

$$\mathbf{D}_\sigma^* = \mathbf{D}_\sigma + \left(\frac{\mathbf{D}_\sigma}{V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{b}_\sigma dA \right) \quad (5.27)$$

Conforme descrito nas Seções 3.2.7 e 3.2.8, os termos u_σ e d_σ estão relacionados com o transporte de massa devido ao gradiente de concentração, indicando que a convecção pode ser alterada pelos gradientes encontrados no domínio. Da mesma forma que no trabalho de Mello (2012), a contribuição destes termos será negligenciada. Por fim, o termo $a_v|_\beta h$ contabiliza o transporte de massa entre as fases σ e β , podendo ser calculado a partir do campo de s_σ , conforme equação

(3.273), ou conforme equação (5.20), a partir de s_β . No presente trabalho, este termo será contabilizado a partir de s_β .

Desta forma, se faz necessária apenas a resolução da variável \mathbf{b}_σ para o cálculo da difusividade efetiva no biofilme, a qual será utilizada na equação suavizada da fase σ . As equações (3.251) a (3.254) descrevem o comportamento da variável \mathbf{b}_σ , as quais podem ser reescritas pelas equações (5.28) e (5.29).

$$\mathbf{D}_\sigma \nabla^2 \mathbf{b}_\sigma = -\frac{1}{\varepsilon_\sigma V_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} dA \quad (5.28)$$

C.C.2: $\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_\sigma \nabla \mathbf{b}_\sigma = -\mathbf{n}_{\sigma\beta}$, em $A_{\sigma\beta}$ (5.29)

Devido à falta de dados experimentais na literatura que descrevam o comportamento da difusividade efetiva no biofilme, aqui serão apresentados apenas os resultados obtidos neste trabalho.

A Figura 59 apresenta as componentes do vetor \mathbf{b}_σ , enquanto a Figura 60 apresenta o campo de \mathbf{b}_σ .

Figura 59. Campo para as componentes do vetor \mathbf{b}_σ .

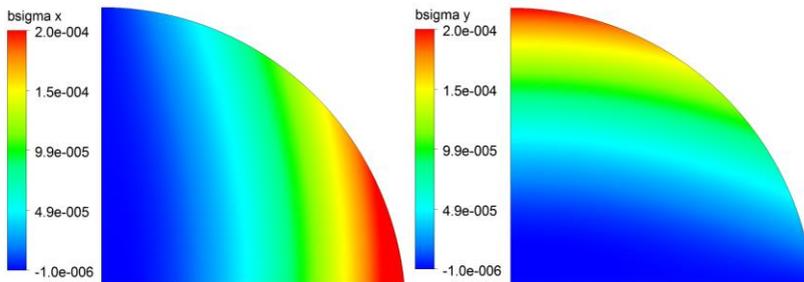
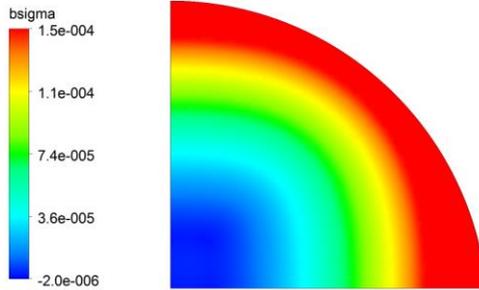
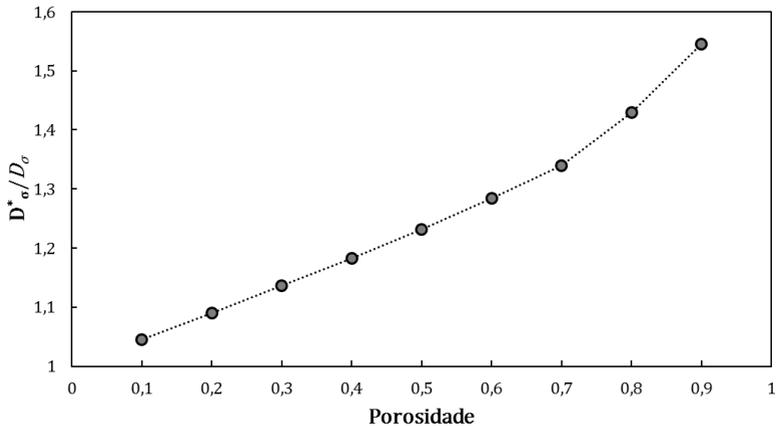


Figura 60. Campo do vetor \mathbf{b}_σ .



A partir da Figura 59 e da Figura 60, é possível observar o comportamento difusivo da variável de fechamento \mathbf{b}_σ . Com o intuito de avaliar o comportamento da difusividade efetiva do biofilme em relação à variação da porosidade do meio, foi construído um gráfico da difusividade adimensional em função da porosidade (Figura 61). Para a avaliação do campo de \mathbf{b}_σ que deu origem aos dados de difusividade efetiva adimensional da Figura 61, foi utilizado um valor de $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para a difusividade efetiva da microescala.

Figura 61. Variação da difusividade efetiva do biofilme com a porosidade.



O perfil de da difusividade efetiva da fase σ em função da porosidade do leito (ϵ_β) possui o mesmo comportamento obtido para a

difusividade efetiva da microescala (Figura 28). Este resultado era esperado, pois, assim como na microescala, o transporte de \mathbf{b}_σ é puramente difusivo.

Devido à falta de informações sobre difusividade efetiva obtida numericamente na literatura, optou-se por comparar os resultados obtidos neste trabalho com resultados obtidos por correlações empíricas. Desta forma, foi utilizada a correlação de Whitaker (1988) *apud* Mello (2012) (equação (5.30)):

