

DETERMINAÇÃO DE UM MODELO CINÉTICO PARA SIMULAÇÃO DAS REAÇÕES EM UM REATOR COM O USO DA FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

Flávia Aparecida Reitz Cardoso – reitz@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Mestrado Profissional em Inovações Tecnológicas
Via Rosalina Maria dos Santos, 1233
87301-899 – Campo Mourão – Paraná

Kelly Leiko Umeki – kellyumeki2@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Mestrado
Mestrado Profissional em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos
Via Rosalina Maria dos Santos, 1233
87301-899 – Campo Mourão – Paraná

Eudes José Arantes – eudesarantes@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Mestrado Profissional em Inovações Tecnológicas
Via Rosalina Maria dos Santos, 1233
87301-899 – Campo Mourão – Paraná

Resumo: A proposta deste trabalho foi obter uma expressão cinética em um reator anaeróbio em escala piloto para avaliar a constante de velocidade de degradação do acetato e então simular este processo com o auxílio da ferramenta de fluidodinâmica computacional COMSOL Reaction Engineering Lab para ser reproduzido em escala. Para tanto, foram realizadas análises laboratoriais de ácidos voláteis, além de alcalinidade e DQO, parâmetros avaliados para se verificar o comportamento ao longo do reator. O modelo cinético de primeira ordem foi o escolhido devido à facilidade de obtenção da constante de velocidade.

Palavras-chave: Modelo cinético. Constante de velocidade. Reator UASB. CFD.

1 INTRODUÇÃO

A obtenção de uma expressão cinética que represente adequadamente uma reação química ou bioquímica, bem como a avaliação das constantes de velocidade, só pode ser realizada por experimentos nos quais podem ser obtidos dados de velocidade de reação. O modelo mais adequado para representação de uma reação nem sempre é simples de se obter, pois várias reações são não-elementares e envolvem várias etapas. Nesse caso, todas as informações sobre produtos e reagentes deveriam ser investigadas. Entretanto, em muitos casos, não se conhecem todos os produtos e até reagentes envolvidos no processo e a obtenção das velocidades de reação e de um modelo cinético pode ser muito difícil (ZAIAT, 2001).

Em reatores anaeróbios, os microrganismos desenvolvem o papel de síntese e degradação dos produtos e a simulação desses processos pode ser apresentada no *software* COMSOL

Multiphysics, onde a camada do filme bioquímico nos reatores é apresentada como um catalisador no *software*. A cinética bioquímica estuda as velocidades de crescimento dos microrganismos e as velocidades de consumo de substratos e de formação de produtos. Essas velocidades devem ser expressas em termos matemáticos por modelos que representem adequadamente a dinâmica dos processos.

A importância da cinética bioquímica se deve à projeção de reatores, pois a determinação das expressões cinéticas de uma reação torna possível a simulação e otimização de processos que ocorrem dentro de um sistema.

Visto que o modelo cinético de primeira ordem foi utilizado em vários estudos e que seus resultados foram satisfatórios, o objetivo deste trabalho foi determinar a constante de velocidade em um reator UASB de escala piloto, desenvolvido por Carvalho (2006), tratando águas residuárias e, então simular o processo de degradação do ácido acético ao longo do reator utilizando o *software* COMSOL Reaction Engineering Lab para verificar a dinâmica do processo. Além do exposto, também foram analisadas a DQO e alcalinidade para estudar o comportamento desses parâmetros ao longo do reator.

2 METODOLOGIA

2.1 Cinética de primeira ordem

A caracterização matemática das reações múltiplas em série de primeira ordem, com produto intermediário, é simples e descrita da seguinte forma (PICANÇO, 2004):

Equação Estequiométrica:



Equações Cinéticas:

$$(-ra) = \frac{-dCa}{dt} = k_1 \cdot Ca \quad (2)$$

$$(rb) = \frac{dCb}{dt} = k_1 \cdot Ca - k'_1 \cdot Cb \quad (3)$$

$$(rc) = \frac{dCc}{dt} = k'_1 \cdot Cb \quad (4)$$

Para Silveira (1996), ao se diferenciar as Equações (2), (3) e (4), é possível determinar os valores de k_1 e k'_1 , apresentados pelas Equações (5), (6) e (7):

$$Ca = k_1 \cdot C_{ao} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (5)$$

$$Cb = \frac{k_1 \cdot C_{ao}}{(k'_1 - k_1)} (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k'_1 \cdot t}) = \delta (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k'_1 \cdot t}) \quad (6)$$

$$Cc = C_{ao} + \frac{k_1 \cdot C_{ao} \cdot e^{-k_1 \cdot t} - k'_1 \cdot C_{ao} \cdot e^{-k'_1 \cdot t}}{(k'_1 - k_1)} \quad (7)$$

onde k é a constante de primeira ordem (dia^{-1}); t é o tempo (dias) e C_{ao} é a concentração inicial do substrato (g.L^{-1}).

