Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP



Ana Cristina Meira Silva Castro

Arrastamento por Ar - Projecto e Simulação Dinâmica Utilizando um Sistema de Parâmetros Distribuídos

Porto, 2004

Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Arrastamento por Ar

Projecto e Simulação Dinâmica Utilizando um Sistema de Parâmetros Distribuídos

Dissertação apresentada por Ana Cristina Meira Silva Castro à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Doutor em Ciências de Engenharia

Tese realizada sob a orientação científica dos Professores António Manuel Antunes Fiúza e Margarida Maria de Brito Loebe Guimarães

Constituição do júri:

Presidente: Doutor Abílio Augusto Tinoco Cavalheiro
Professor Catedrático da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Vogais: Doutor Fernando de Oliveira Durão
Professor Associado com Agregação do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Doutora Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido
Professora Associada do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Doutora Margarida Maria de Brito Loebe Guimarães
Professora Coordenadora do Instituto Superior de Engenharia do Instituto Politécnico do Porto

Doutor António Manuel Antunes Fiúza
Professor Catedrático da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

2004

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º 78396
CDU 624(043)
Data 27 / 10 / 2004

A elaboração desta tese foi realizada com o apoio financeiro formalizado na atribuição de uma bolsa de investigação concedida ao abrigo do programa PRODEP e co-financiada pelo ISEP.

À memória da minha querida mãe,
por tudo quanto me deu,
por tudo quanto me ensinou,
por tudo que sou.

Agradecimentos

As minhas primeiras palavras de agradecimento são dirigidos aos meus orientadores científicos, por quem nutro grande admiração e estima, que constantemente supervisionaram todo este trabalho com rigor, incentivando e criticando com excepcional clareza, tornando estes anos de investigação extremamente agradáveis e enriquecedores: os Professores António Fiúza e Margarida Guimarães.

É com um carinho muito especial que, uma vez mais, lhes agradeço a confiança em mim depositada, avançando comigo nesta tarefa numa fase da minha vida bastante conturbada, e a amizade demonstrada na ultrapassagem de problemas que à época me pareciam irremediáveis. Jamais o esquecerei.

Ao Professor Carlos Madureira pela disponibilidade demonstrada na leitura atenta de parte deste texto, pelo estímulo e alertas que permitiram levar este trabalho a bom porto.

À Carla Queirós, Cristina Otal e Marta Luz, que estiveram envolvidas na execução do trabalho experimental, ao Tomás Albergaria que tudo fez para me ajudar a ultrapassar dificuldades no controlo analítico em cromatografia gasosa das amostras laboratoriais e em especial à Magda Marques pela disponibilidade e auxílio prestado durante os ensaios, demonstrados mesmo fora das suas horas efectivas de trabalho.

À Luísa Hoffbauer, colega do departamento de Matemática, pela amizade, conselhos e franqueza.

À Clarinha, pela disponibilidade e valiosa ajuda nas pesquisas indispensáveis a este trabalho.

Ao Centro de Investigação de Engenharia Aplicada do Instituto Superior de Engenharia do Porto - CIEA - pelo interesse demonstrado neste trabalho concretizado no apoio monetário que me foi atribuído, o qual permitiu não só adjudicar a construção da instalação experimental laboratorial mas também o financiamento de equipamento informático necessário ao desenvolvimento da simulação numérica.

À minha família, aos meus amigos de sempre e em especial ao Paulo pela tolerância, ajuda incondicional nos momentos mais difíceis e incentivo à realização do trabalho.

Resumo

Em Portugal é ainda frequente encontrar águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos voláteis (COVs), sobretudo em zonas de intensiva actividade industrial. Legislação comunitária recentemente publicada exige que se cumpra a médio prazo padrões mínimos de qualidade. O processo de arrastamento por ar em colunas com enchimento desordenado é uma das técnicas de tratamento disponíveis, embora ainda pouco implementada no nosso país.

A descrição do regime hidrodinâmico e da transferência de massa deste processo encontra-se relativamente bem documentada. Com base nos modelos anteriormente testados por Castro [Castro, 1997] e nos mais recentes publicados por Billet [Billet, 1995] e Djebbar [Djebbar, 1998], foram efectuadas simulações numéricas que, para além de possibilitarem o seu estudo comparativo e a verificação das respectivas fiabilidades, permitiram fundamentar a selecção dos mais adequados para implementação numa aplicação informática. Este "software", concebido para MatLab, é composto por dois programas de simulação numérica, sendo o primeiro dedicado à simulação do comportamento de uma coluna em estado estacionário e o segundo destinado a executar o dimensionamento para uma determinada taxa de remoção pretendida. A validação dos resultados do programa foi efectuada recorrendo simultaneamente a dados resultantes de operações às escalas piloto e industrial, que foram publicados por Hand [Hand, 1986] e a dados provenientes de uma instalação laboratorial especialmente construída para este efeito.

Com base neste estudo, os modelos mais apropriados de perda de carga e de transferência de massa foram combinados, para incorporação no modelo fenomenológico de descrição deste processo de transferência, em regime estacionário e em regime transiente. Este modelo corporiza-se num sistema de equações às derivadas parciais (EDPs) de 1ª ordem, na sua versão menos restritiva não linear, do tipo hiperbólico, com uma variável espacial axial (é admitido que a dispersão radial pode ser desprezada) e uma variável temporal, sendo o estado estacionário traduzido por um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) lineares. A obtenção de uma solução única está sempre dependente da fixação do valor de alguns parâmetros, da caracterização do estado de referência, através das condições iniciais (CI), e da definição das condições de fronteira (CF). Este conjunto de condições origina diferentes sistemas, com diferentes graus de complexidade, e desempenhos distintos.

O sistema de PDEs que constitui o modelo matemático apresentado não pode ser resolvido pelos programas mais utilizados para integrar numericamente este tipo de equações (como, por exemplo, o módulo PDE do MatLab e os módulos PDECOL para utilização em programação Fortran). Assim, desenvolveram-se algoritmos e estratégias específicas em ambiente MatLab. As CI, ou seja o estado estacionário primitivo, foram

determinadas pela resolução de um sistema de EDOs, e foi implementado numericamente pelo método explícito de Euler, apesar de a solução analítica poder ser determinada facilmente. Já a implementação numérica de um algoritmo para resolução do sistema de EDPs por diferenças finitas colocava novos problemas. As CF impõem, na discretização espacial, a utilização de diferenças ascendentes para as concentrações da fase líquida e de concentrações descendentes para as concentrações da fase gasosa. Esta localização das CF impossibilita a utilização de métodos explícitos, pelo que se teve de recorrer aos métodos implícitos. Estes possuem aliás a vantagem de apresentarem erros inferiores aos obtidos nos métodos explícitos. Possuem no entanto a desvantagem de obrigarem a um recurso intensivo da memória. Neste caso, perante n intervalos temporais e m intervalos espaciais, ter-se-á n.m células espaço-temporais e, para cada uma, ter-se-á de resolver um sistema de 2 equações às diferenças. No total ter-se-á de resolver um sistema de 2.n.m. equações a 2.n.m incógnitas. Este facto implica, por sua vez, a criação de uma matriz do sistema com (2.n.m)^2 elementos e 2.m.n termos independentes. A estratégia considerada para obtenção da solução foi a utilização de matrizes esparsas.

A validação do modelo global foi executada em duas vertentes: a validação da modelação teórica (física e matemática) centrada numa análise crítica dos resultados obtidos em laboratório sobre um sistema seleccionado formado por água, tolueno e ar, e uma validação numérica centrada em estudos de convergência, estabilidade e consistência assim como da análise dos erros introduzidos pela discretização do modelo e na resposta do modelo a perturbações padrão. Os resultados obtidos mostraram-se coerentes.

A concordância entre os resultados obtidos na teoria e na prática, pese embora as dificuldades encontradas no controlo analítico das amostras, permite concluir que o modelo proposto possui um rigor fenomenológico suficiente e que o modelo numérico associado possibilita um elevado grau de exactidão e de fiabilidade. A aplicação desenvolvida pode constituir uma importante ferramenta de apoio à análise dinâmica desta operação unitária à escala industrial, reduzindo o esforço experimental e os respectivos custos associados. Constitui igualmente a base para uma implementação de um potencial sistema de controlo por actuação antecipada com base num modelo que reveste a forma de um sistema de parâmetros distribuídos.

Abstract

In Portugal is still common to find groundwater contaminated by VOC, specially in areas with intensive industrial activity. The actual European Community legislation on groundwater imposes in medium term the accomplishment of quality patterns concerning these contaminants. Air stripping using columns with random packing is one of the most used technologies.

The description of the main hydraulic features and the mass transfer in this process is relatively well documented. Based on the models previously tested by Castro [Castro, 1997] and on the most recent works published by Billet [Billet, 1995] and Djebbar [Djebbar, 1998], several numerical simulations were made allowing its comparability and the appraisal of the reliability, thus allowing the election of the most adequate for implementation in a computer application. This software was conceived in a Matlab environment and consists in two digital simulation programmes. The first concerns the simulation of the behaviour of a column in steady-state and the second refers to the design of a column achieving a pre-defined rate of removal. The validation of the results was done using either data published by Hand [Hand, 1986], colleted in pilot and industrial operations, or data produced in a small pilot installation that was specially built for this research.

The most appropriate pressure drop and mass transfer models were combined for incorporation in a phenomenological model describing this transfer process, both in steady and transient state. This model consists in a system of 1st order partial differential equations of the hyperbolic type, which are non-linear in its less restrictive form, with two independent variables: a longitudinal space variable (the radial dispersion was neglected) and the time. The steady state assumes the form of a system of two ordinary differential equations. The determination of a unique solution depends on fixing the values for some parameters, on the characterization of a reference state (initial conditions) and on the definition of the boundary conditions.

The system of PDE can not be solved by any of the most vulgar programmes used to numerically integrate this type of equations (as, for instance, the PDE Toolbox in Matlab and the set of routines designated by PDECOL for usage in Fortran programming). Thus, specific algorithms and strategies were developed in Matlab environment. The initial conditions or the primitive steady-state was calculated solving a system of ODE by the Explicit Euler method, although the analytical solution is easily obtained. However, the numerical implementation of an algorithm for solving the PDE system by finite differences caused new problems. The boundary conditions are located in opposite extremities of the space, compelling the usage of ascending differences for the concentrations in the liquid phase and descending differences for the

concentrations in the gaseous phase. This location of the boundary conditions does not allow the usage of explicit methods and for this reason the implicit method was used. Nevertheless, they have the advantage of generating errors smaller than those arising from the explicit methods. But they also present the notorious disadvantage of an intensive usage of the memory. In this case if we have n intervals in time and m intervals in space, n.m space-time cells are generated, and for each it is necessary to solve a system of two difference equations. As total, we have to solve a system with 2.m.n equations in relation to 2.m.n. unknowns. This implies the creation of a matrix with (2mn)^2 elements and 2mn independent terms. The adopted solution was the usage of sparse matrixes.

The validation of the global model was done both in relation to the conceptual translation of the process phenomenology and to its numerical reliability. The first, focused in a critical analysis of the results produced at the experimental station using water contaminated with toluene. The second was based in studies of convergence, stability and consistency of the numerical solutions and also on the analysis of the errors produced by the discretization of the theoretical model when submitted to specific perturbations. The results were coherent.

The fitness between theoretical and experimental results, in spite of the difficulties found in the chemical analysis, allows the conclusion that the models developed have an adequate intrinsic phenomenological rigour and that the associated numerical methods allow a high degree of exactness and reliability. The models created may constitute an important tool of support to the dynamic analysis of this operation at an industrial scale. They can also be converted into the fundamental basis for the implementation of a potential automatic feedforward control system based on a model represented by a distributed parameter system.

Résumé

Au Portugal est encore commun trouver de l'eau souterraine contaminée par des composées organiques volatiles (COV). La législation actuelle de la Communauté Européenne concernant l'eau souterraine impose au moyen terme l'accomplissement de prescriptions de qualité concernent ces contaminants. Le stripping à l'air en colonnes de remplissage aléatoire est une des technologies plus utilisées.

La description des principales caractéristiques hydrauliques et du transfert de matière dans ce procédé est relativement bien documentée. Ayant pour base les modèles auparavant testés par Castro [Castro, 1997] et les travaux plus récents publiés par Billet [Billet, 1995] et par Djebbar [Djebbar, 1998], plusieurs simulations numériques ont été accomplies, ce qui a permit sa comparabilité et la estimation de leur précision en permettent le choix da la plus convenable pour implémentation dans un logiciel. Les programmes ont été conçus pour un entourage Matlab et consistent en deux programmes de simulation numériques. Le premier concerne la simulation du comportement d'une colonne dan un état stationnaire et le deuxième concerne le dimensionnement d'une colonne permettent obtenir un taux d'extraction défini. Dans la validation des résultats on a utilisée des données publiées par Hand [Hand, 1986], récoltées dans plusieurs installations pilote et industriels, aussi bien que des donnés produits dans une petite installation pilote qui a été spécialement construit pour notre recherche.

Les modèles plus appropriées de perde de charge et de transfert de matière ont été combinées et incorporées dans un seul modèle phenomenologique décrivant ce procédé de transfert, dans les états stationnaire et transitoire. Le modèle consiste dans un système de équations aux dérivées partielles de premier ordre, du type hyperbolique, que sont non linéaires dans sa version moins restrictive, avec deux variables indépendants : une variable représentent l'espace axial unidimensionnel (la dispersion radial a été négligée) et l'autre le temps. L'état stationnaire est représenté par un système de deux équations différentielles ordinaires. La détermination d'une solution unique dépend de la attribution des valeurs à certains paramètres, de la caractérisation d'un état de référence (l'état initial) et de la définition des conditions frontière.

Le système de EDP ne peut pas être résolu par les logiciels plus vulgaires utilisés dans l'intégration de ce type de équations (comme, par exemple, l'outil PDE du Matlab ou par l'ensemble de routines designés par PDECOL pour usage en programmation Fortran). En conséquence, des algorithmes et des stratégies spécifiques ont été développées dans un entourage Matlab. Les conditions initiales, ou l'état stationnaire primitive, a été calculé par la résolution d'un système de EDOs par le méthode explicite d'Euler, même si la solution analytique peut être facilement obtenue. Cependant, l'implémentation

numérique d'un algorithme permettant la résolution du système de EDPs en utilisant des différences finîtes, provoque des problèmes nouveaux. Les conditions frontières sont localisées dans les extrémités opposées de l'espace en obligeant à l'utilisation de différences ascendantes pour les concentrations dans la phase liquide et des différences descentes pour les concentrations dans la phase gazeuse. Cette localisation des conditions frontière ne permet pas l'usage des méthodes explicites et par cette raison la méthode implicite a été utilisée. Cependant, elle a l'avantage de générer des erreurs plus petites que ceux engendrées dans les méthodes explicites. Mais elle présent aussi la désavantage d'une utilisation intensive de la mémoire. Dans ce cas si nous avons n intervalles dans l'espace e m intervalles dans le temps, le nombre de cellules space-temporelles générées est m.n et dans chacune il est nécessaire résoudre un système de deux équations aux différences. Dans le total il est nécessaire résoudre un système avec 2.m.n équations aux 2.m.n inconnues. Pas conséquence on a la création d'une matrice avec (2mn)^2 éléments et avec 2mn termes indépendants. La solution adoptée a été l'utilisation des matrices sparses.

La validation du modèle global a été faite en relation à la fidélité de la représentation du procédé phenomenologique aussi bien que relativement à sa précision numérique. La première est basée dans une analyse critique des résultats produits dans l'installation expérimentale en testant un système de l'eau contaminée par le toluène. Le deuxième repose sur des études de convergence, de stabilité et de consistance des solutions numériques et aussi dans la analyse des erreurs produites par la discrétisation du modèle théorique en présence des perturbations spécifiques. Les résultats sont cohérents.

La concordance entre les résultats théorétiques et expérimentales, même si on compte les difficultés trouvées dans l'analyse chimique, permet la conclusion qui les modèles développés ont un rigueur phenomenologique suffisant et que méthodes numériques associées permettent un degré élevée de exactitude et précision. Les logiciels crées peut constituer un important outil de support à la analyse dynamique de cette opération à l'échelle industrielle. Il peut être aussi converti dans la base fondamentale pour l'implémentation potentielle d'un système automatique de control en *feedforward* basée sur le modèle qui est représentée par un système de paramètres distribués.

Índice Geral

		Página
Lista de abreviaturas e símbolos		xix
Lista de figuras		xxvii
Lista de tabelas		xxxix
1 -	**Introdução**	
1.1 -	Motivação	1-3
1.2 -	Enquadramento do trabalho e objectivos a tingir	1-8
1.3 -	Convenções	1-11
1.4 -	Conteúdo e estrutura da dissertação	1-13
1.5 -	Bibliografia e referências bibliográficas	1-15
2 -	**A perda de carga e a transferência de massa numa coluna com enchimento desordenado submetida a uma operação de arrastamento por ar**	
2.1 -	O comportamento hidrodinâmico da coluna	2-3
2.2 -	A perda de carga da fase gasosa e previsão de caudais limite	2-4
	2.2.1 - Influência da forma e calibre do enchimento na perda de carga ao longo da coluna	2-4
	2.2.2 - Influência dos caudais na perda de carga ao longo da coluna	2-5
	2.2.2.1 - Caudal mínimo de líquido	2-5
	2.2.2.2 - Caudal máximo de gás e correlações para caudais de inundação	2-6
	2.2.2.3 - O modelo de Robbins para previsão da perda de carga	2-12
	2.2.2.4 - O modelo de Billet para previsão da perda de carga	2-14
2.3 -	A transferência de massa	2-28
	2.3.1 - As condições de equilíbrio	2-29
	2.3.2 - Os coeficientes de transferência de massa	2-32
	2.3.3 - A altura de enchimento necessária à transferência de massa	2-37
	2.3.3.1 - O modelo HTU-NTU	2-37
	2.3.3.2 - Efeitos de fecho	2-50
	2.3.4 Modelos de previsão dos coeficientes de transferência de massa	2-51
	2.3.4.1 O modelo de Onda	2-55
	2.3.4.2 O modelo de Billet	2-57
	2.3.4.3 O modelo de Djebbar	2-60
2.4 -	Conclusões	2-62
2.5 -	Bibliografia e referências bibliográficas	2-64

3 - Software para quantificação de alguns parâmetros intervenientes na operação de arrastamento por ar numa coluna com enchimento desordenado

3.1 - Introdução 3-3
3.2 - A simulação numérica preliminar 3-5
3.2.1 - Exploração dos modelos hidrodinâmicos mais relevantes 3-5
3.2.2 - Exploração dos modelos de transferência de massa mais relevantes 3-16
3.3 - Software de simulação numérica da eficiência e cálculo das dimensões de uma coluna com enchimento desordenado destinada ao arrastamento por ar 3-26
3.3.1 - O programa de simulação da eficiência da operação numa coluna pré-definida 3-34
3.3.2 - O programa de cálculo das dimensões da coluna numa operação pré-definida 3-38
3.3.3 - As restrições aos programas 3-43
3.3.4 - A validação do código do software 3-44
3.4 - Conclusões 3-46
3.5 - Bibliografia e referências bibliográficas 3-47

4 - Desenvolvimento de um modelo matemático representativo da dinâmica espaço-temporal do arrastamento por ar numa coluna com enchimento desordenado

4.1 - Introdução 4-3
4.2 - A construção do modelo matemático da dinâmica do arrastamento por ar 4-6
4.2.1 - A definição da região do espaço-tempo em que o sistema de EDPs deve ser satisfeito 4-9
4.2.2- A definição do sistema de EDPs 4-9
4.2.3- A definição das condições iniciais do sistema modelado 4-17
4.2.4- A definição das condições de fronteira do sistema modelado 4-21
4.3 - A classificação do modelo 4-22
4.3.1 - A classificação do modelo quanto à forma de obtenção e de utilização 4-22
4.3.2 - A classificação do modelo quanto ao modo de representação (exposição) 4-23
4.3.3 - A classificação das equações do sistema que definem o modelo quanto à sua geometria 4-26
4.3.4 - A classificação do modelo quanto ao número de graus de liberdade 4-27
4.4 - Restrições ao modelo 4-28
4.5 - Conclusões 4-29
4.6 - Bibliografia e referências bibliográficas 4-30

5 - A solução numérica modelos matemáticos associados ao modelo global linear

5.1 - Introdução 5-3

5.2 - Aspectos teóricos, gerais e fundamentais, a considerar na resolução numérica de problemas com equações diferenciais 5-4

5.2.1 - O domínio de discretização de equações com uma e duas variáveis independentes 5-4

5.2.2 - Distâncias e normas 5-7

5.2.3 - Aproximação de funções reais de variável real baseada numa expansão em série de Taylor e equações de diferenças 5-11

5.2.4 - Álgebra matricial e resolução numérica de um problema diferencial linear 5-20

5.2.5 -Análise numérica de um problema matemático que envolva equações diferenciais 5-24

5.3 - A resolução do problema matemático em regime estacionário 5-44

5.3.1 - Teoria, geral e fundamental, de suporte à resolução numérica de problemas de EDOs de 1ªordem com condições iniciais conhecidas 5-45

5.3.2 - A estratégia adoptada para obtenção da solução do problema matemático em regime estacionário 5-72

5.4 - A resolução do problema matemático em regime transiente 5-75

5.4.1 - Teoria geral de suporte à resolução numérica de problemas de EDPs de 1ªordem com condições de fronteira conhecidas 5-75

5.4.2 - A estratégia adoptada para obtenção da solução do problema matemático linear, em regime transiente 5-81

5.4.3 - A estratégia adoptada para obtenção da solução do problema matemático não linear em regime transiente 5-88

5.5 - Conclusões 5-92

5.6 - Bibliografia e referências bibliográficas 5-93

6 - A validação dos resultados do modelo global

6.1 - Introdução 6-3

6.2 - A organização da investigação laboratorial 6-4

6.2.1 - A aquisição de dados de perda de carga ao longo da coluna 6-7

6.2.2 - A aquisição de dados de transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa 6-11

6.3 - A validação do modelo numérico que traduz o regime estacionário 6-17

6.3.1 - A solução analítica do sistema diferencial 6-18

6.3.2 - A solução numérica do sistema diferencial 6-21

6.4 - A validação do modelo numérico que traduz o regime transiente 6-32

6.4.1 - A solução numérica do sistema diferencial linear 6-32

6.4.2 - A solução numérica do sistema diferencial não linear 6-56

6.5 - A validação do modelo físico e matemático 6-73

6.5.1 - Resultados do modelo linear 6-80

	6.5.2 - Resultados para o modelo não linear	6-83
6.6 -	Aferição da qualidade do modelo global	6-93
	6.6.1 - Concordância entre a teoria e a prática, em regime estacionário	6-94
	6.6.2 - Concordância entre a teoria e a prática, em regime transiente	6-109
6.7 -	Conclusões	6-113
6.8 -	Bibliografia e referências bibliográficas	6-115

7 - Síntese de conclusões

7.1	Conclusões sobre o trabalho realizado	7-3
7.2	Possibilidades de desenvolvimentos futuros	7-8

Anexo A Bases de dados utilizadas na construção do software

Anexo B Estimativa dos coeficientes de difusão de um composto orgânico volátil na água e no ar e das principais propriedades físicas das fases líquida e gasosa

B.1 -	Introdução	B-3
B.2 -	Modelos de quantificação de parâmetros	B-3
	B.2.1 - Coeficientes de difusão	B-3
	B.2.2 - Densidade	B-4
	B.2.3 - Viscosidade	B-5
	B.2.4 - Tensão superficial	B-5
B.3 -	Bibliografia e referências bibliográficas	B-6