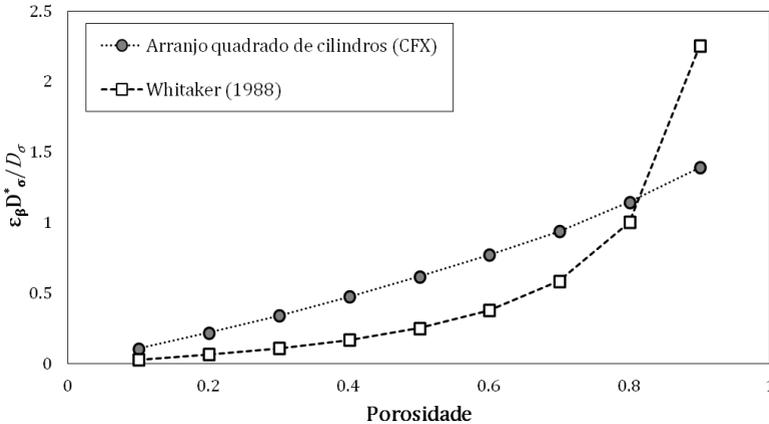
$$D_{eff,\beta\sigma} = \frac{D_\beta}{\varepsilon_\beta} [0,25((1 - S) + S)] \tag{5.30}$$

onde S é calculado de acordo com a equação (5.31):

$$S = \frac{\varepsilon_\gamma D_{eff,\gamma}}{D_\beta} \tag{5.31}$$

Foi construído um gráfico comparativo entre os resultados numéricos obtidos neste trabalho e os resultados obtidos pela correlação empírica descrita na equação (5.30) (Figura 62):

Figura 62. Resultados para a difusividade efetiva da fase σ obtidos numericamente e através da correlação descrita na equação (5.30).



A Figura 62 indica que os resultados de difusividade efetiva para a fase σ obtidos numericamente possuem o mesmo comportamento dos obtidos pela correlação de Whitaker (1988) *apud* Mello (2012).

5.4 RESULTADOS NUMÉRICOS PARA O REATOR DE BIODEGRADAÇÃO EM LEITO FIXO

Aqui serão apresentados os resultados obtidos para a simulação de um reator de biodegradação em leito fixo com corrente ascendente do fluido. Para tanto, foram consideradas as equações suavizadas da macroescala, equações (3.264) e (3.275). Considerando que a maior parte do consumo dos poluentes ocorre no interior do biofilme, o termo de reação presente na fase β , último termo do lado direito da equação (3.264) é desconsiderado neste trabalho. Desta forma, as equações que descrevem a fase β e a fase σ podem ser reescritas de acordo com as equações (5.32) e (5.33):

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot [\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] = \\ & = \nabla \cdot [\mathbf{D}_\beta^* \varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] - a_v |_{\beta\sigma} h (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) \end{aligned} \quad (5.32)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot [\mathbf{D}_\sigma^* \varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma] \\ & + a_v |_{\beta\sigma} h (\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma) - \\ & - R_{mA} a_V |_{\gamma k} \varepsilon_\sigma \left[\frac{\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{K_A + \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma} \right] \end{aligned} \quad (5.33)$$

As equações (5.32) e (5.33) são equações de transporte para a concentração da espécie A considerando a reação no biofilme. Observa-se que o último termo do lado direito da equação (5.32) e o segundo termo do lado direito da equação (5.33) são idênticos. Este termo descreve como ocorre a troca de massa entre as fases β e σ . Outra característica destas duas equações é a presença, na equação (5.32) e ausência na equação (5.33), de um termo convectivo. Isto ocorre porque na fase σ o processo de transferência de massa ocorre, principalmente, por difusão, como já fora explicado no Capítulo 3; no entanto, para a fase β , a parcela convectiva de transferência de massa é tão importante quanto a parcela difusiva.

Neste trabalho, a velocidade presente no termo convectivo da equação (5.32) será considerada constante e igual à velocidade média intersticial. Para a resolução desta etapa do problema foi utilizado o *software* CFX v.15.0.7.

5.4.1 Teste de Independência de Malha

No presente estudo foi considerada uma geometria bidimensional e axissimétrica de um reator de biodegradação em leito fixo, com as dimensões do reator utilizado no trabalho experimental de Mello (2012).

Com o intuito de garantir a independência dos resultados com a malha foram avaliados quatro tamanhos de malha, conforme Tabela 8, para avaliar um reator de biodegradação em leito fixo utilizando o modelo de duas equações descrito neste trabalho (equações (5.32) e (5.33)).

Tabela 8. Malhas utilizadas para o teste de independência de malha para a simulação de uma coluna de biodegradação.

Malha	#1	#2	#3	#4
# Nós	12801	50601	113400	201200

Para os testes de independência de malha, foram utilizados os parâmetros cinéticos de Mello (2012) com uma concentração inicial de 40 mg/L, listados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros utilizados no teste de independência de malha do reator de biodegradação em leito fixo.

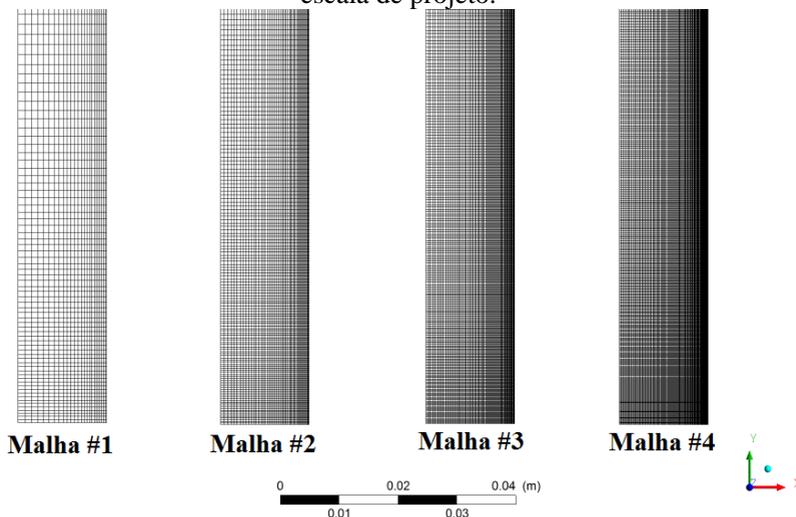
Parâmetros	Valor
$C_{0,benzeno}$ (mg/L)	40
$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ (m/s)	9,62
d_p (mm)	0,85
ε_β	0,28
\mathbf{D}_β^* (m ² /s)	1,244e-7
\mathbf{D}_σ^* (m ² /s)	2,26e-10
h (m/s)	5,14e-6
$K_{Benzeno}$ (mg/L)	29,73
$R_{m,benzeno} a_{v \gamma k}$ (mg/Ls)	$8,5e-3^3$