No ano de 2018 foram realizadas três baterias de análises laboratoriais durante os meses de março, maio e junho para verificar a DQO, alcalinidade a bicarbonatos e ácidos voláteis ao

longo de um reator UASB de escala piloto. A metodologia adotada nas análises foi o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Após o registro dos resultados, foram gerados gráficos e se escolheu o modelo cinético de primeira ordem para a determinação da constante de velocidade da reação do acetato. Na sequência, foram realizadas as simulações das reações com o uso do *software* COMSOL Reaction Engineering Lab.

3 RESULTADOS

Sabendo-se alguns dados do reator, como a vazão e o diâmetro é possível calcular a velocidade. Adotando uma vazão de 16 L/h e diâmetro de 28 cm, conclui-se que a velocidade é de $7,21791 \times 10^{-5}$ m/s.

Para achar a constante de velocidade do acetato, foi realizada a média das constantes das três análises dos ácidos voláteis. Estas constantes foram obtidas derivando-se a expressão exponencial, segundo a cinética de primeira ordem.

Com a finalidade de se determinar os ácidos voláteis, foram retiradas amostras de três pontos ao longo do reator. Sabendo-se as distâncias entre esses pontos foi possível determinar o tempo em segundos em que o efluente demora para chegar até o próximo ponto. Considerando o ponto 1 como distância zero e tempo também de zero, os outros tempos foram calculados dividindo-se as distâncias pela velocidade, sendo esta constante e dividindo-se mais uma vez por 3600 para a obtenção do tempo em (s).

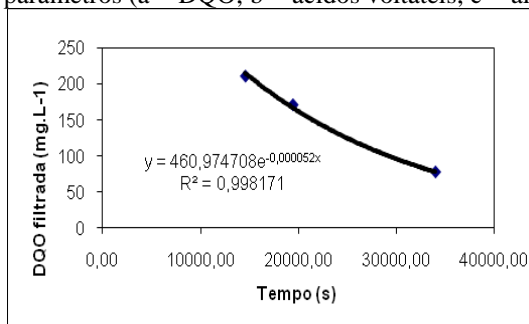
Como a unidade do *software* utilizado é em mol/m³ foi necessário transformar os resultados dos ácidos obtidos através da metodologia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, a qual resulta em mgHac/L. Dividindo-se mgHac/L pela molaridade do acetato, obtém-se a unidade necessária.

Sabendo-se todos esses dados é possível verificar na figura abaixo os resultados das análises de um dia ao longo do reator UASB.

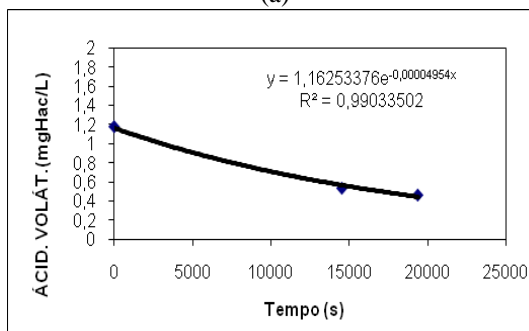
As análises para a DQO ficaram como o esperado, já que este parâmetro deve ir abaixando ao longo do reator, pois como o objetivo do reator UASB é realizar o tratamento do efluente, a quantidade de matéria orgânica vai diminuindo conforme vai sendo tratada. Em todos os dias de análise o primeiro tempo possui um valor superior aos outros, pois neste tempo se encontra o ponto onde a concentração de lodo é maior e, portanto, a quantidade de matéria orgânica também é maior (Figura 1 a).

À medida que ocorre a degradação dos ácidos através das bactérias, eles vão se transformando em biogás, ou seja, metano e dióxido de carbono (Figura 1 b). Desta forma, a alcalinidade a bicarbonato deve ir aumentando, pois ao tempo em que o meio está deixando de ser ácido, consequentemente a alcalinidade vai se elevando (Figura 1 c).