Anexo C A instalação laboratorial para simulação do arrastamento por ar

C.1 -	Introdução	C-3
C.2 -	Memória descritiva e justificativa do projecto de pré-dimensionamento da coluna e respectivos acessórios	C-3
	C.2.1 - A selecção do contaminante da água	C-4
	C.2.2 - A selecção do enchimento da coluna	C-5
	C.2.3 - O diâmetro da coluna	C-6
	C.2.4 - Os caudais de ar e de água	C-6
	C.2.5 - A altura da coluna	C-7
	C.2.6 - O prato de suporte	C-8
	C.2.7 - O prato de retenção do enchimento	C-9
	C.2.8 - O distribuidor de líquido	C-9
	C.2.9 - O prato de redistribuição de líquido	C-11
	C.2.10 - O orifício de entrada de gás	C-11
	C.2.11 - O distribuidor de gás	C-12
	C.2.12 -O orifício de saída de gás	C-12
	C.2.13 -O orifício de saída de líquido	C-12
C.3 -	Apresentação de pormenores construtivos da instalação laboratorial	C-13

C.3.1 - O enchimento C-13
C.3.2 - A célula C-13
C.3.3 - O orifício de saída de água C-13
C.3.4 - O orifício de saída de ar C-14
C.3.5 - O sistema de admissão de água à coluna C-14
C.3.6 - O distribuidor de líquido C-15
C.3.7 - O redistribuidor de líquido C-15
C.3.8 - O sistema de admissão de ar à coluna C-16
C.3.9 - O sistema de medição da pressão no interior da coluna C-17
C.3.10 - Pontos de amostragem C-17
C.3.11 - O equipamento de leitura de mostras de efluente C-17
C.4 - Bibliografia e referências bibliográficas C-17

Anexo D Resultados laboratoriais

Lista de abreviaturas e símbolos

Alfabeto romano

Símbolo	Significado	Unidade
$a\,;a_t$	Área superficial total disponível para a transferência de massa, específica do enchimento seco, por unidade de volume de enchimento	$\lfloor m^2.m^{-3} \rfloor$
a_e	Área da interface gás-líquido, específica do enchimento molhado, por unidade de volume de enchimento (referida por Fair *et al.*); área efectiva	$\lfloor m^2.m^{-3} \rfloor$
a_i	Área da interface gás-líquido, específica do enchimento molhado, por unidade de volume de enchimento (referida por Billet *et al.*)	$\lfloor m^2.m^{-3} \rfloor$
a_h	Área superficial hidráulica, específica do enchimento molhado, por unidade de volume de enchimento (referida por Billet *et al.*)	$\lfloor m^2.m^{-3} \rfloor$
a_W	Área da interface gás-líquido, específica do enchimento molhado, por unidade de volume de enchimento (referida por Onda *et al.*)	$\lfloor m^2.m^{-3} \rfloor$
$a_\#$	Parâmetro empírico	Adimensional
A	Coeficiente de regressão tabelado utilizado no cálculo da constante de Henry	Adimensional
A^*	Coeficiente de regressão tabelado utilizado no cálculo da constante de Henry	Adimensional
A_C	Área da secção transversal da coluna	$\lfloor m^2 \rfloor$
B	Coeficiente de regressão tabelado utilizado no cálculo da constante de Henry	Adimensional
C	Concentração molar, por unidade de volume	$\lfloor mol.m^{-3} \rfloor$
Ca	Capilaridade	Adimensional
calibre	Calibre do enchimento	$[m]$
C_F	Parâmetro empírico de Cummins interveniente no cálculo da abcissa do ábaco de Eckert	Adimensional
C_{Fl}	Constante de Billet, a considerar na inundação	Adimensional
C_G	Constante de Billet, a considerar na transferência de massa da fase gasosa	Adimensional
C_h	Constante de Billet, a considerar na retenção de líquido	Adimensional

C_L	Constante de Billet, a considerar na transferência de massa da fase líquida	Adimensional
C_P	Constante de Billet, a considerar na perda de carga	Adimensional
C_S	Constante de Billet, a considerar no ponto carregamento	Adimensional
d	Diâmetro	$[m]$
D	Difusividade	$[m^2.s^{-1}]$
E	Parâmetro empírico interveniente no cálculo da abcissa do ábaco de Eckert	Adimensional
f	Factor de correcção	Adimensional
F_e	Factor específico do enchimento; Factor de fricção do ar no enchimento;	Adimensional
F_G	Factor de capacidade do gás	$\left[kg^{\frac{1}{2}}m^{-\frac{1}{2}}.s^{-1}\right]$
		$\left[Pa^{-\frac{1}{2}}\right]$
g	Aceleração devida à gravidade	$[m.s^{-2}]$
G	Fluxo mássico do gás	$[kg.m^{-2}.s^{-1}]$
		$[mol.m^{-2}.s^{-1}]$
$\left(\frac{G}{L}\right)$	Relação volúmica entre fases	$[m^3.m^{-3}]$
h_L	Retenção de líquido no interior da coluna; "holdup"	$[m^3.m^{-3}]$
H	Constante de Henry	$[atm.m^3mol^{-1}]$
H'	Constante de Henry adimensional	Adimensional
HTU	Altura da unidade de transferência de massa	$[m]$
k_1	Constante de integração	Adimensional
k	Coeficiente de transferência de massa	$[m.s^{-1}]$
K_La	Coeficiente global de transferência de massa da fase líquida	$[s^{-1}]$
l	Espessura do filme	$[m]$
L	Fluxo mássico de líquido	$[kg.m^{-2}.s^{-1}]$
		$[mol.m^{-2}.s^{-1}]$
M	Massa molecular	$[g.gmol^{-1}]$
	Parâmetro empírico interveniente no cálculo da abcissa do ábaco de Eckert	Adimensional
n	Parâmetro da equação de Sherwood	Adimensional

N_P	Número de elementos individuais de enchimento por metro cúbico	Adimensional
N	Velocidade de transferência de massa por unidade de área de enchimento; caudal molar de difusão do composto orgânico volátil, por unidade de área; fluxo molar	$[mol.m^{-2}.s^{-1}]$
NTU	Número de unidades de transferência	Adimensional
P	Pressão parcial na fase gasosa	$[atm]$
Q	Caudal volumétrico	$[m^3.s^{-1}]$
QM	Caudal mássico; caudal mássico molar	$[kmol.s^{-1}]$; $[kg.s^{-1}]$
R	Constante universal do gás	$[atm.m^{-3}mol^{-1}K^{-1}]$
s	Espessura do filme	$[m]$
S	Factor de extracção ou *stripping*	Adimensional
Sol	Solubilidade	$[mol.m^{-3}]$
t	Duração do contacto entre fases	$[s]$
T	Temperatura operatória	$[°K]$
u	Velocidade superficial	$[m.s^{-1}]$
$\overline{u}_L$	Velocidade local do líquido	$[m.s^{-1}]$
$\overline{u}_G$	Velocidade média efectiva do gás	$[m.s^{-1}]$
V	Volume	$[m^3]$; $[l]$
VM	Volume molal	$[m^3mol^{-1}]$
W	Grau de humedecimento	Adimensional
x	Fracção molar da concentração do cov na fase líquida; concentração na fase líquida; abcissa do ábaco de Eckert	$[mol.mol^{-1}]$; $[mol.m^{-3}]$; $[mol.m^{-3}]$; $[ppm]$[1]; $[mg.l^{-1}]$; $[mg.m^{-3}]$
X	Relação molar da concentração do COV na água	$[mol.mol^{-1}]$
y	Fracção molar da concentração do cov na fase gasosa; concentração na fase gasosa; ordenada do	$[mol.mol^{-1}]$; $[mol.m^{-3}]$;

1 $1ppm = \frac{\text{quantidade de constituinte}}{\text{quantidade total}} \times 10^6 = 10^{-4}\%$

	ábaco de Eckert.	$[ppm]$; $[mg.l^{-1}]$; $[mg.m^{-3}]$
Y	Relação molar da concentração do COV no ar	$[mol.mol^{-1}]$
z	Distância na direcção da difusão	$[m]$
Z	Altura da secção que contém o enchimento	$[m]$

Alfabeto grego

Símbolo	Significado	Unidade
$\alpha_{Sherwood}$	Parâmetro da equação de Sherwood	Adimensional
α_{Nguyen}	Parâmetro da equação de Nguyen	Adimensional
α_{Onda}	Parâmetro da equação de Onda	Adimensional
β_{Nguyen}	Parâmetro da equação de Nguyen	Adimensional
γ	Relação volumétrica entre fases	Adimensional
Δh	Desnível	$[m]$
ΔP	Perda de carga específica do enchimento	$[Pa.m^{-1}]$ $[m_{H_2O}.m^{-1}]$ $[in_{H_2O}.ft^{-1}]$
ε	Índice de vazios (porosidade) do enchimento	$[m^3.m^{-3}]$
λ	Factor de extracção "*Stripping factor*" (referida por Billet *et al.*)	Adimensional
μ	Viscosidade dinâmica	$[kg.m^{-1}.s^{-1}]$
ξ	Coeficiente de resistência	Adimensional
ρ	Densidade	$[kg.m^{-3}]$
σ	Tensão superficial	$[kg.s^{-2}]$
τ	Força de corte	$[N.m^{-2}]$
ψ	Factor de relação entre as viscosidades do líquido e da água	Adimensional
Ψ	Parâmetro de fluxo	Adimensional

Índices

Símbolo	Significado
actual	Actual
BASE	Base da coluna
C	Coluna; parede da coluna
calculo	De cálculo
cov	Composto orgânico volátil; contaminante
e	Enchimento; efectiva
f	Factor
Fl	Ponto de inundação
G	Gás , ar
$\dot{G}$	Fase transportadora gasosa
h	Hidráulico
i	Interface
in	Influente; à entrada
inund	Inundação
inv	Ponto de inversão de fases
L	Água; leito húmido
$\dot{L}$	Fase transportadora líquida
m	Molar
min	Mínimo
multiplo	Múltiplo
o	Superfície; leito seco
OT	Objectivo do tratamento
out	Efluente; à saída
P	Partícula de enchimento
s	Espessura de filme
S	Ponto de carga
TOPO	Topo da coluna
u	Leito seco
W	Água; humedecimento

Números adimensionais

Símbolo	Significado	Equação
Fr	Número de Froude	$Fr = \frac{L^2.a}{g.\rho^2} = \frac{u^2.a}{g}$
Re	Número de Reynolds	$\mathrm{Re} = \frac{L}{a.\mu} = \frac{u.\rho}{a.\mu}$
We	Número de Webber	$We = \frac{L^2}{a.\sigma.\rho} = \frac{u^2.\rho}{a.\sigma}$
Sc	Número de Schimdt	$Sc = \frac{\mu}{\rho.D}$

Notação matemática[2]

Símbolo	Significado
$\forall$	Quantificador universal
$\exists$	Quantificador existencial
$=$	Igual a
$\equiv$	Idêntico a
$\sim$	Assimptoticamente igual a
$\approx$	Semelhante a
$\neq$	Diferente de
$<$	Menor que
$\leq$	Menor ou igual a
$>$	Maior que
$\geq$	Maior ou igual a
$\wedge$	E
$\vee$	Ou

[2] Aqui, é apenas apresentado um resumo da notação matemática mais frequentemente utilizada ao longo da tese, uma vez que a restante, de carácter mais específico, é pontualmente apresentada em local apropriado sempre que for necessário.

$:$	Tal que
$\lvert\cdot\rvert$	Valor absoluto de um número real ou módulo de um número complexo
$\lVert\cdot\rVert$	Norma
$p \Rightarrow q$	A proposição p implica a proposição q
$p \Leftrightarrow q$	A proposição p implica a proposição q e vice-versa, isto é, as proposições p e q são equivalentes
i.e.	Isto é (do latim *id est*)
sse	Se e só se
i	$i = \sqrt{-1}$, unidade imaginária
$\mathrm{Re}(z)$	Parte real do número complexo z
$\mathrm{Im}(z)$	Parte imaginária do número complexo z
$S = \{1,2\}$	Conjunto S definido pelos elementos 1 e 2
$x \in A$	x pertence ao conjunto A
$A \subset B$	O conjunto A é subconjunto do conjunto B
$A \setminus B$	Diferença dos conjuntos A e B
$A \cup B$	União dos conjuntos A e B
$A \cap B$	Intersecção dos conjuntos A e B
R	Conjunto dos números reais
R^+	Conjunto dos números reais positivos, isto é, $R^+ = \{x : x \in R \wedge x > 0\}$
C	Conjunto dos números complexos
$[a,b]$	Intervalo fechado ou conjunto dos valores existentes entre a e b, inclusive
$]a,b[$	Intervalo aberto ou conjunto dos valores existentes entre a e b, exclusive
dim	Dimensão de um espaço linear
$C[a,b]$	Espaço das funções contínuas sobre o intervalo $[a,b]$
$C^k[a,b]$	Espaço das funções sobre o intervalo $[a,b]$ com derivadas contínuas até à ordem k
P_n	Espaço dos polinómios de grau igual ou inferior a n
$R^{m \times n}$	Espaço das matrizes reais com dimensão $(m \times n)$
$\underline{\underline{A}}$	Matriz A - letras maiúsculas com sublinhado duplo
$[a_{ij}]$	Coeficientes da matriz A posicionados na linha i e na coluna j
$cond(\underline{\underline{A}})$	Número de condição da matriz A
$\underline{\underline{I}}$	Matriz identidade
$\underline{\underline{A}}^{-1}$	Inversa da matriz A

$\underline{\underline{A}}^T$	Transposta da matriz A
$P_A(\lambda)$	Polinómio característico da matriz A
$\rho(\underline{\underline{A}})$	Raio espectral da matriz A
$\sigma(\underline{\underline{A}})$	Espectro da matriz A
$\underline{x}$	Vector x letras minúsculas com sublinhado simples
e^x	Exponencial de x
$\ln(x)$	Logaritmo natural (base e) de x
$\sin(x)$	Seno de x
$\cos(x)$	Co-seno de x
f	Função
$f^{(k)}(x)$	Derivada de ordem k da função f no ponto x
$\lim_{a \to b} f(x)$	Limite $f(x)$ quando a tende para b
EDO	Equação diferencial ordinária
EDP	Equação diferencial com derivadas parciais

Lista de figuras

Designação	Título	Página
Figura 1.1	A instalação típica de arrastamento por ar	1-5
Figura 2.1	Perdas de carga ao longo do enchimento [Coulson, 1975]	2-3
Figura 2.2	Equilíbrio de forças de fluxos em contracorrente num canal de uma coluna com enchimento [Billet, 1994]	2-15
Figura 2.3	Coluna com enchimento - vista geral e de pormenor [Bird, 1960]	2-32
Figura 2.4	O modelo das duas resistências de Whitman *et al.*	2-34
Figura 2.5	Representação esquemática de uma coluna com enchimento a operar em contracorrente, evidenciando o contacto diferencial sobre o qual o balanço de massa é feito	2-40
Figura 2.6	Diagrama da linha de operação da coluna de arrastamento por ar	2-42
Figura 3.1	Retenção de líquido na coluna como função da velocidade do gás, para cada velocidade de líquido [$m^3.m^{-2}.h^{-1}$] - valores obtidos com o modelo de Billet	3-8
Figura 3.2	Retenção de líquido na coluna em função da velocidade do gás, para cada velocidade de líquido [$m^3.m^{-2}.h^{-1}$] - valores obtidos com o modelo de Billet	3-8
Figura 3.3	Retenção de líquido na coluna em função da velocidade do líquido, para cada velocidade de gás [$m.s^{-1}$] - valores obtidos com o modelo de Billet	3-9
Figura 3.4	Perda de carga da fase gasosa ao longo da coluna em função da velocidade do gás, para cada velocidade de líquido [$m^3.m^{-2}.h^{-1}$] - valores obtidos com o modelo de Billet	3-9
Figura 3.5	Influência da variação da área específica do enchimento, a em [m^2m^{-3}], no cálculo da perda de carga, no modelo de Billet	3-11
Figura 3.6	Influência da variação da porosidade específica do enchimento, ε em [m^3m^{-3}], no cálculo da perda de carga, no modelo de Billet	3-11
Figura 3.7	Influência da variação da constante, específica do enchimento, C_S, no cálculo da perda de carga, no modelo de Billet	3-12
Figura 3.8	Influência da variação da constante, específica do enchimento, C_{Fl}, no cálculo da perda de carga, no modelo de Billet	3-12
Figura 3.9	Influência da variação da constante, específica do	3-13

	enchimento, C_h, no cálculo da perda de carga, no modelo de Billet	
Figura 3.10	Influência da variação da constante, específica do enchimento, C_P, no cálculo da perda de carga, no modelo de Billet	3-13
Figura 3.11	Perda de carga da fase gasosa ao longo da coluna - valores obtidos com os modelos de Billet e Robbins	3-15
Figura 3.12	Variação das razões $\frac{a_i}{a}$ e $\frac{a_h}{a}$ com a velocidade da água - valores obtidos com o modelo de Billet	3-18
Figura 3.13	Variação do coeficiente de transferência de massa da fase líquida, $k_L a$, com a velocidade da água - valores obtidos com o modelo de Billet	3-19
Figura 3.14	Variação do coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, $k_G a$, com a velocidade do ar, representada pelo factor de velocidade do gás - valores obtidos com o modelo de Billet	3-20
Figura 3.15	Influência da variação da área específica do enchimento, a em [m^2m^{-3}], no cálculo dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa, respectivamente, no modelo de Billet	3-21
Figura 3.16	Influência da variação da porosidade do enchimento, ε em [m^3m^{-3}], no cálculo dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa, respectivamente, no modelo de Billet	3-21
Figura 3.17	Influência da variação da constante, específica do enchimento, C_L e C_G, no cálculo dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa, respectivamente, no modelo de Billet	3-22
Figura 3.18	Variação do coeficiente de transferência de massa da fase líquida - valores obtidos com os modelos de Onda, Billet e Djebbar	3-24
Figura 3.19	Variação do coeficiente de transferência de massa da fase gasosa - valores obtidos com os modelos de Onda, Billet e Djebbar	3-24
Figura 3.20	Variação do coeficiente de transferência de massa da fase líquida - valores obtidos com os modelos de Onda, Djebbar e Djebbar**	3-25
Figura 3.21	Menu principal do software STRIPPING, de simulação do arrastamento por ar e dimensionamento de colunas de enchimento desordenado	3-28
Figura 3.22	Menu do software de simulação do comportamento de	3-35

	colunas com enchimento desordenado numa operação de arrastamento por ar	
Figura 3.23	Menu do software de dimensionamento de colunas com enchimento desordenado para arrastamento por ar	3-39
Figura 4.1	Diagrama das etapas consideradas no projecto de modelação [Golub e Ortega, 1992]	4-5
Figura 4.2	Elementos fundamentais a considerar na construção do modelo dinâmico de arrastamento por ar numa coluna com enchimento desordenado	4-9
Figura 4.3	Referencial utilizado na construção do modelo da coluna para arrastamento por ar	4-17
Figura 5.1	Malha de suporte à resolução numérica um sistema de equações diferenciais com duas variáveis independentes	5-5
Figura 5.2	Representação gráfica do intervalo de convergência de uma série de potências	5-18
Figura 5.3	Ocorrência de erros num processo de resolução de um problema matemático num computador [Valença, 1993]	5-25
Figura 5.4	Erro de truncatura local e global de uma função uni variável	5-39
Figura 5.5	Dependência contínua da solução do PCI dos dados iniciais [Aranda, 2000]	5-61
Figura 5.6	Representação geométrica do método de Euler progressivo, em R	5-64
Figura 5.7	Região de estabilidade absoluta (cor cinza) para o método de Euler explícito, no plano complexo ($z = \lambda \Delta z$)	5-70
Figura 5.8	Região de estabilidade absoluta (cor cinza) para o método de Euler Implícito, no plano complexo ($z = \lambda \Delta z$)	5-71
Figura 5.9	Região de estabilidade absoluta (cor cinza) para a regra do trapézio, no plano complexo ($z = \lambda \Delta z$)	5-72
Figura 5.10	Representação de uma malha rectangular para diferenças finitas	5-76
Figura 5.11	Representação do esquema de diferenças finitas implícitas	5-78
Figura 5.12	Representação do esquema de diferenças finitas explícitas	5-80
Figura 5.13	Representação matricial das condições de fronteira e iniciais para arranque do cálculo do sistema de EDPs	5-82
Figura 5.14	Referencial utilizado na discretização das EDPs	5-82
Figura 6.1	Esquema da instalação laboratorial [Otal, 2003]	6-5
Figura 6.2	Perda de carga por unidade de enchimento em função do factor de capacidade do ar, F_G - gráfico fornecido pelo fabricante [WWW, Rauschert]	6-7
Figura 6.3	Perda de carga por unidade de enchimento em função do factor de capacidade do ar, F_G - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios	6-9

Figura 6.4	Perda de carga por unidade de enchimento em função do factor de capacidade do ar, F_G - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios	6-11
Figura 6.5	Pormenor do primeiro sistema de homogeneização de afluente	6-12
Figura 6.6	Influência da homogeneização prévia da solução destinada ao arrastamento de tolueno por ar - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios	6-13
Figura 6.7	Pormenor do segundo sistema de homogeneização de afluente	6-14
Figura 6.8	Instalação utilizada para o estudo do comportamento dinâmico da coluna	6-15
Figura 6.9	Pormenor dos tanques de homogeneização das soluções de 100 e 500 ppm	6-16
Figura 6.10	Concentração de tolueno à saída da coluna - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios	6-16
Figura 6.11	Solução numérica vs solução analítica de (ST_1) com 20 pontos de discretização na altura z	6-23
Figura 6.12	Refinamento do passo de discretização e sua influência no erro de truncatura global - Simulação nº1	6-24
Figura 6.13	Idem - Simulação nº2	6-25
Figura 6.14	Idem - Simulação nº3	6-25
Figura 6.15	Idem - Simulação nº4	6-26
Figura 6.16	Idem - Simulação nº5	6-26
Figura 6.17	Idem - Simulação nº6	6-26
Figura 6.18	Perfis de concentração de tolueno em regime estacionário, nas condições de (ST_1) - solução numérica do PCI vs solução analítica para verificação da influência do passo de discretização na simulação nº5	6-28
Figura 6.19	Idem com uma perturbação no valor de $K_L a$ da matriz dos coeficientes do sistema diferencial de ± 0.001 $\left[\text{minutos}^{-1}\right]$	6-29
Figura 6.20	Idem com uma perturbação no valor de $K_L a$ da matriz dos coeficientes do sistema diferencial de ± 0.005 $\left[\text{minutos}^{-1}\right]$	6-30
Figura 6.21	Idem com uma perturbação no valor de $K_L a$ da matriz dos coeficientes do sistema diferencial de ± 0.01 $\left[\text{minutos}^{-1}\right]$	6-30
Figura 6.22	Superfícies de concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_2) - solução numérica do	6-34

	modelo linear com discretização de 10 pontos em altura e 15 pontos no tempo na opção gráfica do MatLab "surf"	
Figura 6.23	Idem para opção gráfica do MatLab "contourf"	6-35
Figura 6.24	Superfícies de concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_3) - solução numérica do modelo linear com discretização de 10 pontos em altura e 15 pontos no tempo na opção gráfica do MatLab "surf"	6-35
Figura 6.25	Idem para opção gráfica do MatLab "contourf"	6-36
Figura 6.26	Padrão da matriz esparsa, para intervalos de discretização de $NIz \times NIt = (4 \times 1)$, $NIz \times NIt = (4 \times 2)$ e $NIz \times NIt = (4 \times 3)$ correspondentes, respectivamente, ao estado estacionário, início do regime dinâmico e 1 unidade de tempo após o início do regime dinâmico	6-37
Figura 6.27	Padrão do bloco de repetição no tempo da matriz esparsa de suporte ao cálculo das superfícies de concentração em regime dinâmico, nas condições de (ST_2) e $NIz \times NIt = (4 \times 3)$	6-38
Figura 6.28	Padrão da matriz esparsa, para intervalos de discretização de $NIz \times NIt = (4 \times 3)$ e $NIz \times NIt = (5 \times 3)$ correspondentes a 1 unidade de tempo após o início do regime dinâmico com 5 e 6 pontos de discretização no espaço z, respectivamente	6-38
Figura 6.29	Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_2) ao fim de 5 minutos de operação - solução numérica do modelo linear sem qualquer perturbação, com discretização $NIz \times NIt = 4 \times 4$	6-39
Figura 6.30	Idem, com $NIz \times NIt = 9 \times 4$	6-39
Figura 6.31	Idem, com $NIz \times NIt = 499 \times 4$	6-40
Figura 6.32	Idem, com $NIz \times NIt = 4 \times 9$	6-40
Figura 6.33	Idem, com $NIz \times NIt = 4 \times 499$	6-41
Figura 6.34	Idem, com $NIz \times NIt = 39 \times 19$	6-41
Figura 6.35	Idem, com $NIz \times NIt = 44 \times 44$	6-42
Figura 6.36	Idem, com $NIz \times NIt = 99 \times 19$	6-42
Figura 6.37	Idem, com $NIz \times NIt = 599 \times 2$	6-42
Figura 6.38	Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_2) ao fim de 10 minutos de operação - solução numérica do modelo linear sem perturbação, com discretização $NIz \times NIt = 4 \times 4$	6-44
Figura 6.39	Idem, com $NIz \times NIt = 9 \times 4$	6-44
Figura 6.40	Idem, com $NIz \times NIt = 499 \times 4$	6-45
Figura 6.41	Idem, com $NIz \times NIt = 4 \times 9$	6-45