Na Tabela 9, $C_{0,benzeno}$ representa a concentração de benzeno na entrada do reator, $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ a velocidade média intersticial do leito, \mathbf{D}_β^* o coeficiente de dispersão da fase β , \mathbf{D}_σ^* a difusividade efetiva da fase σ , h o coeficiente convectivo de transferência de massa, utilizado para descrever a troca de massa entre as fases, $K_{Benzeno}$ a constante de meia saturação do benzeno e $R_{m,benzeno} a_{v|\gamma k}$ a velocidade máxima de reação multiplicada pela área específica da fase γ e k . A área específica entre as fases β e γ utilizada para avaliar o transporte de massa entre as fases ($a_{v|\beta\sigma}$) é calculada pela equação (5.34):

$$a_{v|\beta\sigma} = \frac{6(1 - \varepsilon_\beta)}{d_p} \quad (5.34)$$

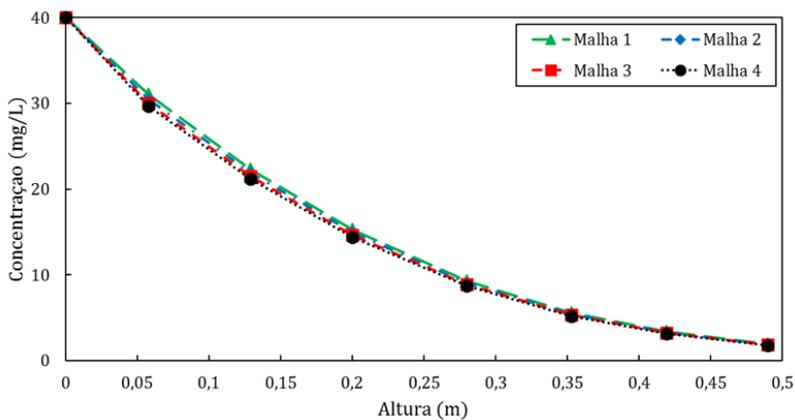
A Figura 63 apresenta as malhas utilizadas.

Figura 63. Malhas utilizadas no teste de independência de malha para a escala de projeto.



A Figura 64 apresenta um gráfico de concentração *versus* altura do leito para as quatro malhas estudadas. Os resultados apresentados nesta figura indicam uma boa aproximação entre os resultados obtidos com as malhas 3 e 4.

Figura 64. Perfil de concentração ao longo do reator para as quatro malhas avaliadas.



Com o intuito de avaliar a malha com melhor custo/benefício, foi realizado um cálculo do desvio percentual obtido entre as malhas avaliadas, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Desvio % entre as malhas avaliadas para a escala de projeto.

Malha	Malha 1 – 2	Malha 2 – 3	Malha 3 – 4
Desvio %	2,3%	2,0%	1,5%

Frente aos resultados apresentados na Tabela 10, optou-se por utilizar a malha #3 nas simulações do reator de biodegradação.

5.4.2 Validação do modelo de duas equações

Com o intuito de validar a implementação destas equações com os dados experimentais, foi utilizado o trabalho de Mello (2012) e Mayer (2016) como referência.

No trabalho de Mello (2012) foi desenvolvido um estudo experimental onde foram obtidos os parâmetros cinéticos de biodegradação mono, bi e tricomponente do benzeno, tolueno, xileno e suas combinações utilizando uma coluna de 0,5 m de altura e 0,03 m de diâmetro. Já no trabalho de Mayer (2016), foi realizado um estudo em CFD considerando um modelo de uma equação. Porém os problemas de fechamento não foram resolvidos, sendo os termos faltantes calculados a partir de correlações empíricas. Mayer (2016) deduziu seus próprios parâmetros cinéticos e comparou seus resultados com os resultados de Mello (2012).

A primeira avaliação feita neste trabalho foi comparando os resultados experimentais de Mello (2012), considerando os parâmetros cinéticos e de transporte de Mello (2012) e Mayer (2016) para o benzeno, com uma concentração inicial de 40 mg/L. A Tabela 11 traz um resumo dos parâmetros utilizados nesta primeira etapa e a Figura 65 mostra os resultados experimentais de Mello (2012) e os resultados obtidos com o CFX utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 11.

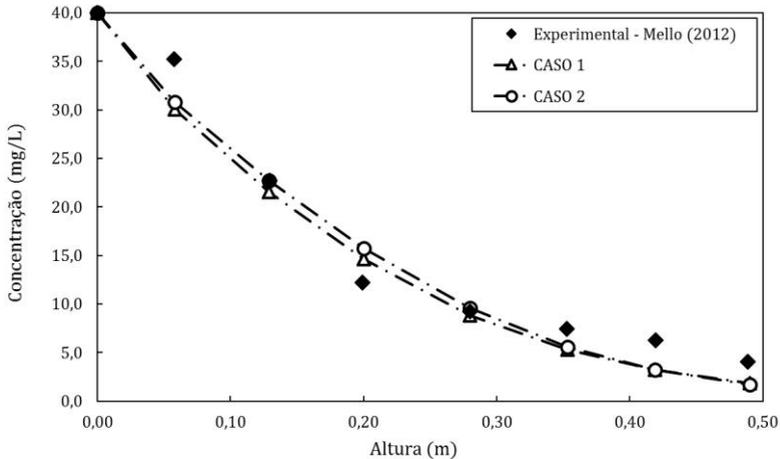
Para todos os casos avaliados, a velocidade foi fixada com o valor da velocidade média intrínseca em que ocorreram os experimentos, sendo resolvido o campo de concentrações.

Tabela 11. Parâmetros utilizados para a validação das equações suavizadas.

Parâmetros	Caso 1	Caso 2
$C_{0,benzeno}$ (mg/L)	40 *	40 *
$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ (m/s)	9,62 *	9,62 *
d_p (mm)		0,85 *
ε_β		0,28 *
D_β^* (m ² /s)		1,244e-7 *
D_σ^* (m ² /s)		2,26e-10 *
h (m/s)	5,14e-6 *	4,47e-6 **
$K_{Benzeno}$ (mg/L)	29,73 ***	18,66 **
$R_{m,benzeno} a_V _{\gamma k}$ (mg/Ls)	8,5e-3 *	6,35e-3 **

Legenda: * Mello (2012); ** Mayer (2016); *** Mello (2007).

Figura 65. Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e experimentais de Mello (2012) com concentração inicial de 40 mg/L e parâmetros apresentados na Tabela 11.