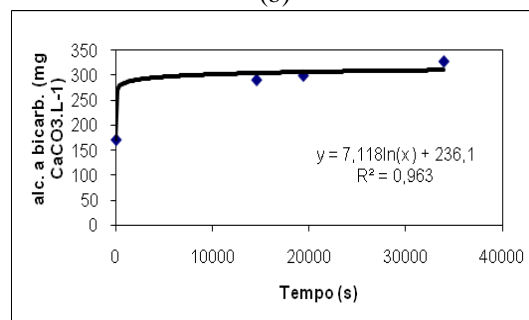
Figura 1 - Análises dos parâmetros (a = DQO; b = ácidos voláteis; c = alcalinidade a bicarbonato)



(a)



(b)



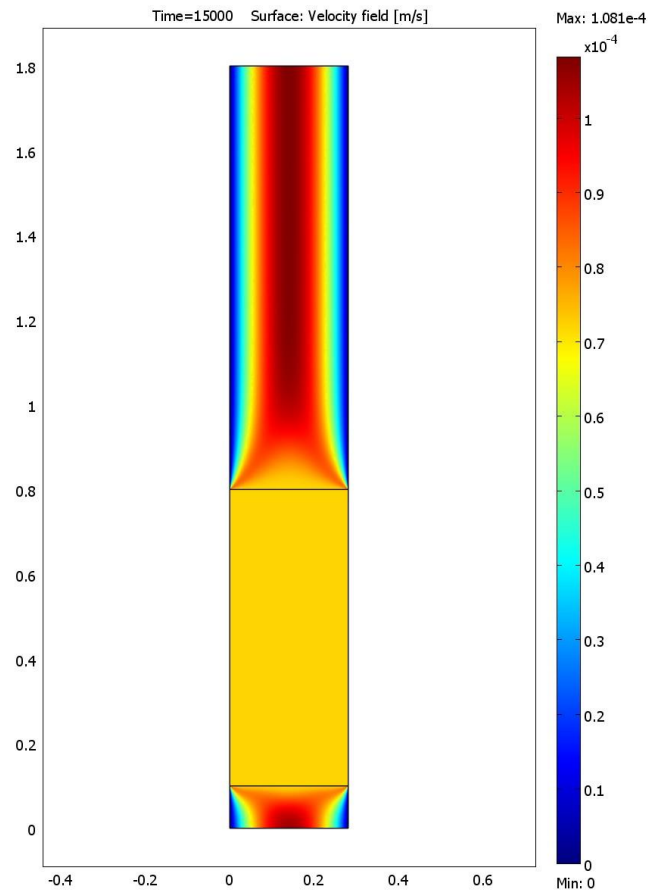
(c)

Fonte: Os autores, 2018.

A Figura 2 representa a simulação da velocidade em que o acetato é transformado em metano. Próximo às paredes a velocidade é quase nula devido à existência da camada limite hidrodinâmica. Como esta reação ocorre dentro de um reator no formato de um tubo, o atrito causado pelas paredes do reator faz com que a velocidade do fluido tenda à zero nas paredes.

Na parte do leito onde as bactérias se alojam ou no caso do tutorial que é similar ao catalisador, a velocidade é homogênea devido à porosidade do meio. Neste trecho não foi considerado a influência das paredes, por este motivo a velocidade não se torna nula. O tempo de simulação durou 15000 segundos.

Figura 2 - Simulação da velocidade da decomposição do acetato em metano [m/s]

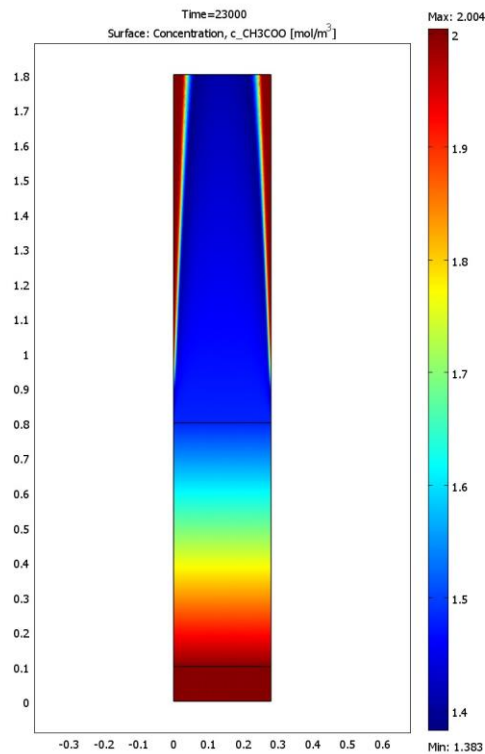


Fonte: Os autores, 2018.