Figura 6.42	Idem, com $NIz \times NIt = 4 \times 499$	6-46
Figura 6.43	Idem, com $NIz \times NIt = 39 \times 19$	6-46
Figura 6.44	Idem, com $NIz \times NIt = 44 \times 44$	6-47
Figura 6.45	Idem, com $NIz \times NIt = 99 \times 19$	6-47
Figura 6.46	Idem, com $NIz \times NIt = 599 \times 2$	6-47
Figura 6.47	Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_3) ao fim de 5 e 10 minutos de operação - solução numérica do modelo linear com uma perturbação em degrau de 400 miligramas por litro, numa discretização $NIz \times NIt = 4 \times 4$	6-49
Figura 6.48	Idem, com $NIz \times NIt = 9 \times 4$	6-50
Figura 6.49	Idem, com $NIz \times NIt = 499 \times 4$	6-50
Figura 6.50	Idem, com $NIz \times NIt = 4 \times 9$	6-51
Figura 6.51	Idem, com $NIz \times NIt = 4 \times 499$	6-51
Figura 6.52	Idem, com $NIz \times NIt = 39 \times 19$	6-52
Figura 6.53	Idem, com $NIz \times NIt = 44 \times 44$	6-52
Figura 6.54	Idem, com $NIz \times NIt = 99 \times 19$	6-53
Figura 6.55	Idem, com $NIz \times NIt = 599 \times 2$	6-53
Figura 6.56	Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_5), ao fim de 5 minutos de operação - solução numérica do modelo não linear com uma perturbação em degrau (20%) na velocidade da fase líquida, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 10$ e $NPz \times NPt = 15 \times 10$	6-58
Figura 6.57	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 20 \times 10$ e $NPz \times NPt = 30 \times 10$	6-58
Figura 6.58	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 50 \times 10$ e $NPz \times NPt = 100 \times 10$	6-59
Figura 6.59	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 11$ e $NPz \times NPt = 10 \times 15$	6-59
Figura 6.60	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 20$ e $NPz \times NPt = 10 \times 30$	6-60
Figura 6.61	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 50$ e $NPz \times NPt = 10 \times 100$	6-60
Figura 6.62	Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_5), ao fim de 5 minutos de operação - solução numérica do modelo não linear com uma perturbação em degrau (20%) na velocidade da fase gasosa, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 10$ e $NPz \times NPt = 20 \times 10$	6-62
Figura 6.63	Idem, com uma discretização $NPz \times NPt = 30 \times 10$ e $NPz \times NPt = 50 \times 10$	6-62

Figura 6.64	Idem, com uma discretização $NPz \times NPt = 100 \times 10$	6-63
Figura 6.65	Idem, com uma discretização $NPz \times NPt = 10 \times 10$ e $NPz \times NPt = 10 \times 11$	6-63
Figura 6.66	Idem, com uma discretização $NPz \times NPt = 10 \times 15$ e $NPz \times NPt = 10 \times 20$	6-64
Figura 6.67	Idem, com uma discretização $NPz \times NPt = 10 \times 30$ e $NPz \times NPt = 10 \times 50$	6-64
Figura 6.68	Idem, com uma discretização $NPz \times NPt = 10 \times 100$	6-64
Figura 6.69	Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_5), ao fim de 15 minutos de operação - solução numérica do modelo não linear com uma perturbação em degrau (20%) na concentração e na velocidade da fase líquida numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 10$ e $NPz \times NPt = 15 \times 10$	6-66
Figura 6.70	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 20 \times 10$ e $NPz \times NPt = 30 \times 10$	6-66
Figura 6.71	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 50 \times 10$ e $NPz \times NPt = 100 \times 10$	6-67
Figura 6.72	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 11$ e $NPz \times NPt = 10 \times 15$	6-67
Figura 6.73	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 20$ e $NPz \times NPt = 10 \times 30$	6-68
Figura 6.74	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 50$ e $NPz \times NPt = 10 \times 100$	6-68
Figura 6.75	Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_5), ao fim de 15 minutos de operação - solução numérica do modelo não linear com uma perturbação em degrau (20%) na concentração da fase líquida e na velocidade da fase gasosa numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 10$ e $NPz \times NPt = 15 \times 10$	6-70
Figura 6.76	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 20 \times 10$ e $NPz \times NPt = 30 \times 10$	6-70
Figura 6.77	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 50 \times 10$ e $NPz \times NPt = 100 \times 10$	6-70
Figura 6.78	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 11$ e $NPz \times NPt = 10 \times 15$	6-71
Figura 6.79	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 20$ e $NPz \times NPt = 10 \times 30$	6-71
Figura 6.80	Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 50$ e $NPz \times NPt = 10 \times 100$	6-71
Figura 6.81	A função pedestal unitário e a translação temporal desta função de $n.\Delta$ unidades temporais	6-74

Figura 6.82	Esquema do processo de redução	6-75
Figura 6.83	Solução numérica do modelo dinâmico linear com uma perturbação em pedestal na concentração da fase líquida e na velocidade da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-80
Figura 6.84	Idem, para a fase gasosa	6-81
Figura 6.85	Solução numérica do modelo dinâmico linear com uma perturbação do tipo sinusoidal na concentração da fase líquida e na velocidade da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-81
Figura 6.86	Idem, para a fase gasosa	6-82
Figura 6.87	Solução numérica do modelo dinâmico linear com uma perturbação do tipo sinusoidal na concentração da fase líquida e na velocidade da fase gasosa (variante com componentes aleatórias), nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-82
Figura 6.88	Idem, para a fase gasosa	6-83
Figura 6.89	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação nula em todas as variáveis de entrada, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-83
Figura 6.90	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em degrau na concentração da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-84
Figura 6.91	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em degrau na velocidade da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-84
Figura 6.92	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em degrau na velocidade da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-85
Figura 6.93	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em degrau na concentração e no caudal da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-85
Figura 6.94	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em degrau na concentração da fase líquida e no caudal da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-86
Figura 6.95	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em pedestal na concentração da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-86
Figura 6.96	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com	6-87

	perturbação em pedestal na velocidade da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	
Figura 6.97	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em pedestal na velocidade da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-87
Figura 6.98	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em pedestal na concentração e no caudal da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-88
Figura 6.99	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em pedestal na concentração da fase líquida e no caudal da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-88
Figura 6.100	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação sinusoidal na concentração da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação 15 minutos de operação	6-89
Figura 6.101	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação sinusoidal na velocidade da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-89
Figura 6.102	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação sinusoidal na velocidade da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-90
Figura 6.103	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação sinusoidal na concentração e no caudal da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-90
Figura 6.104	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação sinusoidal na concentração da fase líquida e no caudal da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação	6-91
Figura 6.105	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação de 20% em degrau nas três variáveis de entrada, nas condições de (ST_4), ao fim de 15 minutos de operação	6-92
Figura 6.106	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação de 20% em pedestal nas três variáveis de entrada, nas condições de (ST_4), ao fim de 15 minutos de operação	6-92
Figura 6.107	Solução numérica do modelo dinâmico não linear com	6-93

	perturbação de 20% em sinusóide nas três variáveis de entrada, nas condições de (ST_4), ao fim de 15 minutos de operação	
Figura 6.108	Perda de carga por unidade de enchimento em função do factor de capacidade do ar, F_G - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios, e de simulação numérica	6-95
Figura 6.109	Perda de carga por unidade de enchimento em função do factor de capacidade do ar, F_G - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios, e de simulação numérica	6-97
Figura 6.110	Valores do coeficiente global de transferência de massa em cada ensaio, para uma preparação inicial de 200 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios, e de simulação numérica	6-99
Figura 6.111	Valores da altura da unidade de transferência de massa em cada ensaio, para uma preparação inicial de 200 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios, e de simulação numérica	6-99
Figura 6.112	Valores do coeficiente global de transferência de massa em cada ensaio, para uma preparação inicial de 200 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios, e de simulação numérica	6-101
Figura 6.113	Valores da altura da unidade de transferência de massa em cada ensaio, para uma preparação inicial de 200 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios, e de simulação numérica	6-101
Figura 6.114	Correlação de valores de perda de carga - valores experimentais obtidos na segunda campanha de ensaios VS valores teóricos	6-103
Figura 6.115	Correlação de valores de perda de carga - valores experimentais obtidos na segunda campanha de ensaios VS valores teóricos	6-104
Figura 6.116	Correlação de valores de perda de carga - - valores experimentais obtidos nas duas campanhas de ensaios VS valores teóricos	6-104
Figura 6.117	Valores de perda de carga (vermelho), recta de regressão (azul), canal de confiança a 95% em torno da média (verde) e canal de confiança a 95% em torno da recta de regressão	6-105

	(laranja)	
Figura 6.118	Correlação de valores de coeficiente global de transferência de massa - valores experimentais obtidos na primeira campanha de ensaios VS valores teóricos	6-106
Figura 6.119	Correlação de valores de coeficiente global de transferência de massa - valores experimentais obtidos na segunda campanha de ensaios VS valores teóricos	6-107
Figura 6.120	Correlação de valores de coeficiente global de transferência de massa - valores experimentais obtidos nas duas campanhas de ensaios VS valores teóricos	6-107
Figura 6.121	Valores de coeficiente global de transferência de massa (vermelho), recta de regressão (azul), canal de confiança a 95% em torno da média (verde) e canal de confiança a 95% em torno da recta de regressão (laranja)	6-108
Figura 6.122	Perfil de concentrações de tolueno na água, à saída da coluna, após resposta da coluna face a uma perturbação da fase líquida à entrada do tipo degrau, de 13.50 para 30 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios, e de simulação numérica	6-112
Figura 6.123	Idem - detalhe dos primeiros 8 minutos de operação	6-112
Figura C.1	Esquema da instalação laboratorial instalada	C-3
Figura C.2	O anel Raflux	C-12
Figura C.3	Perspectiva global da Instalação	C-13
Figura C.4	A coluna para carvão activado (por opção, não foi considerada)	C-14
Figura C.5	O reservatório de água e respectivo sistema de homogeneização de solução	C-14
Figura C.6	A bomba de admissão de água à coluna	C-14
Figura C.7	O distribuidor de líquido	C-15
Figura C.8	O distribuidor de líquido em funcionamento	C-15
Figura C.9	O redistribuidor de líquido	C-15
Figura C.10	O manómetro de ar	C-16
Figura C.11	O rotâmetro de ar	C-16
Figura C.12	O manómetro de ar	C-16
Figura C.13	O cromatógrafo e equipamento complementar	C-17

Lista de tabelas

Designação	Título	Página
Tabela 3.1	Valores de perdas de carga da fase gasosa ao longo do enchimento	3-16
Tabela 3.2	Variação dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa - valores obtidos com os modelos de Onda, Djebbar e Billet	3-26
Tabela 3.3	Listagem dos principais parâmetros utilizados no dimensionamento da coluna de arrastamento por ar para funcionamento à escala industrial	3-45
Tabela 3.4	Percentagens de remoção de TCE utilizadas na validação do código do software STRIPPING	3-45
Tabela 6.1	Matriz dos valores da perda de carga por unidade de enchimento - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios	6-9
Tabela 6.2	Matriz dos valores da perda de carga por unidade de enchimento - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios	6-10
Tabela 6.3	Matriz dos valores da percentagem de remoção de tolueno da água, para uma preparação inicial de 200 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios	6-13
Tabela 6.4	Matriz dos valores da percentagem de remoção de tolueno da água, para preparações iniciais de 100, 200 e 300 miligramas por litro, sob 23°C - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios	6-14
Tabela 6.5	Matriz dos valores da concentração de tolueno na água - resultados de simulação laboratorial em regime transiente, obtidos na segunda campanha de ensaios	6-17
Tabela 6.6	Matriz dos valores do erro de truncatura global da simulação do regime estacionário através do Método Explícito de Euler	6-27
Tabela 6.7	Matriz dos resultados numéricos obtidos após perturbação no parâmetro $K_L a$, para passos de discretização, em metros, de $dz = \{0.001, 0.0005, 0.0003, 0.0001\}$	6-31
Tabela 6.8	Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_2) com o modelo dinâmico linear sem qualquer perturbação,	6-43

em 5 minutos de operação

Tabela 6.9 Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_2) com o modelo dinâmico linear sem qualquer perturbação, em 10 minutos de operação 6-48

Tabela 6.10 Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_3) com o modelo dinâmico linear com uma perturbação em degrau, em 10 minutos de operação 6-54

Tabela 6.11 Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_5) com o modelo dinâmico não linear com uma perturbação em degrau na velocidade da fase líquida, em 5 minutos de operação 6-61

Tabela 6.12 Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_5) com o modelo dinâmico não linear com uma perturbação em degrau na velocidade da fase gasosa, em 5 minutos de operação 6-65

Tabela 6.13 Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_5) com o modelo dinâmico não linear com uma perturbação em degrau na concentração e na velocidade da fase líquida, em 5 minutos de operação 6-69

Tabela 6.14 Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_5) com o modelo dinâmico não linear com uma perturbação em degrau na concentração da fase líquida e na velocidade da fase gasosa, em 5 minutos de operação 6-72

Tabela 6.15 Matriz dos valores da perda de carga por unidade de altura de enchimento - valores experimentais obtidos na primeira campanha de ensaios VS valores teóricos 6-94

Tabela 6.16 Matriz dos valores da perda de carga por unidade de altura de enchimento - valores experimentais obtidos na segunda campanha de ensaios VS valores teóricos 6-96

Tabela 6.17 Matriz dos valores de parâmetros de transferência de massa, para uma preparação inicial de 200 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios, e de simulação numérica 6-99

Tabela 6.18 Matriz dos valores de parâmetros de transferência de massa, para preparações iniciais de 100, 200 e 300 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios, e de simulação numérica 6-100

Tabela 6.19 Matriz dos valores de correlação linear dos valores de perda de carga ao longo da altura de enchimento 6-102

Tabela 6.20 Matriz dos valores de correlação linear dos valores do 6-102

	coeficiente de global de transferência de massa, altura e número de unidades de transferência (altura média da coluna 1.08m)	
Tabela 6.21	Correlação de valores de perda de carga - sumário de resultados obtidos no módulo de análise de dados do Excel	6-105
Tabela 6.22	Correlação de valores de coeficiente global de transferência de massa - sumário de resultados obtidos no módulo de análise de dados do Excel	6-108
Tabela 6.23	Matriz dos valores da concentração de tolueno na água à saída da coluna, após resposta da coluna face a uma perturbação da fase líquida à entrada do tipo degrau, de 13.50 para 30 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios, e de simulação numérica	6-111
Tabela A.1	Matriz dos valores limite de concentração de COVs mais vulgares na água subterrânea (pbm ou μg/L)	A-2
Tabela A.2	Matriz das propriedades físico-químicas COVs mais vulgares [Lagrega, 1994], [Djebbar, 1998], [Treybal, 1980]	A-2
Tabela A.3	Matriz dos valores da Tensão superficial crítica do material de enchimento [Perry, 1984]	A-3
Tabela A.4	Matriz dos valores das características físicas dos materiais de enchimento não estruturados mais comuns [Seader, 1998]	A-3
Tabela B.1	Matriz dos valores dos incrementos de LeBas para determinação de volumes molais [Fiúza, 2002]	B-4
Tabela C.1	Propriedades físico-químicas do tolueno	C-4
Tabela C.2	Propriedades tóxicas do tolueno [ATSDR, 2001]	C-5
Tabela C.3	Características do rotâmetro	C-16
Tabela D.1	Matriz de quantificação da perda de carga da fase gasosa - resultados experimentais da simulação laboratorial obtidos na primeira campanha de ensaios	D-2
Tabela D.2	Matriz de quantificação da concentração de tolueno no ar - resultados experimentais da simulação laboratorial obtidos na primeira campanha de ensaios, sob 23°C e concentração à entrada, x_{in}, de 200 miligramas por litro	D-3
Tabela D.3	Matriz de quantificação da concentração de tolueno na água - resultados experimentais da simulação laboratorial obtidos na primeira campanha de ensaios, sob 23°C e concentração à entrada, x_{in}, de 200 miligramas por litro	D-4
Tabela D.4	Matriz dos valores das concentrações no ar à saída da coluna - valores experimentais obtidos na primeira	D-5

	campanha de ensaios	
Tabela D.5	Matriz dos valores das concentrações na água alimentada à coluna - valores experimentais obtidos na primeira campanha de ensaios	D-6
Tabela D.6	Matriz dos valores das concentrações na água à saída da coluna - valores experimentais obtidos na primeira campanha de ensaios	D-7
Tabela D.7	Matriz dos valores do número e altura da unidade de transferência e coeficiente global de transferência de massa em função dos caudais de gás e de líquido utilizados - valores experimentais obtidos na primeira campanha de ensaios VS valores teóricos (x_{in} e x_{out} valores médios)	D-8
Tabela D.8	Matriz de quantificação da perda de carga da fase gasosa - resultados experimentais da simulação laboratorial obtidos na segunda campanha de ensaios	D-9
Tabela D.9	Matriz de controlo analítico dos valores da percentagem de remoção de tolueno da água, em função da relação entre fases utilizada, para uma preparação inicial de x_{in} = 100 $\left[mg.l^{-1}\right]$ sob 23°C - valores obtidos na segunda campanha de ensaios	D-10
Tabela D.10	Idem, com x_{in} = 200 $\left[mg.l^{-1}\right]$	D-10
Tabela D.11	Idem, com x_{in} = 300 $\left[mg.l^{-1}\right]$	D-11

Capítulo 1

Introdução

Sumário:

Neste capítulo é apresentado, através de uma breve alusão à operação de arrastamento por ar em colunas com enchimento desordenado, às suas vantagens face a outros processos de separação e à utilidade de desenvolvimento de modelos de simulação e optimização numérica desta operação unitária, o contexto no qual se justifica efectuar esta tese. Por fim, é apresentada a metodologia adoptada, os objectivos estabelecidos, assim como o conteúdo e organização da dissertação.

Índice:

1.1 - Motivação

1.2 - Enquadramento do trabalho e objectivos a atingir

1.3 - Convenções

1.4 - Conteúdo e estrutura da dissertação

1.5 - Bibliografia e referencias bibliográficas

1.1 - Motivação

Em Portugal, os recursos hídricos subterrâneos constituem a maior fonte disponível de água doce. Esta água de origem subterrânea é, hoje em dia, cada vez mais utilizada no abastecimento de água para consumo humano e em múltiplas actividades industriais e agrícolas. No entanto, a dependência real do abastecimento doméstico e industrial face à água subterrânea não está ainda exactamente quantificada. Os trabalhos de levantamento de cadastro mais actuais são os publicados em 1991 pelo Ministério do Ambiente e Recursos Naturais [MARN, 1991] e em 1993 por Lobo [Lobo, 1993]. Nestes, a percentagem média de água subterrânea extraída para esses fins ronda os valores de 80% e de 73.3%, respectivamente.

A poluição de recursos hídricos subterrâneos com compostos orgânicos voláteis (COVs), fruto de acidente ou negligência, está geralmente associada a zonas de forte desenvolvimento industrial, sobre-exploração agrícola e grande densidade populacional sem o devido acompanhamento pela construção equilibrada de infra-estruturas de saneamento básico e de protecções ambientais. De facto, de entre as fontes de contaminação mais frequentes salientam-se os derramamentos destes solventes provenientes de reservatórios de gasolina, descargas acidentais e ilegais de efluentes industriais, que utilizam estes solventes no quotidiano inclusivamente como desengorduradores, e a infiltração de lixiviados provenientes de depósitos de resíduos químicos pesados.

De entre os COVs mais frequentemente encontrados na água subterrânea destacam-se o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno, o xileno, o dicloroeteno, o clorofórmio, o tricloroetileno, o naftaleno e a acetona. Estas substâncias, quimicamente estáveis, relativamente não bio-degradáveis e parcialmente solúveis na água, têm um ponto de ebulição inferior a 100°C e/ou uma pressão de vapor elevada (superior a 133.322 Pascal a 25°C), assim como uma constante de Henry adimensional superior a 0,01 [Metcalf, 1991], [Yang, 1991].

Alguns destes compostos, de origem industrial, são cancerígenos pelo que o impacte que daí advém para a saúde pública e para o ambiente é fortemente negativo. Ao reconhecer este facto, e sendo a poluição da água subterrânea uma realidade que se verifica com uma frequência alarmante e que atinge níveis preocupantes no nosso país, a comunidade europeia lançou uma série de programas e incentivos económicos permitindo ao Estado Português a elaboração de projectos de correcção e eliminação das carências existentes, quer no plano do controlo das causas que estão na origem da degradação da qualidade da água, quer no plano da legislação[1] ou no plano da reabilitação da água já afectada.

---

[1] A legislação que directamente diz respeito às normas da qualidade da água subterrânea para os diversos fins de utilização, e em particular para águas de consumo humano, assim como os valores máximos

É neste contexto que surge o actual interesse em explorar e desenvolver técnicas passíveis de serem utilizadas no processo de tratamento de aquíferos contaminados, que corrijam os níveis de concentração de poluentes, nomeadamente por COVs, antes de disponibilizar esta água para consumo humano.

Actualmente, as técnicas de remediação activa mais frequentemente implementadas para tratamento de água subterrânea contaminada com COVs são as tecnologias *"on-site"*, designadas genericamente por *"pump-and-treat"*, englobando bombagem da água contaminada para a superfície, o seu tratamento e consequente deposição em estações municipais de tratamento de água. É neste grupo de operações que se insere a tecnologia de arrastamento por ar.