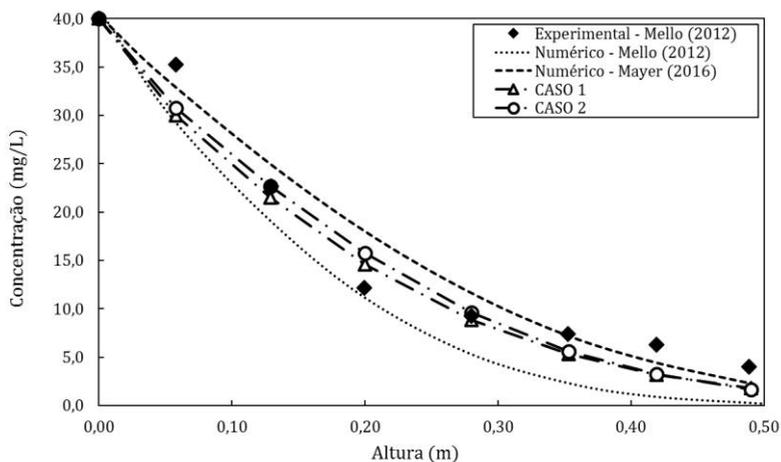


Na Figura 65, os valores obtidos dos resultados em CFD foram tirados como uma média no plano transversal ao escoamento nas seguintes posições em relação à entrada do reator: 0,0 m; 0,058 m; 0,129 m; 0,200 m; 0,280 m; 0,353 m; 0,418 m e 0,490 m. Estas posições são as mesmas avaliadas nos trabalhos de Mello (2012) e Mayer (2016).

A Figura 65 mostra uma boa concordância entre os dados experimentais e os resultados obtidos neste trabalho utilizando um modelo de duas equações. As diferenças encontradas podem ser decorrentes tanto dos parâmetros cinéticos, pois estes foram avaliados em batelada e extrapolados para um reator em leito fixo, quanto de erros de medição experimental, uma vez que alguns pontos parecem estar fora do esperado.

Em posse destes resultados, foi construído um novo gráfico comparativo entre os casos 1 e 2 e os resultados numéricos de Mello (2012) e Mayer (2016) (Figura 66).

Figura 66. Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados numéricos de Mello (2012) e Mayer (2016) com concentração inicial de 40 mg/L e parâmetros apresentados na Tabela 11.



Comparando-se os resultados numéricos obtidos neste trabalho, e os resultados numéricos de Mello (2012) e Mayer (2016), observa-se que o presente trabalho possui uma maior concordância com os dados experimentais. Estas diferenças entre este trabalho e o de Mayer (2016) podem ser atribuídas às diferentes abordagens, sendo que neste trabalho foi utilizado um modelo de duas equações, enquanto que no de Mayer (2016) foi utilizado um modelo de uma única equação. Com relação aos resultados do Caso 1 e os resultados numéricos de Mello (2012), as diferenças podem ser decorrentes da diferença da constante de meia saturação. No presente trabalho, optou-se por utilizar o valor de Mello (2007).

Com o intuito de avaliar outras condições para verificar a robustez da metodologia proposta nesta tese, foram estudados dois casos utilizando os parâmetros cinéticos de Mello (2012): o primeiro considerando os parâmetros de transporte de Mello (2012) e o segundo utilizando os parâmetros obtidos nos problemas de fechamento desenvolvidos nesta tese. Os resultados estão apresentados na Figura 67, a qual contém um gráfico de concentração *versus* posição. Os parâmetros utilizados nestes casos estão apresentados na Tabela 12.

Figura 67. Comparação entre os resultados numéricos deste trabalho e os resultados experimentais de Mello (2012) com concentração inicial de 92 mg/L e parâmetros apresentados na Tabela 12.

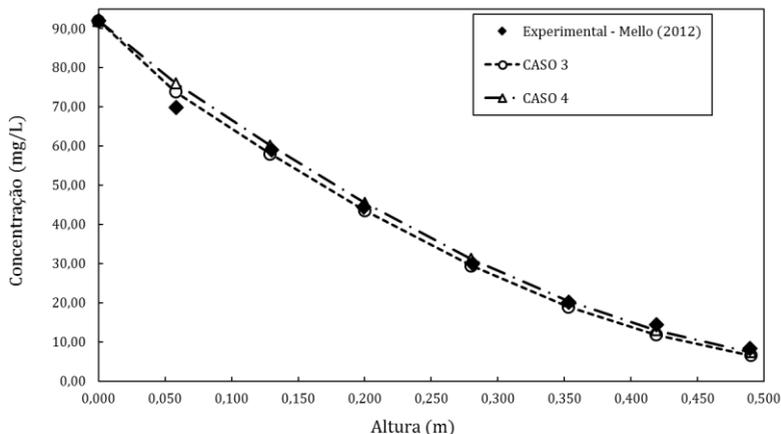


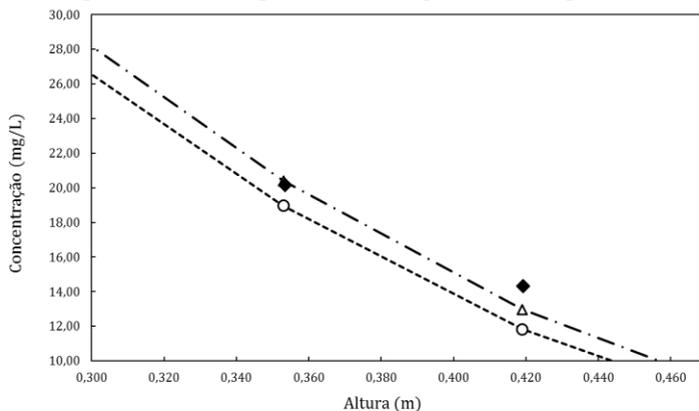
Tabela 12. Parâmetros cinéticos utilizados nos casos 3 e 4.

Parâmetros	Caso 3	Caso 4
$C_{0,benzeno}$ (mg/L)		92 *
$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ (m/s)		9,62 *
d_p (mm)		0,85 *
ε_β		0,28 *
D_β^* (m ² /s)	1,244e-7 *	9,36e-10 **
D_σ^* (m ² /s)	2,26e-10 *	1,47e-10 **
h (m/s)	5,14e-6 *	-
$a_v _{\beta\sigma}h$ (s ⁻¹)	-	0,00356 **
$K_{Benzeno}$ (mg/L)		29,73 ***
$R_{m,benzeno}a_v _{\gamma k}$ (mg/Ls)		8,5e-3 *

Legenda: * Mello (2012); ** Problema de Fechamento; *** Mello (2007).