A concentração do acetato e do metano para o tempo de 23000 estão apresentadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente. A concentração do acetato começa a diminuir na entrada do meio poroso onde as bactérias a degradam em metano. No tempo final de 23000 segundos a concentração chega ao valor aproximado de $1,4 \text{ mols/m}^3$.

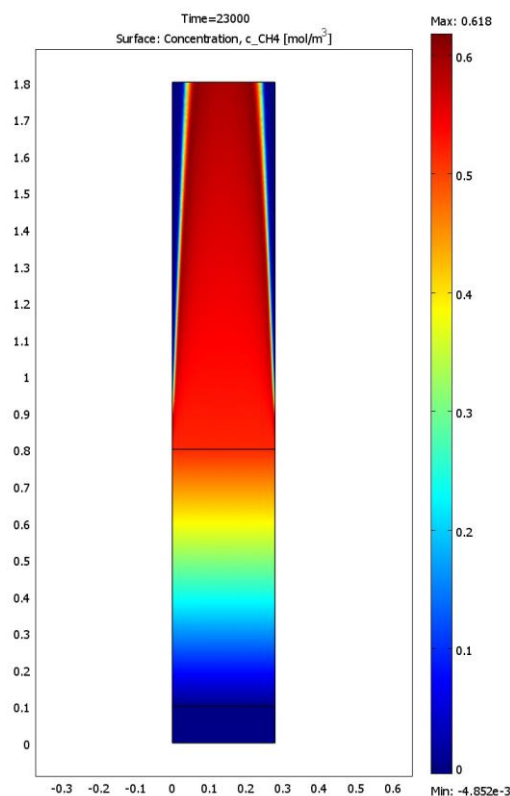
A concentração inicial do metano é zero. Conforme a reação interage com as bactérias a produção de metano vai aumentando. No tempo final de 23000 segundos a simulação consegue chegar à sua concentração máxima de $0,6 \text{ mols/m}^3$ na saída do reator.

Figura 3 - Concentração do acetato para o tempo de 23000 s em [mol/m³]



Fonte: Os autores, 2018.

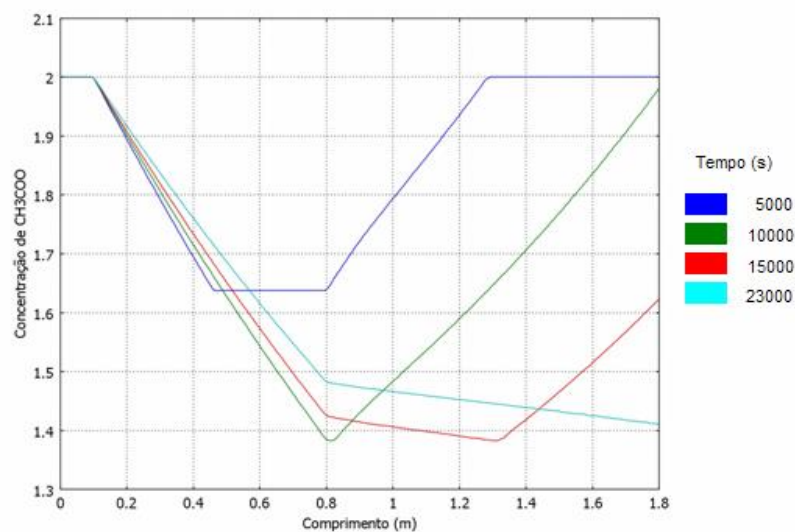
Figura 4 - Concentração do CH₄ para o tempo de 23000 s em [mol/m³]



Fonte: Os autores, 2018.

Os resultados da simulação para a concentração do acetato ao longo do comprimento do reator para os tempos de 5000, 10000, 15000 e 23000 segundos, são apresentados na Figura 5. Verifica-se que a variação da concentração ocorreu de forma decrescente e depois crescente, estabilizando-se nos valores aproximados de 2 mols/m³; 1,98 mols/m³; 1,6 mols/m³ e 1,4 mols/m³ respectivamente para os tempos de 5000, 10000, 15000 e 23000 segundos. A crescente que ocorre se deve ao fato de haver a pluma para os outros tempos, pois conforme o efluente vai atravessando o reator a concentração de acetato vai diminuindo e, em seguida, aumenta. Isso ocorre até o efluente chegar ao topo do reator, onde o mesmo sai tratado. Portanto, apenas no tempo de 23000 segundos é que a concentração do acetato se estabiliza.