O arrastamento por ar é um processo físico que consiste na promoção do contacto entre um líquido e um gás inerte de modo a remover os COVs dissolvidos no líquido fazendo-os passar para a fase gasosa, de modo a obter um líquido sem esses compostos ou a muito baixas concentrações. Esta operação, que se realiza na ausência de qualquer reacção química, baseia-se na volatilização dos COVs a qual se realiza por transferência de massa na interface gás-líquido, sendo controlada em grande parte pelas velocidades de difusão[2] dos componentes a remover, até se atingir um estado de equilíbrio. O equipamento utilizado para realizar este processo de separação é uma coluna com enchimento desordenado. Este tipo de colunas opera geralmente a pressões e temperaturas aproximadas das do ambiente de modo a não promover a vaporização na alimentação de líquido, podendo ser utilizada isoladamente ou em combinação com outros métodos como é o caso da adsorção por carvão activado[3].

recomendáveis (VMR) e valores máximos admissíveis (VMA) é constituída pelo Dec.Lei nº 243/2001 de 5 de Setembro que transpõe para a ordem jurídica interna do nosso país a directiva 98/83/CE da comunidade europeia. Os valores previstos para os COVs mais comuns são apresentados no anexo A desta tese.

2 Entende-se por difusão o transporte de uma substância provocado pela agitação térmica molecular, devido à existência de gradientes de concentração ou mesmo, como postulou Einstein, à existência de gradientes de potencial químico.

3 Sempre que estes compostos estão no estado de vapor são extremamente móveis e exigem, portanto, preocupação a nível ambiental, pois a sua presença na atmosfera pode causar riscos significativos para a saúde pública, pese embora a sua maior diluição [Metcalf, 1991].

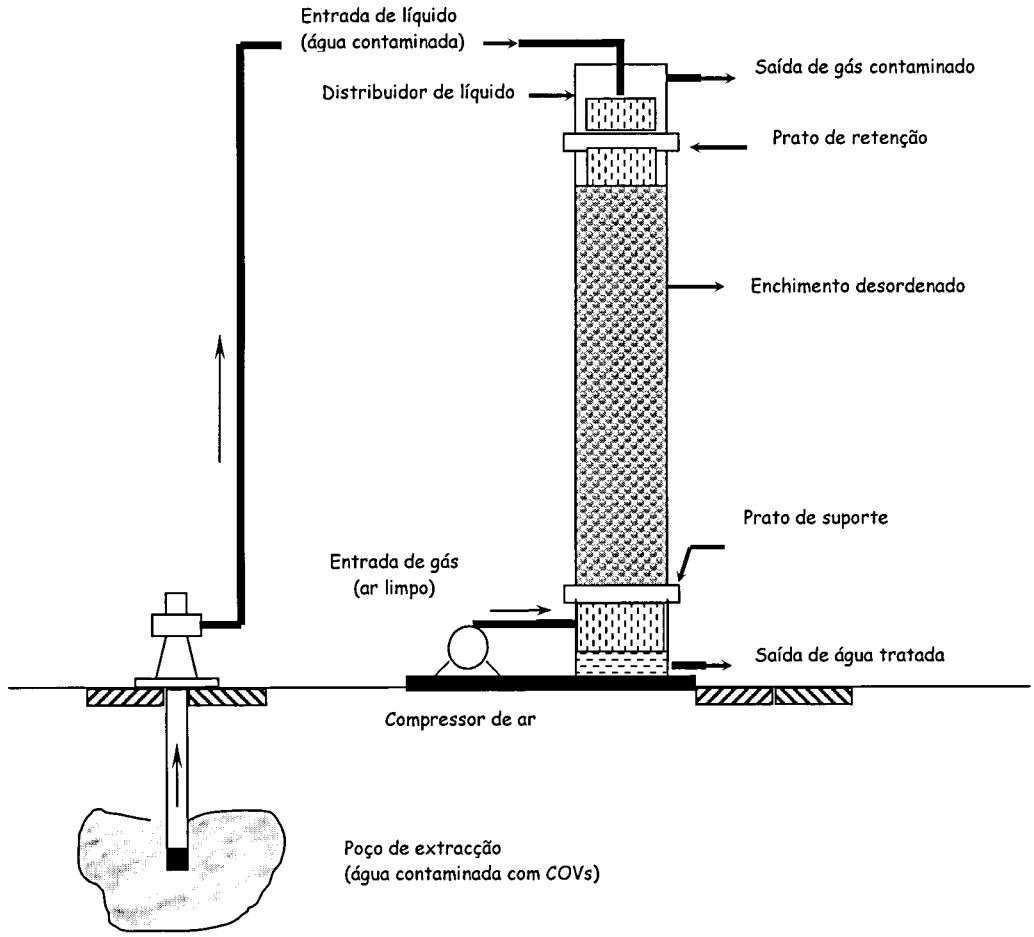


Figura 1.1 - A instalação típica de arrastamento por ar

Uma coluna típica é constituída por uma célula[4] (parede da coluna) parcialmente preenchida com peças pequenas de enchimento desordenado[5], um prato de suporte[6] e um

---

4 A célula é o invólucro da coluna propriamente dita e destina-se a armazenar todo o enchimento no seu interior. Uma célula típica tem uma secção circular ou rectangular e é montada na vertical de modo a garantir uniformidade na distribuição de líquido através do enchimento. A escolha do material a empregar na construção da célula está fortemente condicionada à resistência do material ao choque e à corrosão, na situação em presença, encontrando-se entre os materiais mais utilizados o metal, a cerâmica, o vidro e o plástico.

5 O enchimento empregue numa coluna destina-se a promover uma elevada área de contacto entre as fases, líquida e gasosa, e um elevado grau de turbulência nos fluidos de modo a possibilitar a transferência de massa através do arrastamento por ar. Comercialmente existem vários tipos de enchimento, cada um com as suas vantagens relativamente a preço, área de contacto disponível, regeneração da interface, perda de carga, peso e resistência à corrosão.

Os diferentes tipos de enchimentos desordenados são, geralmente, classificados de acordo com as suas propriedades físicas (calibre, área específica e porosidade) e a sua geometria (esferas, anéis e selas). De entre as formas mais populares salientam-se, por ordem cronológica, os anéis Raschig (anos 30), os anéis Pall (anos 50), os anéis Lessing, Selas Berl, Selas Intalox, anéis Glitsch, Norton, Nutter (anos 60, 70) [Mersmann,

prato de retenção[7] do enchimento, um distribuidor[8] e um prato de redistribuição[9] de líquido, um distribuidor de gás[10] e um orifício de saída de água[11] e um de gás[12]. A sua principal característica reside no facto de operar com fases em contracorrente. Assim, através de um grupo de bombagem, a água é introduzida pelo topo da coluna sob a forma de gotículas, constituindo uma fase descontínua, e deixada percolar através do enchimento, formando filmes distribuídos sobre a superfície do material de enchimento, enquanto que um compressor introduz, pela base da coluna, ar isento de qualquer contaminação, em contra-corrente através do espaço entre as partículas de enchimento, como uma fase contínua. Como consequência desta operação, uma grande quantidade de

---

1986]. A modernização das peças do enchimento, traduzida por formas mais elaboradas e com maior área específica, possibilita a obtenção de perdas de carga cada vez mais baixas e, consequentemente, dimensionamentos cada vez mais económicos.

6 O prato de suporte do enchimento, localizado na base da coluna, tem duas funções: suportar o enchimento sem restringir excessivamente os caudais de líquido e de gás e distribuir o caudal de gás. Embora os pratos de suporte convencionais sejam formados por grelhas perfuradas ou malhadas, nas quais o líquido e o gás passam através das mesmas aberturas, encontram-se também disponíveis no mercado pratos de suporte constituídos por grelhas com injectores de gás individualizados, onde o líquido e o gás têm distintas formas de passagem [Fadel, 1984], [Perry, 1984] e pratos de suporte em forma de cone [Peters, 1991], geralmente aplicado nas colunas de pequenos diâmetros de modo a que o gás seja uniformemente distribuído através do enchimento e que a possibilidade de redução de inundação no prato de suporte não se verifique [Peters, 1991].

7 O prato de retenção do enchimento, localizado no topo da coluna, é constituído por um prato perfurado ou rede resistente semelhante ao considerado no prato de suporte do enchimento e a sua principal função consiste em estabilizar a coluna para que o enchimento não saia da coluna nem se fracture, quando se opera com grandes caudais de gás e ocorre inundação.

8 A distribuição de líquido pelo topo da coluna e ao longo de toda a sua secção é concretizada através de um distribuidor de líquido, encontrando-se entre os mais frequentemente utilizados os pratos perfurados, os diques e os chuveiros [Kister, 1992]. Este equipamento garante que as gotas de líquido desçam pela coluna como um filme muito fino, molhando toda a superfície do enchimento.

9 Os pratos de redistribuição de líquido são localizados em zonas intermédias da coluna e destinam-se a reduzir a ocorrência de escoamentos preferenciais que fazem com que a passagem de líquido seja efectuada preferencialmente próximo da parede da coluna enquanto que a passagem de gás é efectuada apenas pelo centro. Neste contexto, certas regiões do enchimento da coluna ficam secas e, por conseguinte, é perdida parte da área da superfície activa do enchimento destinada à transferência de massa.

10 A distribuição do ar que intervém na operação de arrastamento é concretizada através do prato de suporte do enchimento e o enchimento propriamente dito.

11 A saída de líquido é efectuada através de um orifício com abertura suficiente de modo a não haver na célula uma altura de retenção de líquido superior à altura em que está localizado o orifício de entrada de gás [Coulson, 1975].

12 A saída de gás é efectuada através de um orifício com abertura suficiente de modo a não colocar a coluna sob pressão, independente da entrada de líquido e acima desta [Coulson, 1975].

área de contacto gás-líquido fica disponível, o que se traduz na eficiência da operação de transferência de massa [Treybal, 1980].

Embora o arrastamento por ar em colunas com enchimento desordenado seja uma operação unitária bastante bem estudada e desenvolvida ao nível da indústria da engenharia química, o seu emprego no controlo de COVs na indústria da água potável só passou a ser encarado a partir da década de 70 nos E.U.A., apresentando-se como um processo de tratamento de água contaminada extremamente inovador, simples e economicamente vantajoso quando comparado com outras tecnologias de tratamento[13]. Em 1986 a USEPA considera, em "Safe Drinking Water Act", que a operação de arrastamento por ar é a tecnologia disponível mais adequada ao tratamento dos COVs que mais frequentemente se encontram dissolvidos em água [Djebbar, 1998].

Estão publicados trabalhos sobre simulações experimentais do processo de arrastamento por ar, à escala laboratorial. Em todos eles se pode verificar que, por um lado, as condições operatórias de uma determinada remoção em concreto representam o factor condicionante da eficiência de uma coluna de arrastamento por ar e que, por outro lado, embora seja o enchimento quem proporciona a superfície de contacto e a turbulência necessária à transferência dos COVs da água para o ar, o desempenho alcançado e associado a uma determinada taxa de remoção não é apenas função do enchimento desordenado por si só mas é também função de dois parâmetros da coluna utilizada: o seu diâmetro e a sua altura. No entanto, em toda a literatura consultada neste campo, pouco ou nada se encontrou, quer relativamente ao comportamento dinâmico destas colunas, quer relativamente à construção e exploração de um modelo completo que traduza o processo de arrastamento por ar em regime estacionário e transiente.

O impacto na eficiência e no custo total desta operação de remoção está essencialmente associado a um conjunto de várias variáveis sendo as mais críticas as traduzidas pelo coeficiente global de transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa, $K_L a$, e pela perda de carga da fase gasosa no interior da coluna, ΔP. Estas duas variáveis dependem, fundamentalmente, de dois parâmetros: por um lado, os fluxos de ar e de água e, por outro lado, a forma e calibre das partículas de enchimento. O coeficiente global de transferência de massa da fase líquida depende ainda, obviamente, das características do contaminante a remover. Tradicionalmente, a quantificação destas duas variáveis em estado estacionário, $K_L a$ e ΔP, é facilmente efectuada a partir de várias correlações e modelos já publicados que permitem evitar não só o recurso a dados fornecidos pelos fabricantes do enchimento, cujos valores são quase sempre demasiado

13 A tecnologia de arrastamento por ar é economicamente rentável para concentrações de influente não superiores a algumas centenas de miligramas por litro e garante uma remoção superior a 90%. [Lagrega 1991], [Yang, 1991]. Em efluentes contaminados por vários COVs, a concentração total pode atingir os 375 ppm [Lamarche, 1989].

optimistas e traduzem apenas situações de operação particulares, mas também o esforço financeiro associado à obtenção de valores provenientes de testes laboratoriais numa instalação piloto.

Os avanços verificados no hardware dos computadores atraiu uma atenção especial por parte dos investigadores nesta área tendo sido divulgadas, a partir da década de 70, algumas aplicações de modelos de simulação em colunas com enchimento desordenado a operar em contracorrente resolvidos através da utilização de um comum PC. Estas simulações numéricas, embora permitissem poupar significativamente tempo e custos com equipamento genérico, manobravam os modelos de modo algo estanque e consideravam apenas o regime de operação estacionário não perturbado sendo, por isso, consideradas incipientes e algo imprecisas, obrigando os projectistas a incluir, necessariamente, factores de segurança generosos nos seus dimensionamentos [Eckert, 1961]; [Fair, 1982]; [Djebbar, 1998].

Neste contexto, os estudos em modelação e optimização deste processo de tratamento da água subterrânea, relacionando em simultâneo as várias variáveis intervenientes nos diferentes modelos de previsão num modelo único, contínuo e consistente, capaz de dar resposta realista a intervenções múltiplas e em tempo real, permitindo simular contaminações de vários tipos e distintas condições operatórias estão longe de estar completos, continuando a ser, hoje em dia, uma das prioridades no domínio da investigação em tecnologia química.

1.2 - Enquadramento do trabalho e objectivos a atingir

Castro e Fiúza [Castro, 1997] desenvolveram um modelo matemático de simulação capaz de descrever o processo de separação de COVs da água utilizando a tecnologia de arrastamento por ar, em regime estacionário e em regime transiente, com base nos modelos mais apropriados de perda de carga e de transferência de massa, dentro dos já conhecidos até à data, combinando-os de forma conveniente dentro da mesma unidade de transferência. Este modelo matemático fenomenológico era traduzido por um sistema de equações definidas em termos de equações com derivadas ordinárias (EDOs) e equações com derivadas parciais (EDPs) cujas características, equações hiperbólicas com condições de fronteira em domínios opostos, não permitiam à data, nem permitem, a utilização imediata de "*solvers*" habituais mais conhecidos no meio académico utilizados para integrar numericamente este tipo de equações (como, por exemplo, o módulo PDE do MatLab e o módulo PDECOL). Castro [Castro, 1997] e Fiúza [Fiúza, 1998] implementaram algoritmos adequados para ultrapassar esta dificuldade após discretização das equações do sistema com o método das diferenças finitas. Nesta fase foram, apenas, abordadas estratégias para resolver o modelo na sua forma linear.

A manipulação de matrizes esparsas, embora sendo um conceito relativamente recente quando aplicada a este tipo de sistemas, revelou ser uma excelente alternativa de resolução do sistema não-clássico de PDEs que traduz a dinâmica desta operação unitária e cuja discretização origina matrizes de grande dimensão de tratamento tradicional impraticável. De facto, na situação de teste com clorofórmio e água apresentada por Castro e Fiúza [Castro, 1997], os resultados obtidos, devidamente analisados e justificados, revelaram-se interessantes na medida em que, pese embora se tenha verificado uma ligeira discordância relativamente aos resultados obtidos através de simulação em laboratório, atestaram uma relativa robustez do modelo.

O principal objectivo desta tese é consolidar, prosseguir e dar continuidade ao trabalho efectuado sobre o modelo de parâmetros distribuídos de Castro e Fiúza através da implementação numérica do modelo matemático fenomenológico nas suas duas vertentes, linear e não linear, e da respectiva exploração e validação. As etapas principais a realizar são:

- Apresentar os fundamentos conceptuais que estão na base do processo de arrastamento por ar em colunas com enchimento desordenado, e inventariar os principais modelos matemáticos de quantificação da perda de carga da fase gasosa em leito desordenado no interior da coluna, ΔP, e do coeficiente global de transferência de massa da fase líquida, $K_L a$, existentes até à data. Estudar os efeitos da variação dos principais parâmetros após implementação em algoritmos numéricos individualizados e identificar quais os que mais correctamente quantificam estas variáveis através da avaliação das respectivas fiabilidades. Seleccionar o algoritmo mais adequado, em cada vertente, para acoplar, posteriormente, ao modelo matemático de parâmetros distribuídos de Castro e Fiúza [Castro, 1997];

- Propor novas extensões ao software desenvolvido por Castro e Fiúza [Castro, 1997] de modo a obter uma aplicação mais completa, que considere não só a possibilidade de ampliar o detalhe da descrição do meio da unidade de transferência através da interactividade entre novas e mais abrangentes bases de dados das variáveis associadas aos diversos modelos intervenientes neste processo de separação, mas também a sistematização e optimização de procedimentos. Esta ferramenta deverá permitir o controlo desta operação unitária através da possibilidade de previsão e observação das variáveis internas mais interessantes e, conforme o interesse do utilizador, a elaboração de um dimensionamento prévio destas colunas ou a simulação do seu comportamento em estado estacionário com possibilidade de verificação da influência dessas variáveis na dinâmica final do processo. O desenvolvimento desta aplicação deverá ser efectuado num ambiente computacional com interface gráfica mais amigável, eventualmente com recurso a características interactivas GUI, que

permita conduzir o utilizador de forma intuitiva pelos sucessivos módulos, solicitando progressivamente os dados necessários ao seu funcionamento e permitindo sempre o retrocesso para correcção e alteração de parâmetros em níveis anteriores;

- Efectuar o projecto de dimensionamento de uma nova coluna com enchimento desordenado assim como a sua construção para simulação laboratorial do arrastamento por ar, que colmate as lacunas verificadas na coluna utilizada em 1997 por Castro e Fiúza. Avaliar o seu desempenho sob a influência, quer de variações da relação entre débitos volumétricos das fases líquida e gasosa quer dos níveis de tratabilidade da água, e identificar quais os parâmetros dominantes no amortecimento do teor do COV residual na dinâmica final do processo. Caracterizar o comportamento e eficiência da coluna em regime operatório estacionário e transiente através do estudo da cinética do processo de remoção, com o acompanhamento das variáveis de saída (concentrações nas fases líquida e gasosa) no domínio do tempo e com determinação quer do tempo de arranque quer da resposta a alterações na estabilidade das condições de operação. Utilizar os resultados obtidos como ferramenta auxiliar na modelação e controle deste processo de separação.

- Desenvolver estratégias de abordagem numérica do modelo de simulação com parâmetros distribuídos de Castro e Fiúza [Castro, 1997] na sua versão hiperbólica linear de débitos constantes em regime estacionário e regime transiente formulado, respectivamente, em termos de EDOs e em termos de EDPs, considerando a discretização do sistema de equações através do método de diferenças finitas e a manipulação de matrizes esparsas. Avaliação da qualidade do modelo global com base no estudo da convergência, estabilidade e consistência do método que possibilita a obtenção das soluções numéricas, nos efeitos da variação dos vários parâmetros intervenientes e no grau de fiabilidade com que o modelo traduz a realidade simulada à escala laboratorial. Analisar o comportamento do sistema a perturbações padrão em regime transiente e, em particular, a sua resposta a um degrau no valor da concentração na água influente;

- Introduzir uma nova perturbação que combine duas alterações simultâneas nas variáveis do modelo de simulação com parâmetros distribuídos de Castro e Fiúza [Castro, 1997] representada pela consideração do modelo na sua versão original de débitos e concentrações não constantes, isto é, um sistema hiperbólico não linear com condições de fronteira em domínios opostos formulado em termos de EDOs, representativas do estado estacionário, e em termos de EDPs, representativas do estado transiente. Este modelo deverá ser igualmente resolvido numericamente através da aplicação do método de diferenças finitas e

da manipulação de matrizes esparsas, e submetido a uma validação global nas suas três componentes física, matemática e numérica.

1.3 - Convenções

A apresentação deste trabalho está de acordo com as principais normas portuguesas (NP) e internacionais (ISO - *International Standard Organization*) aplicáveis à apresentação de dissertações, nomeadamente a norma ISO 7144 (1986), e concretamente a norma ISO 214 para resumo, a norma ISO 2145 para a numeração das partes, a norma ISO 690 / NP 405-1 para bibliografia e referências bibliográficas e a norma ISO 832 / NP 3680 para abreviaturas [SDP-IPP, 1996].

Organização e numeração

Esta dissertação está dividida em capítulos, numerados com numeração árabe, de forma contínua, começando em 1, em cada divisão. Todas as páginas de cada capítulo são também numeradas consecutivamente em numeração árabe, iniciada logo a partir da primeira folha impressa, sendo a página de título contada mas não numerada. As divisões sucessivas de cada capítulo são também numeradas de forma contínua, recomeçando em 1 em cada divisão, sendo os números respeitantes a cada sub-nível (sub-capítulos) separados por ponto. Por sua vez, cada sub-capítulo encontra-se dividido em secções numeradas com três números separados por pontos, correspondendo o primeiro ao capítulo e o segundo ao sub-capítulo.

As equações e expressões são marginadas, com um espaço relativamente à margem, separadas do restante texto por um espaço extra e identificadas por números consecutivos, separados por um traço, colocados entre parênteses no extremo direito da linha. O primeiro número é referente ao capítulo em que a equação se insere e o segundo é referente à equação propriamente dita.

As figuras e tabelas de valores seguem o mesmo princípio pelo que são, também, marginadas com um espaço relativamente à margem, separadas do restante texto por um espaço extra e identificadas por números consecutivos, separados por um ponto, sendo o primeiro número é referente ao capítulo em que a figura ou tabela se insere e o segundo é referente à figura ou tabela propriamente dita.

Efeitos tipográficos

Na identificação dos capítulos, sub-capítulos e secções é utilizado o efeito tipográfico negrito, assim como na identificação das figuras e tabelas de valores.

O efeito tipográfico itálico é utilizado nos resumos individuais dos capítulos e nas designações em língua inglesa não susceptíveis de tradução conveniente.

Bibliografia e referências bibliográficas

As referências bibliográficas citadas no texto são constituídas por dois elementos separados por vírgula e dentro de parênteses rectos, sendo o primeiro elemento da referência correspondente ao autor ou autores do texto referenciado e o segundo correspondente ao ano de publicação do texto. No caso de existir mais do que uma referência do mesmo autor no mesmo ano, é considerada uma letra minúscula junto ao ano de edição do respectivo texto. Quando um determinado texto referenciado for da autoria de vários autores, apenas se indicará na citação o nome do primeiro autor seguindo de *et al.* sendo os restantes autores identificados na lista de referências bibliográficas. Optou-se por, no final de cada capítulo, apresentar a lista da selecção das obras consultadas e referidas, organizada alfabeticamente.

Abreviaturas, símbolos e notação matemática

É apresentada uma lista de abreviaturas, símbolos e notação matemática com carácter generalista.

As variáveis são designadas por letras minúsculas ou maiúsculas. O traço superiormente colocado é utilizado para indicar que se trata de um valor médio (ex. $\overline{x}$) e o acento circunflexo é utilizado para indicar que se trata de um valor estimado (ex. $\hat{x}$). Os vectores são representados em letra minúscula com sublinhado simples (ex. $\underline{x}_i$) e os seus elementos em índice com letra minúscula. As matrizes são representadas com letras maiúsculas com sublinhado duplo sendo os seus elementos representados como os dos vectores (ex. $\underline{\underline{A}}_i$). A transposição de vectores e matrizes é indicada por T (ex. $\underline{x}^T$).

O sistema de unidades de medida utilizado é o sistema internacional. Quando, pontualmente, é utilizado um sistema diferente, o mesmo é referenciado caso a caso. Todos os números, à omissão de indicação de outra base, serão representados na base decimal.

Outras convenções, além das indicadas, são referidas adicionalmente à medida que aparecem no texto.

1.4 - Conteúdo e estrutura da dissertação

Esta tese está dividida em quatro partes, sendo a primeira considerada uma parte inicial, a que se segue o corpo da tese propriamente dita, os anexos e a parte final.