A Figura 67 indica que os resultados obtidos utilizando os parâmetros de transporte obtidos através dos problemas de fechamento, Caso 4, apresentam uma maior concordância com os dados experimentais. Aproximando alguns pontos do gráfico da Figura 67, apresentado na Figura 68, é possível observar que os resultados do Caso 4 ficam mais próximos dos dados experimentais.

Figura 68. Vista aproximada do gráfico da Figura 67.



O comportamento observado na Figura 68 se deve à maior precisão no cálculo dos parâmetros de transporte, principalmente do $a_v|_{\beta\sigma}h$ e do coeficiente de dispersão total da fase β . Como mencionado nos trabalhos de Mello (2012) e Da Luz (2014), estes coeficientes possuem grande influência no resultado final, uma vez que descrevem a dispersão das espécies químicas na coluna e a troca de massa entre as fases. Se a dispersão for precária, parte dos reagentes pode não entrar em contato com o biofilme e, por consequência, não irão reagir. Por outro lado, se a troca entre as fases for precária, os reagentes penetrarão em menor quantidade no biofilme, prejudicando a degradação, mesmo que a dispersão seja satisfatória.

Outros testes foram feitos considerando a degradação monocomponente de benzeno, tolueno e xileno, com uma concentração inicial de 50 mg/L e duas vazões de entrada, 1 mL/min e 3 mL/min. Como parâmetros cinéticos foram utilizados os dados de Mayer (2016). Os parâmetros utilizados nos seis testes estão listados na Tabela 13, na Tabela 14 e na Tabela 15. Os resultados referentes a estes parâmetros estão apresentados na Figura 69, na Figura 70 e na Figura 71.

Tabela 13. Parâmetros para biodegradação do benzeno com concentração inicial de 50 mg/L.

Parâmetros	Caso 5	Caso 6
$C_{0,benzeno}$ (mg/L)		50 *
Vazão (mL/min)	1 *	3 *
d_p (mm)		0,85 *
ε_β		0,28 *
D_β^* (m ² /s)	7,47e-10 **	4,18e-9 **
D_σ^* (m ² /s)	1,47e-10 **	1,47e-10 **
$a_v _{\beta\sigma}h$ (s ⁻¹)	0,000341 **	0,00356 **
$K_{Benzeno}$ (mg/L)	20,0 ***	20,0 ***
$R_{m,benzeno}a_v _{\gamma k}$ (mg/Ls)	15,7e-3 ***	27,3e-3 ***

Legenda: * Mello (2012); ** Problema de Fechamento; *** Mayer (2016).

Tabela 14. Parâmetros para biodegradação do tolueno com concentração inicial de 50 mg/L.

Parâmetros	Caso 7	Caso 8
$C_{0,benzeno}$ (mg/L)		50 *
Vazão (mL/min)	1 *	3 *
d_p (mm)		0,85 *
ε_β		0,28 *
D_β^* (m ² /s)	8,09e-10 **	4,44e-9 **
D_σ^* (m ² /s)	1,32e-10 **	1,32e-10 **
$\alpha_v _{\beta\sigma} h$ (s ⁻¹)	0,000318**	0,00462 **
$K_{Benzeno}$ (mg/L)	20,0 ***	20,0 ***
$R_{m,benzeno} \alpha_v _{\gamma k}$ (mg/Ls)	16,3e-3 ***	33,1e-3 ***

Legenda: * Mello (2012); ** Problema de Fechamento; *** Mayer (2016).

Tabela 15. Parâmetros para biodegradação do xileno com concentração inicial de 50 mg/L.

Parâmetros	Caso 9	Caso 10
$C_{0,benzeno}$ (mg/L)		50 *
Vazão (mL/min)	1 *	3 *
d_p (mm)		0,85 *
ε_β		0,28 *
D_β^* (m ² /s)	8,43e-10 **	4,66e-9 **
D_σ^* (m ² /s)	1,32e-10 **	1,32e-10 **
$\alpha_v _{\beta\sigma} h$ (s ⁻¹)	0,000318**	0,00462 **
$K_{Benzeno}$ (mg/L)	20,0 ***	20,0 ***
$R_{m,benzeno} \alpha_v _{\gamma k}$ (mg/Ls)	14,1e-3 ***	21,1e-3 ***

Legenda: * Mello (2012); ** Problema de Fechamento; *** Mayer (2016).

Figura 69. Resultados referentes aos dados da Tabela 13 para o benzeno com concentração inicial de 50 mg/L.

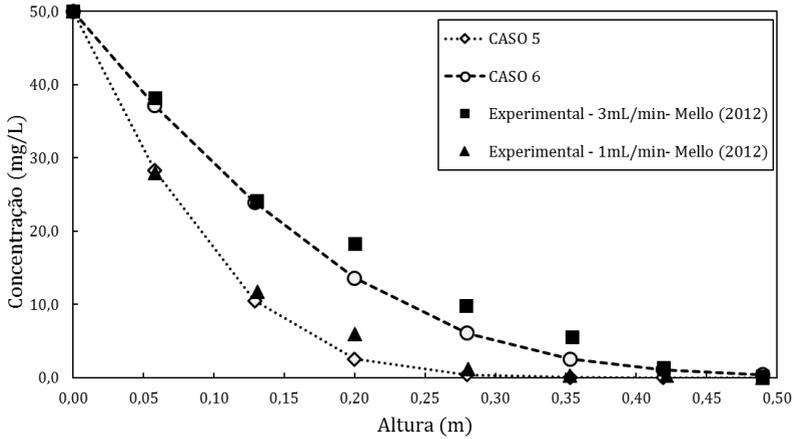


Figura 70. Resultados referentes aos dados da Tabela 14 para o tolueno com concentração inicial de 50 mg/L.