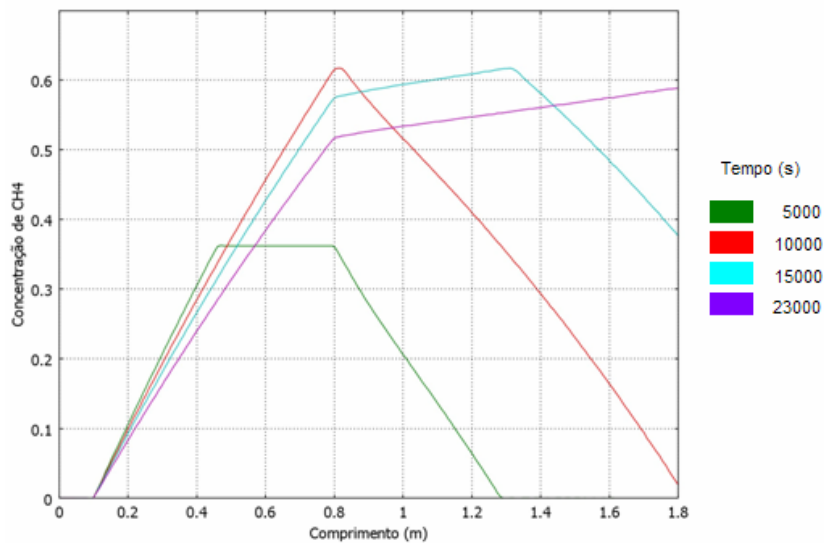
Figura 5 - Concentração do acetato (mol/m³) para 5000, 10000, 15000 e 23000 segundos



Fonte: Os autores, 2018.

A representação da formação de metano ao longo do reator é apresentada no gráfico da Figura 6. Verifica-se que a concentração de metano que se inicia com valor quase nulo é aumentada ao longo do reator, chegando a uma determinada concentração e decrescendo ao final. A estabilização acontece apenas para o tempo de 23000 segundos com o valor aproximado de 0,6 mols/m³. Como foi explicado anteriormente, a pluma é a responsável por essa variação. Mas neste caso ocorre o contrário da concentração de acetato. Conforme o efluente vai atravessando o reator a concentração de metano vai aumentando e, em seguida, decresce. A estabilização se dá também no tempo de 23000 segundos.

Figura 6 - Concentração do metano (mol/m^3) para 5000, 10000, 15000 e 23000 segundos



Fonte: Os autores, 2018.

4 CONCLUSÃO

A constante de velocidade encontrada neste trabalho permitiu simular de forma mais precisa a velocidade em que as reações ocorrem. Seria necessário um tempo maior de estudos para serem realizadas outras baterias de análises e com maior repetição e desta forma conseguir mais dados para a determinação dos limites de erro e da constante de velocidade.

Este trabalho consegue provar a importância da simulação para se estudar as anomalias que ocorrem dentro dos reatores. Seria interessante um projeto para desenvolver alguma forma de avaliar a transformação do acetato em metano em um reator de escala piloto, para posterior comparação com os dados obtidos na simulação.

REFERÊNCIAS

- APHA/AWWA/WEF. EATON, A. D (2005).; et al. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: American Public Health Association. 1082 p.
- ZAIAT, M. **Notas de aula no programa de pós-graduação em hidráulica e saneamento**. Curso promovido pela EESC/USP. São Carlos, 2001. Digitalizado.
- CARVALHO, K. Q. **Resposta dinâmica de reator UASB em escala piloto submetido a cargas orgânicas e hidráulicas cíclicas: modelos matemáticos e resultados experimentais**. 2006. 193 f. Tese (Doutorado) - EESC/USP, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- PICANÇO, A. P. **Influência da recirculação de percolado em sistemas de batelada de uma fase e híbrido na digestão da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. 2004. 151 f. Tese (Doutorado). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- SILVEIRA, B. I. **Cinética química das reações homogêneas**. Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher Ltda. 1996, p. 95-99.

DETERMINATION OF A KINETIC MODEL FOR SIMULATION OF REACTIONS IN A REACTOR WITH THE USE OF FLUIDODYNAMICS

Abstract: *The purpose of this work is to obtain a kinetic expression of an anaerobic pilot scale to evaluate the rate constant of degradation of acetate and then simulate this process with the aid of computational fluid dynamics tool COMSOL Reaction Engineering Lab to be reproduced in scale. For this purpose, we performed laboratory analysis of volatile acids, and alkalinity and COD, parameters evaluated to verify the behavior of the reactor over. The first-order kinetic model was chosen due to ease of obtaining the rate constant.*

Key-words: *Kinetic model. Rate constant. Reactor UASB. CFD.*