Na parte inicial, constituída pela folha de capa, página de título, página de dedicatória, agradecimentos, resumo, índice, lista de abreviaturas e símbolos, lista de figuras e, por fim, uma lista de tabelas.

O corpo da tese propriamente dita, é constituído pelo texto principal, com as respectivas figuras e tabelas essenciais, e a lista de bibliografia e referências bibliográficas utilizadas. O texto principal tem início com uma introdução que relaciona o presente trabalho com a investigação anterior na área, e termina com uma conclusão.

No primeiro capítulo, efectua-se uma introdução na qual se descreve a tecnologia de arrastamento por ar como sendo um dos processos mais adequados ao tratamento da água subterrânea contaminada por COVs destinada a consumo humano e se justifica a importância e a necessidade de investigação em modelação desta tecnologia de separação, quer em regime estacionário, quer em regime transiente, com desenvolvimento e aplicação de estratégias numéricas adequadas, e de concepção de critérios de optimização de padrões de qualidade da água. Por fim, identificam-se os objectivos a atingir e apresenta-se um sumário do conteúdo da tese.

No capítulo dois, apresenta-se a fundamentação teórica do processo de arrastamento por ar em colunas com enchimento desordenado e faz-se uma breve apresentação do exaustivo levantamento efectuado sobre o estado do conhecimento dos modelos matemáticos mais populares de previsão da perda de carga da fase gasosa e do coeficiente de transferência de massa. Posteriormente, define-se e identifica-se a gama de valores ideal que os parâmetros, perda de carga e constante adimensional da Lei de Henry de um COV, patentes na operacionalidade e num dimensionamento tradicional destas colunas devem tomar de modo que uma operação de remoção de COVs através de arrastamento por ar seja possível e economicamente viável. Por fim, efectua-se uma apreciação pessoal e conclusiva destes modelos, com vista a sustentar as justificações das opções a tomar ao longo do trabalho a desenvolver nesta tese.

No capítulo três, apresenta-se um estudo crítico das correlações de previsão da perda de carga da fase gasosa e dos coeficientes de transferência de massa, detalhando as respectivas condições de aplicabilidade e limitações, e apresentando resultados das simulações efectuadas com respectivas conclusões. Posteriormente, investiga-se a melhor abordagem para o desenvolvimento de um software que permita, não só a simulação numérica dos parâmetros mais úteis e relevantes intervenientes num processo de arrastamento por ar em colunas com enchimento desordenado, nomeadamente a

perda de carga e a transferência de massa num sistema gás-líquido em regime estacionário, invariante no tempo e linear, mas também o seu respectivo dimensionamento. Por fim, efectua-se uma apresentação da estrutura e principais características da aplicação STRIPPING, concebida para MatLab e implementada de acordo com os aspectos teóricos que caracterizam a operação e o dimensionamento da coluna de um determinado sistema gás-líquido e com as respectivas conclusões apresentadas no capítulo anterior. Nesta apresentação é efectuada referência à iniciação dos programas e movimento ao longo dos diversos menus, assim como à definição das variáveis independentes e dependentes. A título de demonstração, de verificação e de teste do seu bom funcionamento, executa-se um exemplo completo de utilização baseado no trabalho publicado por Hand [Hand, 1986].

No capítulo quatro, apresenta-se a formulação do modelo matemático fenomenológico concebido por Castro e Fiúza [Castro, 1997] desenvolvido sob uma fundamentação teórica com carácter sistémico, em termos de equações de balanço de massa para uma determinada secção de volume infinitesimal, e traduzido num sistema de EDOs e num sistema de EDPs, para situações de estado estacionário e transiente respectivamente. O modelo formulado, que permite prever, na sua forma mais genérica, a performance e os perfis de concentração numa unidade de arrastamento por ar em qualquer regime de funcionamento uma vez definidas as condições iniciais e de fronteira, é devidamente classificado.

O capítulo cinco tem como objectivo principal a apresentação de uma estratégia de resolução do modelo matemático de simulação da dinâmica do arrastamento por ar numa coluna com enchimento desordenado construído por um sistema de equações não lineares hiperbólicas e com condições de fronteira localizadas em domínios opostos. Dado que este tipo de sistema não é resolúvel através do software disponível: PDECOL e COLNEW, para EDPs e ODEs, respectivamente, a exposição da estratégia adoptada pressupõe que o conteúdo deste capítulo se encontre dividido em duas partes, para melhor ordenação dos assuntos. Na primeira parte, é efectuada de forma bastante prática e informal, uma vez que fugiria ao objectivo deste trabalho, uma apresentação preliminar do tratamento numérico de equações diferenciais discretizadas através de diferenças finitas centrado na opção da utilização dos métodos de integração de passo único mais populares e de fácil aplicação, onde são abordados não só os tópicos de aritmética computacional considerados indispensáveis na aplicação de métodos numéricos de resolução de problemas matemáticos em computador, mas também os teoremas, as definições e os conceitos de análise de um método numérico de resolução de problemas diferenciais lineares e não lineares, com particular destaque em condições de consistência, estabilidade e convergência. É também apresentada, embora sem demonstração muito detalhada, a vantagem da organização e tratamento de problemas deste tipo de problemas na forma matricial e concretamente da utilização de técnicas de manipulação de matrizes esparsas como uma poderosa ferramenta de trabalho quando utilizada com habilidade e destreza. Posteriormente, apresentam-se as

estratégias adoptadas para obtenção da solução do sistema quer em regime estacionário, quer em regime transiente (linear e não-linear). Cada estratégia seleccionada é descrita através de algoritmo matemático individual que prevê que cada código possa ser escrito e tratado separadamente como um sistema de equações diferenciais algébricas, assim como as condições iniciais e de fronteira, mas que, simultaneamente, se completem.

No capítulo seis é investigada, com relativa exaustão, a aplicabilidade do modelo de Castro e Fiúza (quer na versão linear, quer na não linear) e efectuada a sua validação global. Numa primeira fase, é efectuada a caracterização da situação de teste laboratorial, apresentada a forma da organização dos ensaios experimentais realizados e expostos os resultados aí obtidos. Posteriormente, é efectuada a validação dos dois modelos numéricos adoptados, o que possibilita a resolução do problema com condições iniciais (PCI), que traduz o regime estacionário, e o que possibilita a resolução do problema com condições de fronteira (PCF), que traduz o regime transiente. Seguidamente, é efectuada a validação do modelo físico e matemático centrada numa conscienciosa discussão e análise crítica de todos os resultados obtidos, em particular no exame do efeito dos erros e desvios nas variáveis de medida intervenientes nos cálculos de simulação laboratorial e numérica e na resposta do modelo a perturbações padrão.

Por fim, no capítulo sete, são sumariadas e apresentadas as conclusões gerais deste trabalho e efectuadas sugestões e recomendações para futuras investigações.

Em anexo são apresentadas as bases de dados utilizadas na construção do software, os modelos utilizados na estimativa dos coeficientes de difusão de um composto orgânico volátil na água e no ar e das principais propriedades físicas das fases líquida e gasosa, a memória descritiva e justificativa do projecto de pré-dimensionamento da coluna e respectivos acessórios com apresentação dos pormenores construtivos da instalação utilizada na simulação laboratorial do arrastamento por ar, assim como os resultados laboratoriais obtidos.

1.5 - Bibliografia e referencias bibliográficas

[Arnold, 1999] Arnold, F. C. (Outubro, 1999). *Evaporation of pure liquids from open surfaces.* U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC 20460.

[Bower, 1988] Bower, E.; Kavanaugh, M.C. (Agosto, 1988). *Coping with groundwater contamination.* Journal WPCF, vol. 60, nº8, p.1415-1427.

[Castro, 1997] Castro, A.C.M. (1997). *Projecto, modelagem e simulação de*

colunas de arrastamento por ar para tratamento de água subterrânea contaminada por compostos orgânicos voláteis. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Portugal.

[Coker, 1991] Coker, A.K. (Novembro, 1991). *Understand the basics of packed-column design.* Chemical Engineering Progress, p.93-99.

[Coulson, 1975] Coulson, J.M.; Richardson, J.F. (1975). *Tecnologia Química - volume II - operações unitárias.* Fundação Calouste Gulbenkian - 2ª edição.

[Djebbar, 1998] Djebbar, Y. (1998). *Prediction of mass transfer coefficients of air stripping packed towers for volatile organic compound removal.* Tese de Doutoramento em Engenharia Civil. Universidade de Otava - Canadá.

[Eckert, 1961] Eckert, John S. (Setembro, 1961). *Design techniques for sizing packed towers.* Chemical Engineering Progress, vol.57, nº9, p.54-58.

[Fadel, 1984] Fadel, T. M. (Janeiro, 1984). *Selecting packed column auxiliaries.* Chemical Engineering p.71-76.

[Fiúza, 1998] Fiúza, A. (1998). *Sparse matrices as a practical way to solve systems of partial equations when boundary conditions are in opposite locations.* 2nd Meeting on Numerical Methods for Differential Equations. Departamento de Matemática da Universidade de Coimbra.

[Kister, 1992] Kister, Henry Z. (1992). *Distillation design.* McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series.

[Kunesh, 1987] Kunesh, J. G. (Dezembro, 1987). *Recent developments in packed columns.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol.65, p.907-913.

[LaGrega, 1994] LaGrega, M.D. (1994). *Hazardous waste management.* McGraw-Hill, International Edition, Civil Engineering Series.

[Lamarche, 1989] Lamarche, P. ; Droste, R. (Janeiro, 1989). *Air stripping mass transfer correlations for volatile organics.* Journal AWWA, p.78-89.

[Lobo, 1993] Lobo - Ferreira, J.P. ; Oliveira, M (1993). *Desenvolvimento de um inventário das águas subterrâneas de Portugal. Caracterização dos recursos hídricos subterrâneos e mapeamento DRASTIC da vulnerabilidade dos aquíferos de Portugal.* Lisboa, LNEC, Relatório/93-GIAS.

[Lobo, 1995] Lobo - Ferreira, J.P.; Oliveira, M; Moinante, M.J. (1995). *Desenvolvimento de um inventário das águas subterrâneas de Portugal.* Lisboa, LNEC, Departamento de hidráulica,

GIAS, Volume II.

[Love, 1982] Love, T. Jr. (Agosto, 1982). *Treatment of drinking water containing trichloroethylene and related industrial solvents.* Journal AWWA, p.413-425.

[MARN, 1991] Ministério do Ambiente e Recursos Naturais (1991). *Livro branco sobre o estado do ambiente em Portugal.* Lisboa

[Mersmann, 1986] Mersmann, A.; Deixler, A. (1986). *Packed columns.* German Chemical Engineering, p.265-276.

[Metcalf, 1991] Metcalf & Eddy (1991). *Wastewater engineering.* McGraw-Hill, International Edition, Civil Engineering Series, 3° edition.

[Perry, 1984] Perry, R.; Green, D. (1984). *Perry's chemical engineers handbook.* McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series, 6ª edição.

[Peters, 1991] Peters, M. (1991). *Plant design and economics for chemical engineers.* McGraw-Hill, International Edition, Chemical and Petroleum Eng. Series, 4ª edition.

[Rousseau, 1988] Rousseau, R. W. (Julho, 1988). *Analyzing chemical absorbers and strippers.* Chemical Engineering, p.91-95.

[SDP-IPP, 1996] Serviços de Documentação e Publicações do Instituto Politécnico do Porto (1996). Util1 - Como organizar. Série formação do utilizador.

[Standart, 1972] Standart, G. (Outubro, 1972). *Distillation and absorption research in Europe.* Chemical Engineering Progress, vol.68, n°10, p.66-70.

[Treybal, 1980] Treybal, R.E. (1980). *Mass transfer operations.* McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series, 3ª edição.

[Yang, 1991] Yang, W. (Junho, 1991). *Removal of trihalomethanes from water by air stripping.* Water Treatment, p.267-282.

Capítulo 2

Aspectos teóricos essenciais sobre a operação de arrastamento de COVs da água para o ar numa coluna com enchimento desordenado

Sumário:

Neste capítulo, descrevem-se, sucintamente, os fundamentos teóricos relativos ao comportamento hidrodinâmico de uma coluna com enchimento desordenado a operar com fluxos, líquido e gasoso, em contracorrente e ao processo de transferência em interface, de COVs dissolvidos na água, para o ar. Posteriormente, é efectuado um exaustivo levantamento do estado do conhecimento das principais relações matemáticas dos modelos utilizados na previsão da perda de carga da fase gasosa ao longo da coluna e da altura de enchimento necessária a uma determinada remoção. Com mais pormenor, são apresentados os modelos mais frequentemente utilizados: para a perda de carga - o modelo de Robbins e, com especial ênfase, por ser o mais sofisticado, o modelo de Billet, para a quantificação dos coeficientes de transferência de massa - o modelo de Onda e o modelo de Djebbar, baseados na teoria de Whitman, e o modelo de Billet baseado na teoria de Higbie. São definidos os três principais conceitos de área superficial do enchimento: a área específica, a área molhada e área efectiva. É identificada a gama de valores ideal que o parâmetro perda de carga da fase gasosa deve tomar, de modo que uma operação de remoção de COVs através de arrastamento por ar seja economicamente viável. Por fim, é efectuada uma apreciação pessoal e conclusiva destes modelos, que sustentará as justificações das opções a tomar ao longo do trabalho a desenvolver nesta tese.

Índice do capítulo 2:

2.1 - O comportamento hidrodinâmico da coluna

2.2 - A perda de carga da fase gasosa e previsão de caudais limite
- 2.2.1 - Influência da forma e calibre do enchimento na perda de carga ao longo da coluna
- 2.2.2 - Influência dos caudais na perda de carga ao longo da coluna
  - 2.2.2.1 - Caudal mínimo de líquido
  - 2.2.2.2 - Caudal máximo de gás e correlações para caudais de inundação
  - 2.2.2.3 - O modelo de Robbins para previsão da perda de carga
  - 2.2.2.4 - O modelo de Billet para previsão da perda de carga

2.3 - A transferência de massa
- 2.3.1 - As condições de equilíbrio
- 2.3.2 - Os coeficientes de transferência de massa
- 2.3.3 - A altura de enchimento necessária à transferência de massa
  - 2.3.3.1 - O modelo HTU-NTU
  - 2.3.3.2 - Efeitos de fecho
- 2.3.4 Modelos de previsão dos coeficientes de transferência de massa
  - 2.3.4.1 - O modelo de Onda
  - 2.3.4.2 - O modelo de Billet
  - 2.3.4.3 - O modelo de Djebbar

2.4 - Conclusões

2.5 - Bibliografia e referências bibliográficas

2.1 - O comportamento hidrodinâmico da coluna

Numa operação de arrastamento por ar em colunas com enchimento desordenado, a relação entre a perda de carga, ΔP, e o caudal volumétrico de gás por unidade de área de coluna, u_G, pode ser representada pelo seguinte gráfico, em coordenadas logarítmicas:

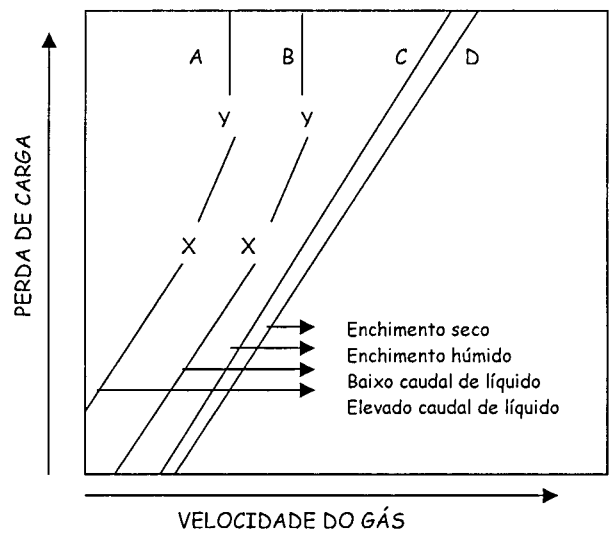


Figura 2.1 - Perdas de carga ao longo do enchimento [Coulson, 1975]

Pela análise deste gráfico, pode dizer-se que na curva D, onde apenas existe fluxo de gás através de enchimento seco, o valor da perda de carga da fase gasosa, ΔP, é proporcional a cerca de $u_G^{1.8}$ [1].

Na curva C, onde apenas existe fluxo de gás e o enchimento se encontra húmido, o valor da perda de carga, para um dado caudal de gás, é superior relativamente ao valor correspondente a um enchimento inteiramente seco.

Na curva B, onde, para além do fluxo de gás, existe um pequeno caudal de líquido a descer em contracorrente pela coluna, verifica-se que a passagem do gás não é afectada de maneira significativa e que a linha de perda de carga é semelhante à linha D. No entanto, quando o caudal de gás atinge determinado valor, a perda de carga aumenta muitíssimo mais rapidamente e é proporcional a $u_G^{2.5}$, situação representada pelo segmento XY sobre a linha B. Nesta região XY, o fluxo de líquido está a interferir com o fluxo de gás e a retenção de líquido está a aumentar progressivamente. O espaço livre

[1] Gráficos semelhantes foram apresentados por Billet, Stichlmair, Bravo e Fair, sendo a potência de 1.8 corrigida para o valor 1.86 [Seader, 1998].

nos enchimentos está a ser ocupado pelo líquido e deste modo a resistência ao fluxo está a aumentar rapidamente. Para caudais de gás superiores a Y, a perda de carga aumenta de maneira muito acentuada e o líquido é retido na coluna.

Assim, o ponto X, descrito como sendo o ponto onde a velocidade de gás faz uma quebra no declive da curva de perda de carga (ponto de carga), corresponde à zona de máxima capacidade e eficiência. Acima desta zona, verifica-se que, perante um aumento do fluxo de gás, ocorre inundação e, consequentemente, perda de eficiência da transferência de massa. O ponto de inundação para o caudal de líquido em causa é representado pelo ponto Y.

Na curva A, verifica-se que um aumento do caudal de líquido permite que o ponto de carga seja alcançado com um menor caudal de gás, mas para um valor semelhante de perda de carga.

2.2 - A perda de carga da fase gasosa e previsão de caudais limite

A perda de carga numa coluna com enchimento traduz a dificuldade encontrada pelo ar em passar através dos vazios do enchimento. A fricção (ou atrito) do ar na coluna é frequentemente caracterizada pelo factor adimensional característico do enchimento, o factor F_e, que expressa o gradiente de pressão do ar ao longo da coluna com enchimento.

Tradicionalmente, a um baixo factor de enchimento corresponde um baixo gradiente de pressão do ar e, por conseguinte, um baixo custo de operação de insuflação de ar. Neste contexto, está comprovado que a perda de carga da fase gasosa representa o parâmetro que mais agrava o custo de uma operação de remoção de COVs através de arrastamento por ar [Hand, 1986], pelo que várias têm sido as tentativas de obter a melhor forma de a quantificar.

2.2.1 - Influência da forma e calibre do enchimento na perda de carga ao longo da coluna

A capacidade de um enchimento, traduzida numericamente pelo seu factor de enchimento, corresponde à área livre da secção transversal entre as partículas do enchimento. Um enchimento com grande capacidade é aquele que possui um baixo valor de factor de enchimento F_e, isto é, é aquele que, por possuir um elevado índice de vazios, permite elevadas velocidades de fluidos sem excessiva perda de carga e

retenção de líquido no interior da coluna. A primeira expressão conhecida do factor de enchimento é devida a Lobo [Eckert, 1961], [Eckert, 1970] e é dada por:

$$F_e \approx \frac{a}{\varepsilon^3} \qquad (2\text{-}1)$$

Dado que a forma e o calibre do enchimento a colocar no interior de uma coluna influenciam fortemente a perda de carga da fase gasosa ao longo da coluna, é consenso geral considerar que, à medida que o calibre de um enchimento específico é aumentado, a perda de carga da fase gasosa por unidade de altura de enchimento assim como a eficiência do enchimento na transferência de massa diminuem [Coulson, 1975], [Seader, 1998]. No entanto, sempre que o calibre do enchimento é demasiado grande, quando comparado com o diâmetro da coluna, a capacidade do leito vai, também, ser afectada uma vez que existe um grande índice de vazios entre o enchimento e a parede da coluna. De facto, perto das paredes limítrofes, a porosidade do leito de enchimento será mais elevada, o que se traduzirá numa perda de carga inferior àquela que seria de esperar se apenas se tivesse em conta os valores tabelados de factor de enchimento F_e [2].

Sendo o valor do factor de enchimento, F_e, um valor de capacidade máxima do enchimento, a sua determinação implica ensaios rigorosos até se atingir o ponto de inundação. Dado que a identificação exacta deste estado hidrodinâmico não é fácil, é frequente considerar-se como valor correcto de factor de enchimento, F_e, o valor fornecido pelo fabricante do enchimento e não outro que, embora relativo ao mesmo tipo de enchimento, poderá apresentar valores ligeiramente diferentes dependendo das condições operatórias em que é determinado [Eckert, 1961], [Billet, 1994].

2.2.2 - Influência dos caudais na perda de carga ao longo da coluna

2.2.2.1 - Caudal mínimo de líquido

Partindo do princípio que a distribuição de líquido ao longo de uma coluna com enchimento desordenado é uniforme, existe um caudal mínimo de líquido que é necessário garantir para que o uso efectivo da totalidade da área da superfície do

[2] Por este motivo, é recomendada a verificação da validade da escolha da forma e calibre do enchimento aquando do dimensionamento do diâmetro da coluna. Eckert recomenda que o diâmetro da coluna seja superior a 10 vezes o calibre do enchimento, excepção feita para anéis Raschig onde se considera o valor 30 [Eckert, 1961], [Eckert, 1970]. Actualmente, dado existirem enchimentos cada vez mais elaborados, considera-se suficiente um valor entre 7-8 [Coulson, 1975], [McCabe, 1985], [Peters, 1991], [Seader, 1998]. Caso seja respeitado esta relação de diâmetros, a capacidade do leito será independente do diâmetro e da altura da coluna, pelo que será garantida uma eficiente distribuição de líquido ao longo da coluna e, consequentemente, uma eficiente transferência de massa.

enchimento, que permite o contacto entre o gás e o líquido, assegure a transferência de contaminante da fase líquida para a fase gasosa.

Vários investigadores apresentaram resultados experimentais que permitiram quantificar o caudal de humedecimento numa coluna com enchimento, sendo de destacar os trabalhos de Morris e Jackson, Tour e Lerman, Norman, Manning e Cannon, Mayo et Al., assim como os de Shulman et Al., cujos resultados experimentais se encontram publicados [Coulson, 1975].

No entanto, a equação mais utilizada nos dias de hoje para previsão do caudal volumétrico mínimo da fase líquida, ou de humedecimento, é a equação de Schmidt (1979), válida para qualquer tipo de enchimento, do mais primitivo ao mais moderno [Stichlmair, 1999] e que a seguir se apresenta:

$$Q_{L,\min} = 7.7\times10^{-6}\times A_C\times\left(\frac{\rho_L\times\sigma_L^{\,3}}{\mu_L^{\,4}\times g}\right)^{2/9}\times\left(\frac{g}{a}\right)^{1/2} \qquad (2\text{-}2)$$

Na prática, é usual considerar-se que, numa coluna com enchimento desordenado, a velocidade mínima da fase líquida em sistemas orgânicos corresponde a 2 metros cúbicos por hora, por metro quadrado [Stichlmair, 1999][3].