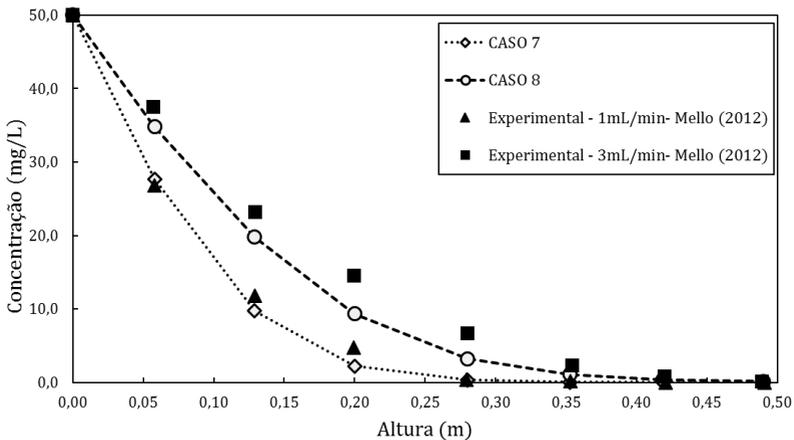
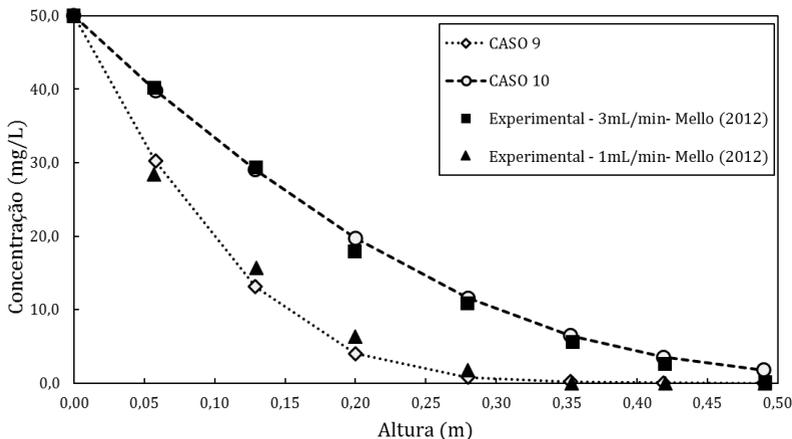


Figura 71. Resultados referentes aos dados da Tabela 15 para o xileno com concentração inicial de 50 mg/L.



Os resultados apresentados na Figura 69, na Figura 70 e na Figura 71 mostram uma boa concordância entre os dados experimentais e os resultados obtidos neste trabalho utilizando os problemas de fechamento para obtenção dos parâmetros de transporte. Observa-se que os casos 5, 7 e 10 possuem os resultados muito próximos do experimental, validando o modelo utilizado neste trabalho. Isto indica que, para os demais casos, os desvios podem ser decorrência de erros associados às medições experimentais ou de desvio dos valores dos parâmetros cinéticos.

Desta forma, e em posse dos resultados apresentados neste capítulo, é possível afirmar que o modelo de duas equações proposto, juntamente com a resolução dos problemas de fechamento, descrevem com boa precisão, o comportamento de um reator de biodegradação em leito fixo para soluções monocomponentes de benzeno, tolueno e xileno.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi demonstrar o desenvolvimento e a viabilidade da modelagem de reatores de biodegradação em leito fixo através da aplicação do Método da Média no Volume, o qual permite avaliar as propriedades efetivas da escala de projeto levando-se em conta as informações locais obtidas através de escalas de comprimento menores. O modelo desenvolvido leva em conta duas equações finais a serem resolvidas: uma para a fase fluida, que percola o leito, e outra para a região porosa, composta por partículas de suporte sólido e biofilme.

Desta forma, foi possível solucionar o problema avaliando diferentes escalas de comprimento separadamente. Neste trabalho foram avaliadas duas escalas: a microescala, que contempla a região do biofilme aderido ao suporte sólido, e a macroescala, que contempla a escala de projeto, composta pelo fluido que percola o reator e a fase porosa, formada por um suporte sólido poroso e o biofilme aderido em sua superfície.

O desenvolvimento matemático iniciou-se pela suavização da equação governante para a microescala, a qual resulta em um problema de fechamento onde uma variável deve ser solucionada. Esta variável comporá a equação que descreve a difusividade efetiva desta escala, a qual foi utilizada para os cálculos da difusividade efetiva da macroescala. Portanto, a equação da microescala que necessariamente deve ser resolvida é a equação da variável vetorial de fechamento. Em posse desta foi possível realizar o cálculo da difusividade efetiva. Assim, o primeiro passo a ser tomado no desenvolvimento da tese foi resolver a variável de fechamento da microescala de forma a possibilitar o cálculo da difusividade efetiva e, conseqüentemente, a resolução da equação governante para a macroescala.

Com o intuito de implementar estas equações em um *software* comercial, foi utilizado o *software* comercial CFX v.15.0.7, no qual as equações em questão tiveram que ser implementadas, uma vez que não estão no conjunto de modelos disponibilizados pelo *software*.

A equação que descreve o comportamento da variável de fechamento da microescala foi implementada e aplicada a três configurações de células unitárias encontradas na literatura, duas

bidimensionais, célula unitária de Chang (1982) e arranjo bidimensional de cilindros, e uma tridimensional, arranjo cúbico de esferas. A validação para a microescala foi realizada em duas etapas, sendo que na primeira foi utilizada a solução analítica para a célula unitária de Chang (1982), e na segunda, os resultados para a difusividade efetiva foram comparados com os resultados encontrados nos trabalhos de Borges da Silva *et al.* (2007) e Ochoa, Strove e Whitaker (1994). Para ambas as etapas, houve uma boa concordância entre os resultados deste trabalho e os resultados encontrados na literatura.

Em posse dos resultados obtidos na microescala, iniciou-se a resolução do problema de fechamento da macroescala. A primeira variável a ser solucionada foi a variável vetorial da fase β , \mathbf{b}_β . A validação desta variável foi realizada comparando-se os resultados para o coeficiente de dispersão total obtidos numericamente com os resultados da literatura (Eidsath *et al.*, 1983; Wood, 2007; Carberry e Bretton, 1958 *apud* Wood, 2007; Edwards e Richardson, 1968 *apud* Wood, 2007; Rifai *et al.*, 1956 *apud* Wood, 2007; Ebach e White, 1959 *apud* Wood, 2007; Pfannkuch, 1963 *apud* Wood, 2007; Da Luz, 2014). Os resultados apresentados neste trabalho ficaram em concordância, principalmente, com os dados experimentais.

Para os demais problemas de fechamento para as fases β e σ , não foram encontrados dados para validação na literatura, de forma que sua validação foi feita juntamente com a validação do modelo completo.