2.2.2.2 - Caudal máximo de gás e correlações para caudais de inundação

Estando garantida a estabilidade do enchimento no interior da coluna e uma boa distribuição do líquido, de modo que a superfície do enchimento seja continuamente molhada e sem ocorrência de pressão lateral sobre a célula e escoamentos preferenciais, o caudal de gás a considerar através do enchimento deve ser suficientemente elevado para que a retenção de líquido esteja garantida e, consequentemente, se promova a transferência do contaminante da água para o ar. O limite máximo do caudal de gás a utilizar em arrastamento por ar numa coluna com enchimento é atingido quando a capacidade máxima de carga da coluna é alcançada e ocorre inundação.

A previsão do início da carga e inundação da coluna, numa expressão completamente generalizada para qualquer fluxo através de enchimentos ocos e de formas variadas, tem sido alvo de sucessivos estudos. Assim, em 1933, Leva identifica os limites inferior

[3] Se o caudal mínimo de humedecimento não poder ser alcançado em funcionamento normal, a inundação periódica da coluna ajudará a humedecer o enchimento de forma a conseguir que toda a superfície activa esteja disponível o que se traduz num melhoramento da transferência de massa, mesmo para baixos caudais de líquido. Como alternativa, parte do líquido pode ser recirculado, mas, desta forma, pode perder-se a vantagem de fluxo em contracorrente. [Coulson, 1975].

e superior de início da carga, entre 0.25 e 0.5 polegadas de água por pé de altura de enchimento (unidades do sistema anglo-saxónico), isto é, 204 a 408 Pascal por metro de altura de enchimento (unidades do sistema internacional) para os quais as colunas destinadas ao arrastamento por ar não atingem o regime de inundação [Eckert, 1961], [Eckert, 1975].

Em 1938, Thomas Sherwood e os seus discípulos Shipley e Holloway, publicam a seguinte correlação que define a velocidade de inundação, como função de fluxos de gás e líquido, em colunas com enchimento de anéis Raschig e selas Berl [Coulson, 1975], [Eckert, 1961], [Eckert, 1975], [Níquel, 1978], [Perry, 1984], [Seader, 1998]:

$$\left(\frac{G^2 \times a}{g \times \varepsilon^3 \times \rho_G \times \rho_L} \times {\mu_L}^{0.2}\right) vs \left(\frac{L}{G} \times \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5}\right) \qquad (2\text{-}3)$$

Em 1945, Lobo et Al., com base em trabalho experimental, desenvolve a correlação de Sherwood et Al. para enchimentos vazados ao acaso e para uma vasta gama de líquidos e gases, demonstrando que as propriedades do enchimento, nomeadamente, área superficial, a, e índice de vazios, ε, variam de acordo com a forma com que a coluna é preenchida e, por isso, não traduzem a capacidade de todas as formas de enchimento. Assim, as propriedades do enchimento passam a ser traduzidas pelo factor de enchimento, F_e, baseado nas condições de operacionalidade e na linha de inundação, como sendo: [Eckert, 1961], [Eckert, 1975], [Coulson, 1975].

$$\left(\frac{G^2 \times F_e}{g \times \rho_G \times \rho_L} \times {\mu_L}^{0.2}\right) vs \left(\frac{L}{G} \times \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5}\right) \qquad (2\text{-}4)$$

Posteriormente, em 1954, Leva introduz o factor ψ, de relação entre a densidade da água e do líquido, que é um factor correctivo à densidade do líquido [Eckert, 1961], [Seader, 1998], isto é:

$$\psi = \frac{\mu_L}{\mu_{água}} \qquad (2\text{-}5)$$

Deste modo, a correlação de perda de carga passa a ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{G^2 \times a \times \psi^2 \times {\mu_L}^{0.2}}{g \times \varepsilon^3 \times \rho_G \times \rho_L}\right) vs \left(\frac{L}{G} \times \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5}\right) \qquad (2\text{-}6)$$

Em 1961, Eckert demonstra que esta correcção de Leva era excessiva, pelo que se deve aceitar apenas a introdução de ψ e não de ψ^2. Ainda nesta data, este autor apresenta uma correlação de perda de carga com o factor de enchimento traduzido, de forma aproximada[4], por $\frac{a}{\varepsilon^3}$ mas, posteriormente, reconhece que será melhor utilizar o factor de enchimento, F_e, obtido experimentalmente pelo fabricante do enchimento e sem unidades, em vez de ser calculado a partir da geometria do enchimento, uma vez que os factores de enchimento que são utilizados não são determinados para o ponto de inundação rigoroso, que é muito difícil de definir, mas sim para uma perda de carga abaixo da linha de inundação. Eckert considera, ainda, que estes valores de F_e se podem considerar exactos com uma margem de variação de aproximadamente 5%, não lhe parecendo este valor demasiado excessivo[5] [Eckert, 1961], [McCabe, 1985].

Já em 1970, Eckert apresenta a correlação de perda de carga generalizada, largamente utilizada até aos dias de hoje [Eckert, 1970], traduzida por[6]:

$$\left(\frac{G^2 \times F_e \times \psi \times \mu_L{}^{0.2}}{\rho_G \times \rho_L \times g}\right) \quad vs \quad \left(\frac{L}{G} \times \left(\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}\right)^{0.5}\right) \qquad (2\text{-}7)$$

Posteriormente, em 1975, Eckert considera que, para um caudal de líquido constante, a perda de carga através do leito varia proporcionalmente com aproximadamente uma potência de valor entre 1.7 e 1.9 da velocidade mássica do gás pelo que, em operações de absorção e arrastamento por ar, se deve operar com perda de carga entre 0.25 e 0.5 polegadas de água por pé de enchimento (ou 204 e 408 Pascal por metro de altura de enchimento), sendo a linha de 0.5 polegadas de água por pé de enchimento o limite inferior para o início da carga confirmando, deste modo, as estimativas de Leva em

---

4 Uma outra forma aproximada válida de obtenção do factor de enchimento, F_e, consiste na utilização do método gráfico de Zanker [Diab, 1982].

5 Hoje em dia, vários autores defendem que, embora se consiga obter resultados de valores de perda de carga mais fiáveis se os valores do factor de enchimento, e outras características do enchimento, forem baseados em medidas experimentais, deverá haver prudência na utilização de valores obtidos a partir de dados dos fabricantes, principalmente se esses valores experimentais não tiverem sido obtidos sob condições semelhantes às que envolvem o trabalho a realizar. É prática corrente, recorrendo aos trabalhos experimentais de Bolles e Fair (1979), afectar o valor da velocidade de gás de inundação de um factor de segurança de 0.62 de modo a obter um índice de confiança na ordem dos 95%, garantindo, deste modo, que não ocorrerá inundação quando se opera com elevados caudais de gás [Peters, 1991]. Esta afirmação foi validada por R.H.Perry e D.Green ao apresentar uma tabela comparativa dos valores do factor de enchimento obtidos experimentalmente e obtidos através do ábaco no "Chemical Engineers'Handbook - 6th edition - sect.18".

6 De notar que a relação entre fases $\left(\frac{L}{G}\right)$ no ábaco de Eckert é uma relação de caudais mássicos.

1933. Esta gama de perdas de carga permite encontrar uma dimensão média e flexível em colunas que operam com valores inferiores a 90% da inundação [Eckert 1961], [Eckert, 1970], [Eckert, 1975], [Kavanaugh, 1980], [Perry, 1984], [McCabe, 1985].

Em 1978, Nguyen desenvolve uma relação matemática que traduz a curva de inundação numa coluna com enchimento, até então apenas conhecida com representação gráfica. Esta equação para a determinação da velocidade de inundação da coluna é desenvolvida a partir de uma selecção de 30 pontos na curva original de Eckert. Na sua validação foi utilizado um exemplo já apresentado por Badger e Banchero em "Introduction to Chemical Engineering" página 427, editora McGraw Hill, N.Y., publicação do ano de 1955 [Nguyen, 1978], [Nguyen, 1979].

$$\Delta P_{inund} = \ln\left(\alpha_{Nguyen} \times G^2\right) + 0.084472 \times \left[\ln\left(\frac{\beta_{Nguyen}}{G}\right)\right]^2 - 0.9729 \times \ln\left(\frac{\beta_{Nguyen}}{G}\right) + 3.995851 \qquad (2\text{-}8)$$

com

$$\alpha_{Nguyen} = \left(\frac{F_e \times \psi \times \mu_L^{0.2}}{g \times \rho_G \times \rho_L}\right) \qquad (2\text{-}9)$$

e

$$\beta_{Nguyen} = \left(L \times \left(\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}\right)^{0.5}\right) \qquad (2\text{-}10)$$

Em 1980, Pancuska propõe, com base na correlação desenvolvida por Nguyen e simplificações posteriores desenvolvidas por Hess, uma nova correlação de perda de carga de inundação[7] [Pancuska, 1980]

---

7 Ambas as equações, de Nguyen e Pancuska, exigem a utilização de unidades anglo-saxónicas e estão de acordo com os valores experimentais obtidos pela curva de Lobo no que diz respeito aos valores da abcissa, parâmetro de controlo, $\left(\frac{L}{G} \times \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5}\right)$ ente 0.02 e 7. O desvio médio é de $\pm 0.05\%$ e o desvio padrão é de $\pm 3.0\%$ [Nguyen, 1978], [Nguyen, 1979], [Pankusca, 1980].

$$G = L \times \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5} \exp\left[-6.152362 + 3.165279 \times \sqrt{-1 - 1.195736 \times \ln\left(\frac{F_e \times {\mu_L}^{0.2}}{g \times \rho_G \times \rho_L} \times L \times \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5}\right)^2}\right] \quad (2\text{-}11)$$

Em 1983, Cummins e Westrick, tendo também como referência as curvas de perda de carga apresentadas por Eckert, desenvolvem correlações capazes de estimar a perda de carga ao longo da coluna com enchimento, $\frac{\Delta P}{Z}$, o fluxo da fase gasosa, G, e, com base neste valor, a área da secção transversal da coluna, A_C [Cummins, 1983]. Estes autores propõem que o valor da perda de carga da fase gasosa por altura de enchimento seja determinado por iteração entre valores de 50 a 1200 Newton por metro quadrado por metro, uma vez que foi também para esta gama de valores que as correlações de Eckert foram desenvolvidas, até que a diferença entre os valores da ordenada assim calculados e os do ábaco tomem o mesmo valor, a partir das seguintes expressões:

$$y_{cálculo} = 10^{\left(a_0 + a_1 E + a_2 E^2\right)} \quad (2\text{-}12)$$

e

$$y_{abaco} = \frac{G^2 \times F_e \times {\mu_L}^{0.1}}{\rho_G \times (\rho_L - \rho_G)} \quad (2\text{-}13)$$

Nestas equações, as variáveis intervenientes no cálculo de y_{abaco} devem estar em unidades do sistema anglo-saxónico, uma vez que esta relação é empírica e válida apenas para este sistema de unidades. Por seu lado, as variáveis intervenientes no cálculo $y_{cálculo}$ de Cummins devem ser consideradas em unidades do sistema internacional. Assim, o fluxo da fase gasosa é dado por:

$$G = \sqrt{\frac{M \times \rho_G \times (\rho_L - \rho_G)}{F_e \times (\mu_L)^{0.1}}} \quad (2\text{-}14)$$

O parâmetro empírico M é dado por:

$$\log_{10}(M) = a_0 + a_1 E + a_2 E^2 \quad (2\text{-}15)$$

O parâmetro empírico E é estimado com base nos valores intervenientes no cálculo da abcissa da curva de Eckert, já conhecidos, a partir da expressão:

$$E = -\log_{10}\left[\left(\frac{G}{L}\right)\times\sqrt{\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)-\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^2}\right] \quad (2\text{-}16)$$

Os parâmetros empíricos a_0, a_1 e a_2 são estimados a partir de:

$$a_0 = -6.6599 + 4.3077\times C_F - 1.3503\times {C_F}^2 + 0.15931\times {C_F}^3 \quad (2\text{-}17)$$

$$a_1 = 3.0945 - 4.3512\times C_F + 1.6240\times {C_F}^2 - 0.20855\times {C_F}^3 \quad (2\text{-}18)$$

$$a_2 = 1.7611 - 2.3394\times C_F + 0.89914\times {C_F}^2 - 0.11597\times {C_F}^3 \quad (2\text{-}19)$$

Nestas expressões, o valor do parâmetro empírico C_F é calculado a partir da especificação do valor de perda de carga ao longo da coluna com enchimento, em Newton por metro quadrado por metro, do seguinte modo:

$$C_F = \log_{10}\left(\frac{\Delta P}{Z}\right) \quad (2\text{-}20)$$

De notar que os parâmetros empíricos calculados são adimensionais e apresentam as seguintes restrições:

$$M > 0.0015 \quad (2\text{-}21)$$

$$\left[\left(\frac{G}{L}\right)\times\sqrt{\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)-\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^2}\right] < 33 \quad (2\text{-}22)$$

Estas relações para a determinação da perda de carga da fase gasosa tiveram como base estudos com enchimentos tradicionais das décadas de 60-80, pelo que, quando aplicadas a enchimentos mais modernos, apresentam valores ligeiramente desajustados da realidade. Assim, em 1985, McCabe adapta o diagrama de Eckert a enchimentos modernos e considera que a perda de carga no ponto de inundação, em polegadas de água por pé de enchimento, pode ser estimada a partir da capacidade do enchimento dada pelo seu factor de enchimento, F_e, como sendo [McCabe, 1985], [Kister, 1992], [Seader, 1998], [Stichlmair, 1998]:

$$\Delta P_{inund} = 0.115\times {F_e}^{0.7} \quad (2\text{-}23)$$

Em 1991, Robbins [Robbins, 1991] regista que na correlação generalizada de perda de carga apresentada por Eckert, assim como nas suas modificações, intervêm os valores de densidade e viscosidade do líquido mesmo quando as propriedades do líquido não têm efeito significativo, isto é, para valores reduzidos de relação entre fases $\left(\frac{G}{L}\right)$. De facto, considerando que, para débitos elevados de líquido e gás, a inundação depende das propriedades das fases, líquida e gasosa, e da geometria do enchimento e que para débitos relativamente baixos de líquido, especialmente quando o leito está seco, a perda de carga da fase gasosa ocorre simplesmente devido à passagem do fluxo de gás através do enchimento, esta perda de carga depende apenas da velocidade do fluxo de gás, das propriedades desse mesmo gás e da geometria do enchimento da coluna mas não das propriedades do líquido. Este modelo é apresentado, seguidamente, com maior detalhe.

Já em 1995, Billet, propõe um modelo para a previsão da perda de carga ao longo da coluna, também válido para enchimentos convencionais e modernos, aplicado a sistemas de duas fases em contracorrente, que permite obter resultados aceitáveis, qualquer que seja o sistema proposto, com a vantagem de quantificar a retenção de líquido dentro da coluna independentemente da gama de débitos utilizada e o tipo de enchimento considerado e de não recorrer, de todo, a gráficos de correlações. Este modelo é também apresentado, seguidamente, com maior detalhe.

2.2.2.3 - O modelo de Robbins para previsão da perda de carga

De modo a ultrapassar as limitações da correlação generalizada de perda de carga de Eckert, Robbins apresenta uma nova correlação de perda de carga que contempla ambas situações: leito seco e leito húmido:

$$\Delta P_{\text{“H2O/pé}} = C_3 \times G_f{}^2 \times 10^{C_4 \times L_f} + 0.4 \times \left(\frac{L_f}{20\ 000}\right)^{0.1} \times \left(C_3 \times G_f{}^2 \times 10^{C_4 \times L_f}\right)^4 \qquad \text{(2-24)}$$

Esta correlação contempla uma relação de fases corrigida devido a variações na densidade e na viscosidade que, por sua vez, são dependentes de condições ambientais extrínsecas (temperatura e altitude). Assim:

$$G_f = G \times \left(\frac{0.075}{\rho_G}\right)^{0.5} \times \left(\frac{F_e}{20}\right)^{0.5} \qquad \text{(2-25)}$$

e

$$L_f = L \times \left(\frac{62.4}{\rho_L}\right) \times \left(\frac{F_e}{20}\right)^{0.5} \mu_L^{0.1} \qquad (2\text{-}26)$$

A primeira equação introduz duas correcções ao valor do fluxo gasoso: a primeira devido à diminuição da secção transversal de passagem, resultante da presença do enchimento, e a segunda correspondente à variação da densidade de ar devida ou à temperatura ambiente ou a variações da altitude e, portanto, à variação da composição do ar.

Por sua vez, a segunda equação, dimensionalmente correcta, introduz três correcções ao valor do fluxo da fase líquida: uma devida à variação da secção transversal resultante do enchimento, outra devida a alterações na densidade da fase líquida relativamente a uma água de referência a 20°C de temperatura operatória, e a terceira devida a variações da viscosidade da fase líquida.

Os factores $\left(\frac{0.075}{\rho_G}\right)$, $\left(\frac{62.4}{\rho_L}\right)$ e $\left(\frac{\mu_L}{1}\right)$ são adimensionais, pois os valores de 0.075 e 62.4 correspondem, respectivamente, aos valores da densidade do ar e da água e o valor 1 corresponde ao valor da viscosidade da água em unidades anglo-saxónicas a uma temperatura operatória de 20°C e ao nível do mar. Os factores C_3 e C_4 são adimensionais e representam factores de conversão de unidades, valendo 7.4×10^{-8} e 2.7×10^{-5}, respectivamente.

A utilização da correlação de Robbins implica a consideração das seguintes aproximações:

- Para operar com pressões superiores a 1 atmosfera, dever-se-ão multiplicar os valores do factor de débito de gás, G_f, por $10^3 \times \rho_G$;
- Para enchimentos de pequeno calibre, nos quais o factor de enchimento, F_e, é igual ou superior a 200, o factor de débito de líquido, L_f, depende significativamente da viscosidade do líquido, uma vez que o líquido preencherá os vazios existentes entre o enchimento, pelo que será necessário substituir, nesta equação, $\mu_L^{0.1}$ por $\mu_L^{0.2}$;
- Para enchimentos de grande calibre, nos quais o factor de enchimento, F_e, é inferior a 15, o factor de débito de líquido, L_f, parece depender de forma inversamente proporcional ao factor de enchimento, pelo que se deverá substituir $\left(\frac{F_e}{20}\right)^{0.5}$ por $\left(\frac{20}{F_e}\right)^{0.5}$.

Os valores de perda de carga ao longo de um leito seco, para mais de 90 enchimentos diferentes, foram correlacionados a partir desta equação, com os débitos de gás para uma gama de perda de carga na ordem de 0.1 a 0.5 polegadas de água por pé de enchimento (unidades do sistema anglo-saxónico), isto é, 82 a 408 Pascal por metro quadrado de enchimento (unidades do sistema internacional). Este autor prevê, ainda, que no dimensionamento de colunas com enchimento, esta equação possa ser utilizada para valores do factor de débito de líquido, L_f, inferiores a 20 000 mas, neste caso, requer uma solução por tentativa e erro. Assim sendo, Robbins apresenta um gráfico representativo da nova correlação generalizada de perda de carga para todos os valores de factores de débito de líquido, L_f, incluindo os superiores a 20 000 e passível de ser aplicado a qualquer tipo de enchimento. Segundo este autor, uma vez que a experiência assegura que a inundação nas operações de arrastamento por ar ocorre para gamas de perda de carga na ordem de 2 polegadas de água por pé de enchimento, isto é, 1630 Pascal por metro, as colunas com enchimento para arrastamento por ar deverão ser dimensionadas para operar a cerca de 50 a 80% desse valor, o que significa perdas de carga de inundação na ordem de 1.0 a 1.6 polegadas de água por pé de enchimento (unidades do sistema anglo-saxónico), isto é, 816 a 1306 Pascal por metro quadrado de enchimento (unidades do sistema internacional). De notar, ainda, que todas as correlações de Robbins apresentadas foram desenvolvidas utilizando o sistema de unidades anglo-saxónico, pelo que os cálculos referidos são feitos nesse sistema.

2.2.2.4 - O modelo de Billet para previsão da perda de carga

O modelo de Billet assume que a fase líquida passa como um filme através de canais com o mesmo índice de vazios que os considerados no leito de enchimento, sendo a geometria dos canais descrita pela porosidade efectiva do leito e pela razão a, entre a superfície do enchimento e o volume do leito. Neste contexto, o autor considera que o processo hidrodinâmico é processado sobre um leito cujo o índice de vazios efectivo é representado por uma multiplicidade de canais de fluxo verticais com paredes sobre as quais, um líquido de densidade ρ_L e viscosidade dinâmica μ_L flúi sob a forma de um filme com espessura s_0 e a uma velocidade média $\overline{u}_L$ em contracorrente com um fluxo de gás com velocidade média $\overline{u}_G$ de densidade ρ_G e viscosidade dinâmica μ_G.

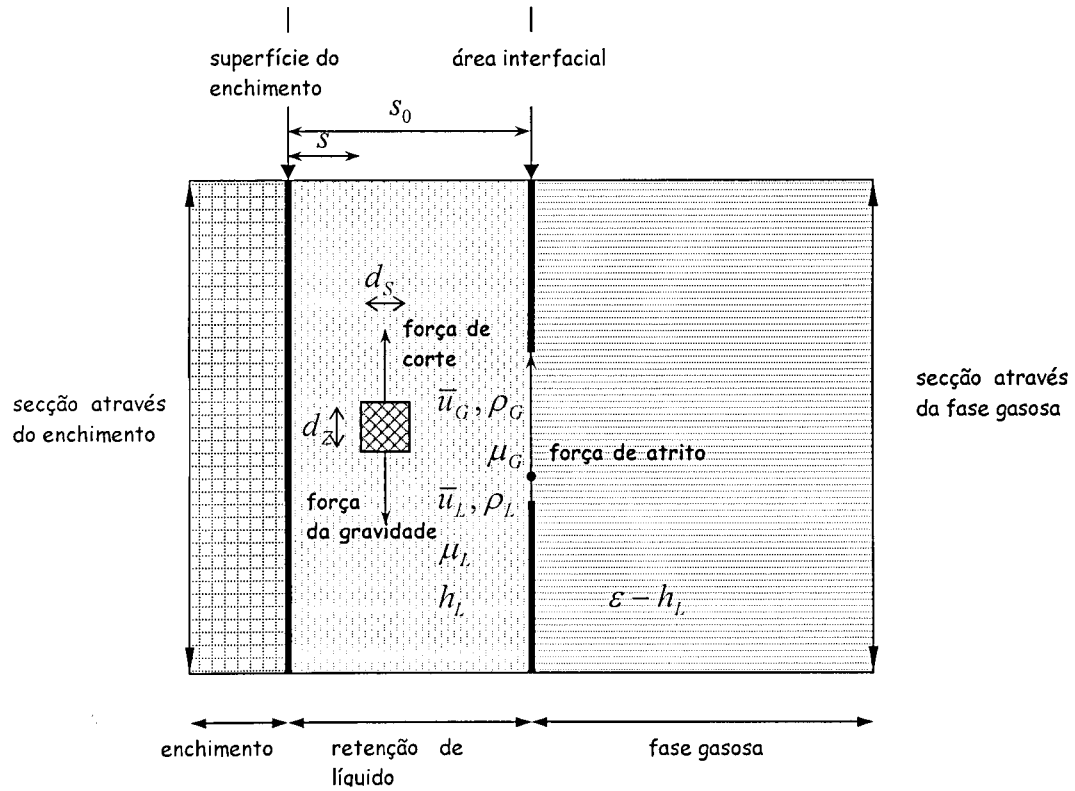


Figura 2.2 - Equilíbrio de forças de fluxos em contracorrente num canal de uma coluna com enchimento [Billet, 1994].