O modelo completo de duas equações foi avaliado utilizando-se uma geometria bidimensional axissimétrica, considerando as configurações do reator utilizado no estudo experimental de Mello (2012). Para tanto, foram avaliadas diversas variações dos parâmetros cinéticos com o intuito de verificar a robustez do método.

Os primeiros testes realizados utilizaram os parâmetros cinéticos e de transporte de Mello (2012) e Mayer (2016). Os resultados apresentaram uma boa concordância entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados experimentais e numéricos de Mello (2012) e Mayer (2016), indicando que as equações implementadas são consistentes com o problema físico.

Como uma segunda etapa da validação das equações das fases β e σ , foram utilizados os parâmetros cinéticos de Mayer (2016) com os parâmetros de transporte obtidos a partir dos problemas de fechamento desenvolvidos no presente trabalho. Os resultados indicam a validação e robustez do modelo, uma vez que para os três casos os resultados ficaram muito próximos dos dados experimentais. Os desvios

encontrados entre os demais casos e os dados experimentais podem ter sido em decorrência de erros associados às medições experimentais ou de desvio dos valores dos parâmetros cinéticos.

Os resultados apresentados pelo presente trabalho mostram a robustez e a validade do modelo de duas equações para a avaliação de um reator de biodegradação em leito fixo.

6.2 SUGESTÕES

Com o intuito de dar continuidade ao estudo numérico de reatores de biodegradação em leito fixo, seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- realizar o problema de fechamento da macroescala com geometrias tridimensionais, considerando-se diversas configurações de partículas;
- avaliar o uso de modelos de turbulência para o escoamento turbulento dos problemas de fechamento da macroescala;
- considerar cinéticas multicomponentes com inibição de substrato;
- avaliar o campo de velocidade da escala de projeto a fim de avaliar a concentração radial do leito;
- considerar uma nova geometria tridimensional para a escala de projeto.

7. REFERÊNCIAS

AGUILERA, P. G.; ORTIZ, F. J. G.. **Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H₂S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design.** Chemical Engineering Journal. V. 289, p. 93 – 98, 2016.

AHMADI, A.; QUINTARD, M.; WHITAKER, S.. **Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media V. Two-equation model for solute transport with adsorption.** Advances in Water Resources. V. 22, n. 1, p. 59 – 86, 1998.

ALTVOGT, A. S.; ROLSTON, D. E.; WHITAKER, S.. **New equations for binary gas transport in porous media, Part 1: Equation development.** Advances in Water Resources. V. 26, p. 695 – 715, 2003.

BERTIN, L.; GIOIA, D. D.; BARBERIO, C.; SALVADORI, L.; MARCHETTI, L.; FAVA, F.. **Biodegradation of Polyethoxylated Nonylphenols in Packed-Bed Biofilm Reactors.** Industrial & Engineering Chemistry Research. V. 46, p. 6681 – 6687, 2007.

BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. **Fenômenos de Transporte.** 2ª edição, Editora LTC. 2004.

BORGES DA SILVA, E. A.; SOUZA, D. P.; ULSON DE SOUZA, A. A.; GUELLI U DE SOUZA, S. M. A.. **Prediction of effective diffusivity tensors for bulk diffusion with chemical reactions in porous media.** Brazilian Journal of Chemical Engineering. V. 24, n. 01, p. 47 – 60, 2007.

BRANDÃO, H. L.. **Transferência de massa no processo de biodegradação de efluentes líquidos em reatores com biofilme.** Tese de Doutorado (Engenharia Química). Área: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

CAMPOS, J. R.. **Biomassa fixa: reatores anaeróbios.** Taller y Seminario Latino Americano “Tratamiento Anaeróbico de Águas Residuales”. Montevideo, Uruguai. p. 184 – 196, 1994.

CHANG, H-C. **Multi-scale analysis of effective transport in periodic heterogeneous media.** Chemical Engineering Communications. V. 15, p. 83 – 91, 1982.

CHAPELLE, F. H.. **Ground-water microbiology and geochemistry.** Ed. John Wiley and Sons, 1992.

CREMASCO, M. A.. **Fundamentos da Transferência de Massa.** São Paulo. Ed. UNICAMP, 2002. 475p.

DA LUZ, C.. **Modelagem matemática aplicando o Método da Média no Volume e simulação numérica de colunas de leito fixo aplicadas à separação de compostos BTX e p-xileno.** Tese de Doutorado (Engenharia Química). Área: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

EIDSATH, A.; CARBONELL, R. G.; WHITAKER, S.; HERRMANN, L. R.. **Dispersion in pulsed systems – III: Comparison between theory and experiments for packed beds.** Chemical Engineering Science. V. 38, n. 11, p. 1803 – 1816, 1983.

GAO, X.; ZHU, Y. P.; LOU, Z. H.. **CFD modeling of gas flow in porous medium and catalytic coupling reaction from carbon monoxide to diethyl oxalate in fixed-bed reactors.** Chemical Engineering Science. V. 66, p. 6028 – 6038, 2011.

GHAVIPOUR, M.; BEHBAHANI, R. M.. **Fixed-bed reactor modeling for methanol to dimethyl ether (DME) reaction over γ -Alumina using a new practical reaction rate model.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry. V. 20, p. 1942 – 1951, 2013.

GOLFIER, F.; QUINTARD, M.; CHERBLANC, F.; ZINN, B. A.; WOOD, B. D.. **Comparison of theory and experiment for solute transport in highly heterogeneous porous medium.** Advances in Water Resources. V. 30, p. 2235 – 2261, 2007.

GOLFIER, F.; WOOD, B. D.; ORGOGOZO, L.; QUINTARD, M.; BUÈS, M.. **Biofilms in porous media: Development of macroscopic transport equations via volume averaging with closure for local**

mass equilibrium conditions. Advances in Water Resources. V. 32, p. 463 – 485, 2009.

GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A.; BRANDÃO, H. L.; ULSON DE SOUZA, A. A.. **Modeling of liquid pollutant biodegradation process in a fluidized bed reactor with biofilm.** Separation and Purification Technology. V. 60, p. 162 – 173, 2008.

HAGER, J.; WIMMERSTEDT, R.; WHITAKER, S.. **Steam drying a bed of porous spheres: Theory and experiment.** Chemical Engineering Science. V. 55, p. 1675 – 1698, 2000.