Se as condições no estado estacionário existirem e as forças de inércia forem desprezadas, pode assumir-se que a força exercida pela gravidade está em equilíbrio com a força de corte em qualquer ponto de um determinado nível de espessura s dentro do filme líquido, limitada entre $s = 0$ e $s = s_0$, e que a força de atrito exercida pelo gás actua à superfície do filme líquido. Assim, para um dado nível de espessura s do filme líquido, o equilíbrio de forças pode ser descrito como sendo:

$$\frac{d\left(\mu_L \dfrac{d\overline{u}_{L,s}}{ds}\right)}{ds} = -\rho_L g \quad ; \quad 0 \le s \le s_0 \qquad (2\text{-}27)$$

Se o decréscimo da velocidade média do líquido for expresso em função da densidade e viscosidade do líquido, poder-se-á obter, por integração da equação anterior, a velocidade média do líquido, $\overline{u}_{L,s}$, como sendo:

$$\overline{u}_{L,s} = -\frac{s^2}{2} \times \left(\frac{\rho_{L} \times g}{\mu_L} \right) + k_1 \times s \qquad (2\text{-}28)$$

O gradiente de velocidade no filme líquido poder-se-á obter derivando a equação (2-28), isto é:

$$\frac{d\left(\overline{u}_{L,s}\right)}{ds} = -s_0 \times \left(\frac{\rho_L \times g}{\mu_L} \right) + k_1 \quad se \quad s = s_0 \qquad (2\text{-}29)$$

Multiplicando esta equação pela viscosidade do líquido, obter-se-á a força de corte no líquido, na interface gasosa:

$$\tau_L = \mu_L \times k_1 - s_0 \times \rho_L \times g \qquad (2\text{-}30)$$

Considerando que esta operação ocorre em estado estacionário, a força de corte no líquido está em equilíbrio com o esforço transverso no gás, pelo que:

$$\mu_L \times k_1 - s_0 \times \rho_L \times g = -\xi \times \frac{\overline{u}_G{}^2}{2} \times \rho_G \qquad (2\text{-}31)$$

Assim, re-arranjando a equação anterior, poder-se-á obter a equação que traduz a constante de integração k_1:

$$k_1 = \left[s_0 \times \frac{\rho_L \times g}{\mu_L} \right] - \left[\frac{\xi}{\mu_L} \times \frac{\overline{u}_G{}^2}{2} \times \rho_G \right] \qquad (2\text{-}32)$$

Deste modo, o valor da velocidade local da fase líquida, em qualquer ponto do nível de espessura s do filme líquido, pode ser definido por:

$$\overline{u}_{L,s} = \left(\frac{\rho_L \times g}{\mu_L} \times s_0 - \frac{\xi}{\mu_L} \times \frac{\overline{u}_G{}^2}{2} \times \rho_G - \frac{\rho_L \times g}{\mu_L} \times \frac{s}{2} \right) \times s \qquad (2\text{-}33)$$

Todas estas equações, até aqui deduzidas, são válidas para fluxo vertical em ambas as fases e fluxo laminar no filme líquido. No entanto, quaisquer eventuais desvios a este modelo, devidos à formação de canais oblíquos oriundos da geometria e textura do enchimento e da ocorrência de fluxo turbulento, são, também, considerados através da introdução do coeficiente de resistência ξ. A velocidade de fluxo média teórica, $\overline{u}_L$, para um filme líquido de espessura s_0, é definida por:

$$\overline{u}_L = \frac{1}{s_0}\int_0^{s_0} \overline{u}_{L,s}\,ds \qquad (2\text{-}34)$$

A velocidade média local, $\overline{u}_L$, de um líquido que desce em contracorrente com um caudal ascendente de gás com velocidade média local $\overline{u}_G$, numa coluna com enchimento, poder-se-á exprimir como sendo:

$$\overline{u}_L = \frac{s_0}{\mu_L}\left(\frac{1}{3}\times g \times s_0 \times \rho_L - \frac{1}{4}\times \xi \times \overline{u}_G{}^2 \times \rho_G\right) \qquad (2\text{-}35)$$

Numa operação de arrastamento por ar, as velocidades de líquido e de gás, u_L e u_G, são conhecidas e as velocidades médias de líquido e de gás, $\overline{u}_L$ e $\overline{u}_G$, dependem da geometria do enchimento e da retenção de líquido h_L. Se a retenção de líquido é conhecida e o enchimento é uniformemente molhado, a espessura total teórica do filme, s_0, é dada por:

$$s_0 = \frac{h_L}{a} \qquad (2\text{-}36)$$

Sabe-se que existem as seguintes relações para a fase líquida e gasosa, respectivamente:

$$\overline{u}_L = \frac{u_L}{s_0 a} \qquad (2\text{-}37)$$

e

$$\overline{u}_G = \frac{u_G}{\varepsilon - h_L} \qquad (2\text{-}38)$$

Neste contexto, poder-se-ão substituir as equações (2-36), (2-37) e (2-38) na equação (2-35), de modo a obter a equação genérica hidrodinâmica para sistemas gás-líquido em colunas com enchimento desordenado, traduzida por:

$$a^2 \times \mu_L \times u_L = h_L{}^{\frac{1}{n}}\left(\frac{g}{3}\times \rho_L - \frac{\xi}{4}\times \frac{a}{h_L \times (\varepsilon - h_L)^2}\times u_G{}^2 \times \rho_G\right) \qquad (2\text{-}39)$$

Nesta equação o expoente n vale exactamente $\frac{1}{3}$, quando se considera fluxo laminar em canais verticais no modelo. Para filme de fluxo turbulento a relação, estabelecida com base em experiências deste autor com cerca de 50 tipos diferentes de enchimento ao acaso, é dada por:

$$n = \left(\frac{N_P}{a}\right)^{\frac{1}{4}} \times \left(\frac{Z_P + d_P}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2\text{-}40)$$

Nesta expressão, Z_P representa a altura do elemento individual de enchimento, d_P o diâmetro do elemento individual de enchimento, N_P o número de elementos individuais de enchimento por metro cúbico e a a área da superfície do elemento individual de enchimento por metro cúbico.

Dado que este modelo hidrodinâmico depende da geometria dos canais formados pela disposição do enchimento dentro da coluna, do calibre e da textura do enchimento, dos caudais das duas fases e respectivas propriedades físicas para as condições operatórias em presença, e uma vez que estes parâmetros são bastante complexos e interrelacionados, a correcta descrição teórica deste modelo é praticamente impossível. Consequentemente, Billet e seus colaboradores efectuaram vastíssimo trabalho experimental, com os enchimentos industriais mais frequentemente utilizados, para validar estas relações, identificando pontos de carga e de inundação e respectivas relações matemáticas que sustentam o modelo físico e que, seguidamente, se passam a descrever.

O coeficiente de resistência ao fluxo

No modelo de Billet, o coeficiente de resistência, ξ, deve ser considerado na geometria do enchimento e na transição de fluxo laminar para fluxo turbulento na fase líquida dependendo, por isso, dos caudais de líquido e de gás utilizados. Uma expressão teórica para a retenção de líquido na coluna, que é válida para qualquer gama de caudais, pode ser obtida re-arranjando a equação (2-39). Assim:

$$h_L = \left(\frac{a^2 \times \mu_L \times u_L}{\frac{g}{3} \times \rho_L - \frac{\xi}{4} \times \frac{a}{h_L \times (\varepsilon - h_L)^2} \times {u_G}^2 \times \rho_G} \right)^n \qquad (2\text{-}41)$$

Embora esta equação possa ser resolvida apenas por iteração, a sua grande vantagem reside no facto de ser uma equação análoga à equação para dois fluxos em contracorrente num tubo vertical, pelo que o coeficiente de resistência, ξ, pode ser determinado teoricamente a partir de:

$$\xi = 4 \times \left(\frac{g}{3} \times \rho_L - a^2 \times \mu_L \times \frac{u_L}{h_L^{1/n}} \right) \times \left(\frac{h_L \times (\varepsilon - h_L)^2}{a} \right) \times \frac{1}{{u_G}^2 \times \rho_G} \tag{2-42}$$

A aplicação da equação (2-39) na validação de alguns dos resultados experimentais revelou que o coeficiente de resistência do gás, ξ, é análogo ao factor de atrito numa conduta que, por sua vez, é função do número de Reynolds para a fase gasosa, Re_G, e que depende, também, da retenção de líquido, h_L. Esta retenção de líquido pode ser definida como sendo o volume de líquido retido na forma de um filme sobre a superfície do enchimento ou então retido no vazio do interior do enchimento, quando se tem uma coluna a operar com fluxos em contra corrente, com o caudal de líquido a cair com uma velocidade constante através da superfície do enchimento. Com base no seu trabalho experimental, Billet propõe a relação para a determinação de ξ:

$$\xi = \frac{g}{C^2 \times \left[\Psi \times \left(\frac{\mu_L}{\mu_G} \right)^m \right]^{n_L}} \tag{2-43}$$

O parâmetro de fluxo Ψ, que traduz a capacidade máxima admissível numa coluna com enchimento, é dado pela seguinte relação entre caudais mássicos, sendo a capacidade máxima obtida quando se atinge a inundação:

$$\Psi = \frac{QM_L}{QM_G} \times \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \tag{2-44}$$

A inversão de fases, num processo de arrastamento por ar, ocorre quando se opera com velocidades de líquido tão elevadas que a fase dispersa original - o líquido - se torna uma fase contínua, e a fase gasosa previamente contínua, torna-se uma fase dispersa. Em termos físicos, a inversão de fases pode ser exprimida através do parâmetro de fluxo Ψ igual ao valor de 0,4.

Na expressão do coeficiente de resistência, ξ, os expoentes de viscosidade m e de carga n_L, são praticamente independentes do tipo de enchimento utilizado, e tomam

valores distintos caso estejam acima ou abaixo do ponto de inversão de fase. Esta presunção foi confirmada experimentalmente.

Estudos experimentais revelaram que as relações entre ponto de carga e de inundação deduzidas do modelo, e que seguidamente se apresentam, podem ser aplicadas na região de carga descritas pelo parâmetro de fluxo Ψ inferior a 0,4, sem reservas e com a garantia de que é adequado à prática, ocorrendo inversão de fase se este valor de parâmetro de carga é excedido.

As condições de carga

Uma coluna entra em carga quando o líquido começa a ser retido na coluna, sendo a velocidade na interface com o gás nula, isto é:

$$\overline{u}_{L,S} = 0 \quad (se \quad s = s_0) \tag{2-45}$$

Neste contexto, a correspondente velocidade teórica do gás é definida por:

$$u_{G,S} = \sqrt{\frac{g}{\xi_S}} \times \left(\varepsilon - h_{L.S}\right) \times \sqrt{\frac{h_{L,S}}{a}} \times \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \tag{2-46}$$

A aplicação prática desta última equação necessita um conhecimento da retenção de líquido no ponto de carga e do coeficiente de resistência associado pelo que, substituindo esta última equação por u_G na equação (2-39), ter-se-á a seguinte relação teórica para a retenção de líquido no ponto de carga:

$$h_{L,S} = \sqrt[3]{\frac{12}{g} \times a^2 \times \frac{\mu_L}{\rho_L} \times u_L} = 12^{\frac{1}{3}} \times \left(\frac{u_L \times \rho_L}{a \times \mu_L}\right)^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{u_L^2 \times a}{g}\right)^{\frac{1}{3}} = 12^{\frac{1}{3}} \times \mathrm{Re}_L^{-\frac{1}{3}} \times Fr_L^{\frac{1}{3}} \tag{2-47}$$

Substituindo esta última equação na equação (2-46) obter-se-á a seguinte expressão para a velocidade do gás no ponto de carga:

$$u_{G,S} = \left(\frac{g}{\xi_S}\right)^{\frac{1}{2}} \times \left[\frac{\varepsilon}{a^{\frac{1}{6}}} - a^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{12}{g} \times \frac{\mu_L}{\rho_L} \times u_L\right)^{\frac{1}{3}}\right] \left(\frac{12}{g} \times \frac{\mu_L}{\rho_L} \times u_L\right)^{\frac{1}{6}} \times \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \tag{2-48}$$

O coeficiente de resistência da fase gasosa, ξ_S, é dado por:

$$\xi_S = \frac{g}{C_S^2 \times \left[\Psi \times \left(\frac{\mu_L}{\mu_G} \right)^{0.4} \right]^{2n_S}} \qquad (2\text{-}49)$$

sendo o valor da constante C_S determinado experimentalmente e tabelado. O valor do expoente de carga n_S, assumirá o valor de $n_S = -0.326$ ou $n_S = -0.723$, caso se verifique que ocorreu inversão de fase.

As condições de inundação

O momento em que se atinge o ponto de inundação pode ser descrito pelas seguintes equações:

$$\frac{du_L}{dh_L} = 0 \; ; \quad u_G \rightarrow u_{G,Fl} \quad \left(para \quad u_G = u_{G,Fl} \right) \qquad (2\text{-}50)$$

e

$$\frac{du_G}{dh_G} = 0 \; ; \quad u_L \rightarrow u_{L,Fl} \quad \left(para \quad u_L = u_{L,Fl} \right) \qquad (2\text{-}51)$$

Considerando um regime laminar nos canais verticais da coluna, a aplicação destas equações à equação (2-39) para $n = \frac{1}{3}$, permite obter as seguintes correlações teóricas para pontos de inundação:

$$u_{G,Fl} = \sqrt{\frac{2 \times g}{\xi_{Fl}}} \times \frac{\left(\varepsilon - h_{L,Fl} \right)^{\frac{3}{2}}}{\varepsilon^{\frac{1}{2}}} \times \sqrt{\frac{h_{L,Fl}}{a}} \times \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \qquad (2\text{-}52)$$

e

$$u_{L,Fl} = \frac{g}{3} \times \frac{1}{a^2} \times \frac{\rho_L}{\mu_L} \times h_{L,Fl}^3 \times \left(1 - \frac{3}{2} \times \frac{\left(\varepsilon - h_{L,Fl} \right)}{\varepsilon} \right) \qquad (2\text{-}53)$$

A relação, puramente teórica, para a retenção de líquido no ponto de inundação é dada por:

$$h_{L,Fl}^3 \times \left(3 \times h_{L,Fl} - \varepsilon\right) = \frac{6}{g} \times \frac{L}{G} \times \frac{\rho_G}{\rho_L} \times a^2 \times \varepsilon \times \frac{\mu_L}{\rho_L} \times u_{L,Fl} \qquad (2\text{-}54)$$

Dado que apenas uma das soluções desta equação de 4ªordem tem significado físico pois em primeiro lugar, a retenção de líquido não pode exceder o índice de vazios do enchimento e, em segundo lugar, o termo da direita da equação tem de ser positivo, facilmente se conclui que a retenção de líquido no ponto de inundação tem de estar dentro dos seguintes limites:

$$\frac{\varepsilon}{3} \le h_{L,Fl} \le \varepsilon \qquad (2\text{-}55)$$

A retenção de líquido no ponto de inundação, $h_{L,Fl}$, tal como definida pela equação (2-54) é teórica, pelo que na prática se adopta a seguinte equação:

$$h_{L,Fl} = 0.3741 \times \varepsilon \times \left(\frac{\mu_L}{\rho_L} \times \frac{\rho_W}{\mu_W} \right)^{0.05}_{\eta_L > 1 \cdot 10^{-4}\ kg/ms} \qquad \left(se \quad 0.1 < u_L < 200\ m^3 m^{-2} h^{-1}\right) \qquad (2\text{-}56)$$

Dado que, em laboratório, a zona de inundação ocorre sob condições de grande instabilidade da coluna, Billet refere que os valores experimentais de retenção de líquido no ponto de inundação são ligeiramente inferiores aos valores obtidos através da equação (2-56). Assim, em situações limite, ter-se-ão as seguintes expressões teóricas de retenção de líquido[8]:

$$\left(h_{L,Fl}\right)_{th} \to h_{L,Fl} = \frac{\varepsilon}{3} \quad \left(se \quad \overline{u}_L \to 0 \,;\, \frac{L}{G} \to 0 \right) \qquad (2\text{-}57)$$

A velocidade máxima da fase gasosa, no ponto de inundação é dada por:

$$u_{G,Fl,\max} = u_{G,Fl}\left(se\ h_{L,Fl} = \frac{\varepsilon}{3} \right) = \frac{4}{9} \times \sqrt{\frac{g}{\xi_{Fl}} \times \frac{\varepsilon^3}{a} \times \frac{\rho_L}{\rho_G}} \qquad (2\text{-}58)$$

8 De salientar que, nestas equações intervêm o factor de enchimento $\frac{a}{\varepsilon^3}$, considerado a partir dos trabalhos desenvolvidos por Sherwood, nas correlações de inundação anteriormente apresentadas.

Neste contexto, quando a velocidade do líquido é elevada, ter-se-á:

$$\left(h_{L,Fl}\right)_{th} \rightarrow h_{L,Fl} = \varepsilon \quad \left(se \quad u_L >>> 0; \frac{L}{G} \rightarrow \infty\right) \tag{2-59}$$

com

$$u_{L,Fl,\max} = u_{L,Fl}\left(se\ h_{L,Fl} = \varepsilon\right) = \frac{1}{3} \times g \times \frac{\varepsilon^3}{a} \times \frac{\rho_L}{\mu_L} \tag{2-60}$$

O coeficiente de resistência da fase gasosa, no ponto de inundação, é obtido a partir de:

$$\xi_{Fl} = \frac{g}{C_{Fl}^2 \times \left[\Psi \times \left(\frac{\mu_L}{\mu_G}\right)^{0.2}\right]^{2n_{Fl}}} \tag{2-61}$$

sendo o valor da constante C_{Fl} determinado experimentalmente e tabelado. O valor do expoente de carga n_{Fl}, assumirá o valor de $n_{Fl} = -0.194$ ou $n_{Fl} = -0.708$, caso se verifique que ocorreu inversão de fase.

A retenção de líquido no leito de enchimento

Actualmente reconhecem-se três modos de retenção de líquido: estática, total e dinâmica ou operacional[9] [Perry, 1984], [Billet, 1995], [Stichlmair, 1999]. A retenção de líquido estática representa a quantidade de líquido que fica retido no enchimento após este ter sido completamente molhado e drenado. A retenção de líquido total traduz a quantidade de líquido que fica retido no enchimento sob condições dinâmicas. A retenção de líquido operacional representa a quantidade de líquido atribuída à operação propriamente dita e é medida experimentalmente como sendo a diferença entre a retenção de líquido total e estática.

---

9 A retenção de líquido total é dada pela soma de duas componentes: a estática $h_{L,st}$ e a dinâmica $h_{L,dyn}$. A componente dinâmica flúi com o fluxo, enquanto que a componente estática permanece imóvel no leito de enchimento. Assim, ter-se-á: $h_L = h_{L,st} + h_{L,dyn}$. À medida que o caudal de líquido aumenta, a diferença entre as duas componentes vão sendo progressivamente maiores até ser atingido o nível para o qual se considere a componente estática inexistente. Na maioria dos processos industriais de transferência de massa, a componente dinâmica é manifestamente preponderante.

Dado que, na prática, as superfícies de enchimento não são completamente uniformes nem estão completamente molhadas quando se opera com valores de caudais de líquido razoáveis, a expressão da espessura, s_0, do líquido de filme líquido anteriormente descrita através da equação (2-36) é corrigida, passando a ser descrita em termos de retenção de líquido, h_L, e da área hidráulica, a_h, da superfície de enchimento, isto é:

$$s_0 = \frac{h_L}{a_h} \tag{2-62}$$

Inserindo as expressões de (2-37), (2-38) e (2-62), na equação (2-35), ter-se-á a retenção de líquido para uma vasta gama de fluxos em contracorrente:

$$h_L = \left[\frac{\mu_L \times u_L \times a^2}{\frac{1}{3} \times \rho_L \times g - \frac{1}{4} \times \xi_L \times \frac{a_h}{h_L \times (\varepsilon - h_L)^2} \times {u_G}^2 \times \rho_G} \right]^{\frac{1}{3}} \times \left(\frac{a_h}{a} \right)^{\frac{2}{3}} \tag{2-63}$$

Esta equação é análoga à equação (2-41), mas inclui o termo $\left(\frac{a_h}{a} \right)^{\frac{2}{3}}$ para ter em conta o efeito da área hidráulica a_h. Os resultados laboratoriais, demonstraram que a retenção de líquido, h_L, na gama $u_G < u_{G,S}$ é função apenas da velocidade de líquido, u_L, e o caudal de gás não exerce qualquer efeito significativo. Por essa razão, a equação (2-47) é corrigida pela seguinte relação:

$$(h_L)_{u_G \le u_{G,S}} = h_{L,S} = 12^{\frac{1}{3}} \times \mathrm{Re}_L^{-\frac{1}{3}} \times Fr_L^{\frac{1}{3}} \times \left(\frac{a_h}{a} \right)^{\frac{2}{3}} \tag{2-64}$$

Nesta equação o valor numérico de $n = \frac{2}{3}$ foi largamente confirmado através de experiências com leitos de enchimentos ao acaso e estruturados. A razão $\left(\frac{a_h}{a} \right)$ pode ser correlacionada com uma função empírica, como sendo:

$$\left(\frac{a_h}{a} \right)_{\mathrm{Re}<5} = C_h \times \mathrm{Re}_L^{0.15} \times Fr_L^{0.1} \tag{2-65}$$

e

$$\left(\frac{a_h}{a}\right)_{\mathrm{Re}\geq 5} = 0.85 \times C_h \times \mathrm{Re}_L^{0.25} \times Fr_L^{0.1} \qquad (2\text{-}66)$$

O valor numérico da constante C_h é determinado experimentalmente e encontra-se tabelado para os vários tipos de enchimento testados. Como esta constante é específica da retenção de líquido na região de pré-carga, não envolve a velocidade do gás nem as suas propriedades. Em média, os resultados experimentais diferem apenas 6.7% dos resultados da retenção de líquido obtidos a partir das equações (2-64), (2-65) e (2-66).

Um vasto trabalho experimental permite corrigir a expressão teórica anteriormente apresentada para a retenção de líquido no ponto de inundação para:

$$\left(h_{L,Fl}\right)_{u_G<u_{G,Fl}} \cong 2.2 \times h_{L,S} \qquad (2\text{-}67)$$

e

$$\left(h_L\right)_{u_G>u_{G,S}} = h_{L,S} \times \left[1 + 1.2 \times \left(\frac{u_G}{u_{G,Fl}}\right)^{13}\right] \qquad (2\text{-}68)$$

Esta última equação pode ser aplicada, juntamente com a equação (2-64), para o cálculo da retenção de líquido, h_L, em toda a gama de capacidade.