HUANG, K.; LIN, S.; WANG, J.; LOU, Z.. **Numerical evaluation on the intraparticle transfer in butylene oxidative dehydrogenation fixed-bed reactor over ferrite catalysts.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry. V. 29, p. 172 – 184, 2015.

HURTADO, F. S. V.. **Formulação tridimensional de volumes finitos para simulação de reservatórios de petróleo com malhas não-estruturadas híbridas.** Tese de Doutorado, Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

LEITÃO, A.; RODRIGUES, A.. **Modeling of Biodegradation/Adsorption Combined Process in Fixed-Bed Biofilm Reactors: Effects of the Intraparticle Convective Flow.** Chemical Engineering Science. V. 51, n. 20, p. 4595 – 4604, 1996.

MALISKA, C. R.. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional.** 2ª edição. LTC Editora. 2004.

MARINO, J. B.. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo.** Rio de Janeiro, Ed. Interciência, p. 228, 2005.

MASSALHA, N.; BASHEER, S.; SABBAH, I.. **Effect of adsorption and bed size of immobilized biomass on the rate of biodegradation of phenol at high concentration levels.** Industrial and Engineering Chemistry Research. V. 46, p. 6820 – 6824, 2007.

MAYER, D. A.. **Estudo Cinético da Biodegradação dos Compostos BTX Monocomponente e Multicomponente em um Reator de Leito**

Fixo Com Biomassa Imobilizada. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química). Área: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

MELLO, J. M. M.; BRANDÃO, H. L.; ULSON DE SOUZA, A. A.; SILVA, A.; GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A.. **Estudo da biodegradação do o-xileno em um reator com biofilme.** 4º PDPETRO – Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. 6.2.0029-1-1. 2007.

MELLO, J. M. M.; BRANDÃO, H. L.; ULSON DE SOUZA, A. A.; SILVA, A.; GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A.. **Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor – Modeling and simulation.** Journal of Petroleum Science and Engineering. V. 70, p. 131 – 139, 2010.

MELLO, J. M. M.. **Modelagem Matemática, Simulação Numérica e Ensaio Experimentais da Biodegradação dos Compostos BTX em um Reator com Biofilme.** Tese de Doutorado (Engenharia Química). Área: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

OCHOA, J. A.; STROVE, P.; WHITAKER, S.. **Diffusion and reaction in cellular media.** Chemical Engineering Science. V. 41, n. 12, p. 2999 – 3013, 1986.

OCHOA, J. A.; STROVE, P.; WHITAKER, S.. **Diffusive transport in two-phase media: Spatially periodic models and Maxwell's theory for isotropic and anisotropic systems.** Chemical Engineering Science. V. 49, n. 5, p. 709 – 726, 1994.

PARTOPOUR, B.; DIXON, A.. **Computationally efficient incorporation of microkinetics into resolved-particle CFD simulations of fixed-bed reactors.** Computers and Chemical Engineering. V. 88, p. 126 – 134, 2016.

PEDROZO, M. F. M.; BARBOSA, E. M.; CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; LINHARES, M. M.. **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo.** Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 229p., 2002.

PETROBRAS. <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/>. Site acessado em março de 2015.

PORTER, M. L.; VALDÉS-PARADA, F. J.; WOOD, B. D.. **Comparison of theory and experiments for dispersion in homogeneous porous media**. Advances in Water Resources. V. 33, p. 1043 – 1052, 2010.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S.. **One and two-equation models for transient diffusion process in two-phase systems**. Advances in Heat Transfer. V. 23, p. 369 – 464, 1993a.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S.. **Transport in ordered and disordered porous media: Volume-Averaged Equations, closure problems, and comparison with experiments**. Chemical Engineering Science. V. 48, n. 14, p. 2537 – 2564, 1993b.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S.. **Transport in ordered and disordered porous media I: The cellular average and the use of weighting functions**. Transport in Porous Media. V. 14, p. 163 – 277, 1994a.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S.. **Transport in ordered and disordered porous media II: Generalized volume averaging**. Transport in Porous Media. V. 14, p. 179 – 206, 1994b.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S.. **Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media. I: Theoretical development of region-averaged equations for slightly compressible single-phase flow**. Advances in Water Resources. V. 19, n. 1, p. 29 – 47, 1996.

RYAN, D.; CARBONELL, R. G.; WHITAKER, S.. **A theory of diffusion and reaction in porous media**. AIChE Symposium Series. N. 202, v. 77. 1981.

STEWART, P. S.. **Diffusion in Biofilms**. Journal of Bacteriology. V. 185, n. 5, p. 1485 – 1491, 2003.

ULSON DE SOUZA, S. M. A. G.; WHITAKER, S.. **Mass transfer in porous media with heterogeneous chemical reaction.** Brazilian Journal of Chemical Engineering. V. 20, n. 02, p. 191 – 199, 2003.

WHITAKER, S.. The Method of Volume Averaging: Theory and applications of transport in porous media. Kluwer Academic Publishers. 1999.

WHITAKER, S.. **A simple geometrical derivation of the spatial averaging theorem.** Chemical Engineering Education. p. 18 – 52, winter 1985.

WHITAKER, S.. **Transport equations for multi-phase systems.** Chemical Engineering Science. V. 28, p. 139 – 147, 1973.

WOOD, B. D.; WHITAKER, S.. **Diffusion and reaction in biofilms.** Chemical Engineering Science. V. 53, p. 397 – 425, 1998.

WOOD, B. D.; WHITAKER, S.. **Multi-species diffusion and reaction in biofilm and cellular media.** Chemical Engineering Science. V. 55, p. 3397 – 3418, 2000.

WOOD, B. D.; QUINTARD, M.; WHITAKER, S.. **Estimation of adsorption rate coefficients based on the Smoluchowski equation.** Chemical Engineering Science. V. 59, p. 1905 – 1921, 2004.

WOOD, B. D.. **Inertial effects in dispersion in porous media.** Water Resources Research. V. 43, 2007.

XAVIER, J. B.; PICIOREANU, C.; ALMEIDA, J. S., VAN LOOSDRECHT, M. C. M.. **Monitoração e modelação da estrutura de biofilme.** Boletim de Biotecnologia. V. 76, n.1, p. 2 – 13, 2003.

ZHUANG, Y. Q.; GAO, X.; ZHU, Y. P.; LOU, Z. H.. **CFD modeling of methanol to olefins process in a fixed-bed reactor.** Powder Technology. V. 221, p. 419 – 430, 2012.