A perda de carga na coluna de enchimento

A velocidade de gás à entrada da coluna é, geralmente, expressa em termos de factor de capacidade de gás que, para pressões baixas ou moderadas, toma o valor de:

$$F_G = u_G \times \sqrt{\rho_G} \qquad (2\text{-}69)$$

A resistência oferecida pelo leito de enchimento desordenado à passagem do caudal de gás, isto é, a perda de carga da fase gasosa, é definida pelo diferencial de pressões, entre a base e o topo da coluna como sendo:

$$\Delta P = P_{BASE} - P_{TOPO} \qquad (2\text{-}70)$$

Esta perda de carga, ΔP, por unidade de altura de enchimento, Z, depende das velocidades do gás, u_G, e do líquido, u_L, e é geralmente expressa como função do factor de capacidade do gás, F_G, como sendo:

$$\frac{\Delta P}{Z} = f(F_G) \quad (se\ u_L = const.) \tag{2-71}$$

Assim, sendo a força de corte que actua na superfície de filme gasoso, τ_G, idêntica ao 2º membro da equação (2-31), isto é:

$$\tau_G = -\xi \times \frac{\overline{u}_G^{\,2}}{2} \times \rho_G \tag{2-72}$$

a perda de carga, ΔP, num leito de altura Z, será dada por:

$$\frac{\Delta P}{Z} = -\frac{a_e}{\varepsilon_e}\tau_G \tag{2-73}$$

Um factor que relaciona a variação da resistência devida ao facto da superfície do enchimento estar molhada é representado pelo parâmetro f_W, do seguinte modo:

$$f_W = \frac{a + a_W}{a} \tag{2-74}$$

Nesta equação, a é equivalente à área da superfície não molhada (seca), a_W é equivalente à área da superfície de líquido nos canais de fluxo e a área efectiva do enchimento, a_e, é equivalente ao produto:

$$a_e = a \times f_W \tag{2-75}$$

Neste contexto, o coeficiente de resistência na fase líquida poderá ser considerado equivalente ao produto dado por:

$$\xi_L = \xi \times f_W \tag{2-76}$$

Por outro lado, o índice de vazios efectivo do enchimento poderá ser obtido com base na retenção de líquido dada pela equação (2-47):

$$\varepsilon_e = \varepsilon - h_L \tag{2-77}$$

Inserindo as equações (2-38), (2-72), (2-75), (2-76) e (2-77) na equação (2-73), obter-se-á a seguinte expressão para a perda de carga por unidade de altura de enchimento:

$$\frac{\Delta P}{Z} = \xi_L \times \frac{a}{(\varepsilon - h_L)^3} \times \frac{{u_G}^2}{2} \times \rho_G \times \frac{1}{f_C} \qquad (2\text{-}78)$$

Nesta equação, f_C corresponde a um factor de parede, considerado para ter em consideração o facto de num leito de enchimento o diâmetro hidráulico dos canais de fluxo diferir do valor teórico numa quantidade que depende do diâmetro da coluna, d_C. Essa diferença, é obtida a partir do factor de parede f_C, definido por:

$$f_C = \left(1 + \frac{4}{a \times d_C}\right)^{-1} \qquad (2\text{-}79)$$

Assim, a expressão genérica para a perda de carga por unidade de altura de enchimento é dada por:

$$\frac{\Delta P}{Z} = \xi_L \times \left(\frac{a}{2} + \frac{2}{d_C}\right) \times \frac{1}{(\varepsilon - h_L)^3} \times {u_G}^2 \times \rho_G \qquad (2\text{-}80)$$

No caso limite de não existir retenção de líquido, isto é, $f_W = 1$ e $a_L = 0$, ter-se-á a perda de carga, ΔP_0, num caudal de gás através de uma altura de enchimento seco, isto é:

$$\frac{\Delta P_0}{Z} = \xi_0 \times \frac{a}{\varepsilon^3} \times \frac{{u_G}^2}{2} \times \rho_G \times \frac{1}{f_C} \qquad (2\text{-}81)$$

Nesta equação, ξ_0 corresponde ao coeficiente de resistência em leito de enchimento seco e pode ser determinado através da equação obtida na literatura:

$$\xi_0 = C_P \times \left(\frac{64}{\mathrm{Re}_G} + \frac{1.8}{\mathrm{Re}_G^{0.08}}\right) \qquad (2\text{-}82)$$

com

$$\mathrm{Re}_G = \frac{u_G \times d_P \times \rho_G}{(1-\varepsilon)\times \mu_G} \times f_C \qquad (2\text{-}83)$$

e

$$d_P = 6 \times \frac{1-\varepsilon}{a} \qquad (2\text{-}84)$$

A constante C_P caracteriza a geometria e a superfície do enchimento molhado e, por isso, é específica para cada tipo de enchimento. Esta constante é determinada experimentalmente e encontra-se tabelada para os vários enchimentos testados.

Esta expressão retrata bem a influência do caudal de gás na operação de arrastamento por ar pois se o número de Reynolds da fase gasosa, Re_G, não ultrapassar o valor 2100, o regime é laminar e a 1ª parcela da soma domina o processo, caso contrário o regime é turbulento e é a 2ª parcela da soma assume uma maior importância.

O coeficiente de resistência para leito de enchimento húmido é determinado em função da retenção estática de filme líquido sobre a superfície de enchimento, h_L, pelo que:

$$\xi_L = \xi_0 \times W \times \left(\frac{\varepsilon - h_L}{\varepsilon}\right)^{1.5} \qquad (2\text{-}85)$$

Nesta equação, W representa o grau de humedecimento definido por:

$$W = \left[\exp\left(\frac{\mathrm{Re}_L}{200}\right)\right] \qquad (2\text{-}86)$$

onde o número de Reynolds da fase líquida é dado por:

$$\mathrm{Re}_L = \frac{u_L \times \rho_L}{a \times \mu_L} \qquad (2\text{-}87)$$

2.3 - A transferência de massa

Quando existe um gradiente de concentração no interior de um fluído, constituído por dois ou mais componentes, há uma tendência para que cada constituinte flua numa

direcção tal que reduza o gradiente de concentração. Este processo designa-se por transferência de massa difusiva. Esta transferência de massa resulta do movimento de difusão molecular (ou simplesmente difusão), provocado pelo simples movimento de agitação térmica molecular, onde o soluto se difunde das regiões de concentração mais elevada para as regiões de concentração mais baixa. Num sistema gás-líquido, tal como o considerado numa operação de arrastamento por ar, a velocidade de transferência de massa de um composto COV por unidade de área, numa mistura qualquer, é traduzida pela Lei de Fick como sendo uma relação proporcional ao seu gradiente de concentração, isto é:

$$N_{cov} = -D_{cov,mistura} \cdot \frac{\partial C_{cov,mistura}}{\partial z} \qquad (2\text{-}88)$$

Nesta equação N_{cov} corresponde à velocidade molar de difusão do COV por unidade de área (fluxo molar), $D_{cov,mistura}$ corresponde à sua difusividade na mistura, $C_{cov,mistura}$ corresponde à sua concentração molar na mistura e z corresponde à distância percorrida pelo composto orgânico volátil na direcção de difusão.

2.3.1 - As condições de equilíbrio

Num sistema formado por água, um gás que não reage com a água e um químico volátil dissolvido na água, as duas fases, líquida e gasosa, quando postas em contacto, tendem a atingir, ao fim de determinado período de tempo, um estado de equilíbrio, isto é, a água em contacto com o ar evapora até que o ar esteja saturado com vapor de água e o ar é absorvido pela água até que esta ficar saturada com cada um dos elementos que constituem o gás. Simultaneamente o soluto volátil reparte-se pelas duas fases, atingindo um estado de equilíbrio termodinâmico quando os potenciais químicos nas duas fases se tornam iguais.

A consideração de uma operação de arrastamento por ar na remoção de COVs de uma água contaminada baseia-se na capacidade natural destes contaminantes em migrar da fase líquida para a fase gasosa. Esta capacidade é quantificada pela constante de Henry, obtida de acordo com a denominada de Lei de Henry, a qual preconiza que num sistema com temperatura constante e em equilíbrio a quantidade de um COV dissolvido na água é directamente proporcional à pressão parcial desse COV no espaço de vapor que está acima da interface água-ar, sendo a constante de proporcionalidade dada pela constante de Henry, isto é:

$$C_{cov,L} H_{cov} = P_{cov} \qquad (2\text{-}89)$$

Os factores que mais influenciam a solubilidade de um COV na água são a temperatura e a pressão. Assume-se que, numa operação de arrastamento por ar, as condições ambientais prevalecem na coluna com enchimento pelo que se pode considerar que a pressão se mantém constante sendo o seu efeito desprezável [Djebbar, 1998]. Neste contexto, poder-se-á dizer que a concentração de um COV na fase líquida depende, a uma dada temperatura, da sua solubilidade. Deste modo, poder-se-á dizer que a Lei de Henry traduz a solubilidade de um gás num líquido, podendo ser apresentada, aproximadamente, pela seguinte forma:

$$H_{cov} = \frac{P_{cov}}{Sol_{cov}} \tag{2-90}$$

Neste contexto, poder-se-á concluir que uma constante da Lei de Henry elevada significa que um composto orgânico dissolvido numa solução aquosa pode ser facilmente volatilizado e, portanto, removido da fase líquida, tal como se pretende numa operação de arrastamento por ar. No entanto, vários estudos atestam que a solubilidade de um gás não é substancialmente afectada pela pressão total do sistema para pressões até 5 atmosferas mas diminui à medida que a temperatura aumenta, uma vez que o aumento da temperatura resulta num aumento da pressão de vapor da própria água, de modo que a libertação de moléculas de água na interface gás-líquido obriga a libertar, também, outras moléculas de gás [Coulson, 1975], [Nalco, 1988]. Por esse motivo, os valores da constante de Henry encontrados na literatura, além de variarem com a temperatura sob a qual foram obtidos, variam ligeiramente de autor para autor. A quantificação da constante da Lei de Henry, H_{cov}, como função da temperatura absoluta, pode ser obtida através da seguinte equação [Lagrega 1991]:

$$H_{cov} = e^{\left(A - \frac{B}{T}\right)} \tag{2-91}$$

sendo A e B parâmetros do contaminante cujos valores se encontram publicados para alguns compostos [Lagrega, 1991] e apresentados nesta tese em anexo.

Haarhoff e tal., assumindo que as variações de entalpia são desprezáveis face a variações de temperatura, consideram que o valor da constante da Lei de Henry de determinado COV pode ser obtido, para qualquer temperatura absoluta, como função do valor da correspondente constante da Lei de Henry a 20°C, através da seguinte equação:

$$H_{cov} = H_{cov,20°C}\left(\frac{293}{273+T}\right)10^{A^*\left(\frac{1}{293}-\frac{1}{273+T}\right)} \tag{2-92}$$

sendo A^* um parâmetro do contaminante cujos valores se encontram publicados para alguns compostos e apresentados nesta tese em anexo. Na ausência de valor experimental tabelado é sugerido o valor de 4500 [Djebbar, 1998]. Estas equações permitem concluir que, numa operação de arrastamento por ar, a constante da lei de Henry para um determinado composto aumenta com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da solubilidade. Esta afirmação foi considerada válida, para apenas alguns compostos, por Coulson [Coulson, 1975].

Nem todos os valores destes parâmetros empíricos se encontram disponíveis para todos os COVs. Como alternativa, a constante de Henry na sua forma adimensional poder-se-á estimar directamente através da utilização da expressão recomendada por Djebbar [Djebbar, 1998]:

$$H'_{cov} = 1.32 \frac{P_{cov}}{R(T+273)SOL_{cov}} \qquad (2\text{-}93)$$

Em sistemas diluídos, tal como são a generalidade dos sistemas considerados nas operações de arrastamento por ar, e tendo em conta a equação ideal dos gases perfeitos e a definição de concentração, a lei de Henry[10] pode escrever-se como função das fracções molares da fase líquida e gasosa da seguinte forma:

$$y_{cov} = H'_{cov} x_{cov} \qquad (2\text{-}94)$$

Nesta expressão, o valor adimensional da constante de Henry, H'_{cov} [11], é dado por:

$$H'_{cov} = \frac{H_{cov}}{R.T} \qquad (2\text{-}95)$$

---

10 A Lei de Henry, como qualquer lei termodinâmica, é uma Lei ideal que exige o recurso às quantidades termodinâmicas actividade e fugacidade. A consideração de pressões parciais e concentrações traduz um desvio à idealidade, ou seja, ao comportamento assimptótico expresso na relação de partilha. No entanto, seja qual for o processo de transferência, o grau com que o químico volátil é absorvido por uma fase, e removido por outra, é determinado pela pressão parcial desse elemento na fase gasosa [Carroll, 1991] , [Metcalf , 1991].

De entre as várias formas mais usuais de apresentação da Lei de Henry, tais como a Lei de Henry generalizada (restrições: $P_{cov} < 1000$ kPa), a Lei de Henry restrita (restrições: $x_{cov} < 0.01$ e $P_{cov} < 200$ kPa) e a Lei de Henry simples (restrições : $x_{cov} < 0.01$, $y_{cov} \approx 0$ e $P_{cov} < 200$ kPa), é consenso universal que esta última permite estimar convenientemente a concentração de um soluto perto da interface vapor-líquido de soluções diluídas [Carroll, 1991] , [Metcalf , 1991].

11 Uma operação de arrastamento por ar é economicamente viável para valores da constante de Henry-adimensional, H'_{cov} , superiores a 0.01 [Lagrega 1991], ou H_{cov} superior 50 atmosferas [Bouwer, 1988].

A equação (2-94) indica que, para constantes de Henry adimensionais elevadas, a concentração do COV na fase gasosa, em termos de fracção molar, é também elevada. Deste modo, a constante de proporcionalidade da Lei de Henry, H'_{cov}, é um bom elemento para estimar a concentração de um soluto na interface água-ar de um solução diluída, sendo um bom indicador do grau de remoção de compostos no processo de arrastamento por ar, constituindo um dado físico importante no dimensionamento e optimização de colunas com enchimento. De facto, o conhecimento do valor da constante de Henry é fundamental na quantificação da transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa, nomeadamente através do factor de extracção (traduzido na maior parte da bibliografia consultada por *"stripping factor"*), tal como se verá em detalhe mais adiante.

2.3.2 - Os coeficientes de transferência de massa

Considere-se o sistema formado por uma coluna com enchimento desordenado e duas fases em contracorrente - um gás inerte e água poluída com um composto orgânico volátil. A transferência de massa deste COV, da fase líquida para a fase gasosa, é estabelecida através da área interfacial do enchimento que promove a turbulência nos dois fluidos permitindo o contacto entre as duas fases.

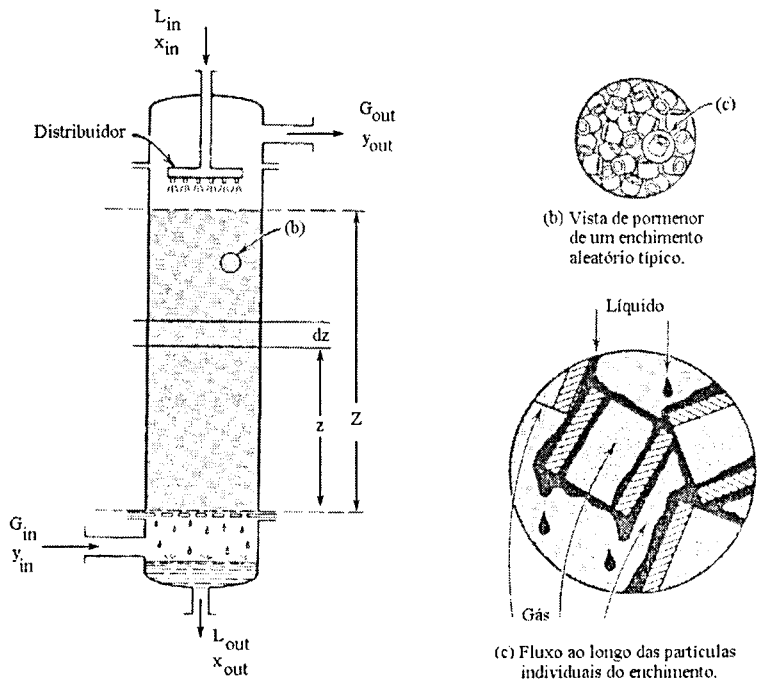


Figura 2.3 - Coluna com enchimento - vista geral e de pormenor [Bird, 1960]

Têm surgido várias teorias para traduzir as condições de transferência de massa na região da interfacial de fronteira entre fases. A mais antiga é a "Teoria dos Dois Filmes", proposta por Whitmann em 1923.

Nesta teoria sugere-se que a resistência à transferência de massa em cada fase está localizada num filme fino junto à interface, sendo a transferência através destes filmes encarada como um processo estacionário de difusão molecular obedecendo à Lei de Fick, e que a turbulência no fluído em cada fase extinguida na interface dos filmes. Ao considerar o processo operante em regime estacionário, está a admitir-se que, embora a composição de cada elemento do fluído vá variando à medida que este passa através do equipamento, as condições numa determinada altura de enchimento não variam com o tempo. Assim, sabendo que nesta interface não se verifica qualquer acumulação deste composto, a velocidade de transferência em ambos os lados da interface é idêntica, pelo que os gradientes de concentração se ajustam automaticamente de modo a serem proporcionais à resistência à transferência na respectiva fase. A resistência à transferência de massa entre dois fluidos dependerá das propriedades físicas das duas fases, da diferença de concentração, do grau de turbulência e da área interfacial proporcionada.

Posteriormente, em 1935, Higbie sugere que o processo de transferência ocorre igualmente na interface mas em regime transiente, pelo que terá de ser contabilizado o período de tempo durante o qual a superfície gás-líquido permanece em contacto. Esta teoria é conhecida pela "Teoria da Penetração".

Outras teorias para traduzir as condições de transferência de massa na região da interfacial fronteira de fases são, também, conhecidas, sendo de destacar o trabalho apresentado em 1951 por Dankwerts, que sugere uma modificação da teoria de Higbie ao considerar que o material trazido para a superfície aí permanece durante períodos de tempo variáveis e só posteriormente a transferência se dá, por um processo em estado transiente, para a segunda fase.

São, também, de salientar os trabalhos desenvolvidos por Toor e Marchelo, em 1958, que propuseram uma teoria mais geral, a "Teoria da Penetração dos filmes", e mostraram que as duas teorias anteriores são casos particulares e limites desta última e, ainda, os trabalhos teóricos nesta área de Bakowski, em 1954, e de Kishinevskij, em 1951.

Sendo o modelo apresentado na "teoria de penetração" proposta por Higbie e o modelo de "renovação de superfície" proposto por Danckwertz mais teóricos que o sugerido na "Teoria dos Dois Filmes" de Whitman, já que têm em linha de conta um maior número de aspectos relacionados com o fenómeno físico envolvido, esta última teoria permanece, no entanto, como sendo a mais popular nos trabalhos elaborados pela comunidade científica na medida em que em mais de 95% das situações encontradas, os resultados com ela

obtidos são essencialmente os mesmos daqueles que são obtidos com as teorias mais complexas e mesmo nos 5% dos casos onde há discordância entre a "Teoria dos Dois Filmes" e as outras teorias, não é claro qual a aproximação mais correcta [Metcalf, 1991], [Seader, 1998].

A Teoria dos Dois Filmes de Whitman e Lewis

A Teoria dos Dois Filmes é baseada no modelo físico no qual uma substância é transportada no seio das fases por correntes de convecção, sendo as diferenças de concentração consideradas desprezáveis, excepto na vizinhança da interface entre as fases. Supõe-se que as correntes de turbulência resultante do movimento fortuito das moléculas se esbatem na interface gás-líquido onde existe uma camada laminar, um filme fino de fluído, em cada um dos lados desta interface e através da qual a transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa se efectua unicamente por difusão molecular. Esta teoria pressupõe que existe equilíbrio na interface e por isso a determinação das concentrações na interface são determinadas pela relação de equilíbrio entre fases traduzida pela Lei de Henry [Coulson, 1975], [Treybal 1981], [Seader 1998].

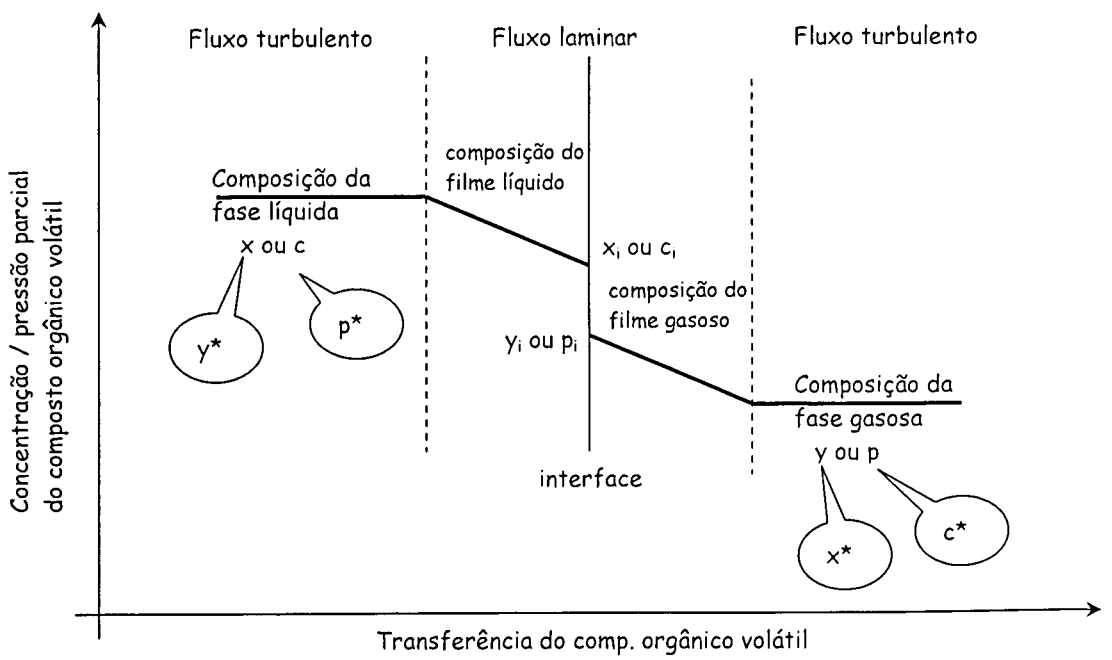


Figura 2.4 - O modelo das duas resistências de Whitman *et al.*

Como cada um destes filmes, um líquido e outro gasoso, oferece uma resistência à passagem das moléculas de gás entre os seios das fases líquida e gasosa, os gases pouco

solúveis encontram a sua primeira resistência à transferência no filme gasoso enquanto que os gases muito solúveis encontram a sua primeira resistência no filme líquido e os gases medianamente solúveis encontram resistência significativas em ambos os filmes. Estes autores consideram que a transferência de massa é encarada como um processo em estado estacionário no qual a composição da interface não varia com o tempo, pelo que esta teoria só é aplicável se o tempo necessário para se estabelecer os gradientes de concentração for muito breve, comparado com o tempo de transferência, ou se a capacidade dos filmes for desprezável.

A correcta utilização da "Teoria dos Dois Filmes" na equação (2-88), anteriormente apresentada, requer a medição da espessura dos filmes estagnantes nos fluidos respectivos. Como esta situação não é praticável, considera-se que cada espessura de filme está contabilizada no correspondente coeficiente de transferência de massa. Assim, considerando um processo de desabsorção num sistema gás-líquido, a transferência de massa de um composto COV até se atingir um estado de equilíbrio é traduzida com base na Lei de difusão de Fick e em termos de coeficientes de transferência de massa, sem acumulação na interface, como sendo:

$$N_{cov} = \frac{D_{cov,L}}{l_L}\left(C_{cov,L} - C_{cov,L,i}\right) = k_L\left(C_{cov,L} - C_{cov,L,i}\right) \qquad (2\text{-}96)$$

e

$$N_{cov} = \frac{D_{cov,G}}{l_G}\left(C_{cov,G,i} - C_{cov,G}\right) = k_G\left(C_{cov,G,i} - C_{cov,G}\right) \qquad (2\text{-}97)$$

Nestas equações, N_{cov} corresponde à velocidade molar de difusão do COV por unidade de área (fluxo molar), $D_{cov,L}$ e $D_{cov,G}$ representam, respectivamente, a sua difusividade na fase líquida e na fase gasosa, l_L e l_G a espessura do filme líquido e gasoso, respectivamente, $C_{cov,L}$ e $C_{cov,G}$ a concentração molar no exterior do filme líquido e gasoso, respectivamente, $C_{cov,L,i}$ e $C_{cov,L,i}$ a concentração molar na interface do filme líquido e gasoso, respectivamente, e k_L e k_G o coeficiente de transferência de massa para a fase líquida e para a fase gasosa, respectivamente.

A Teoria da Penetração de Higbie

Em 1934, Higbie propõe a "Teoria da Penetração". Contrastando com a "Teoria dos Dois Filmes de Whitman" onde se supõe que os dois filmes têm capacidade desprezável, mas que oferecem toda a resistência à transferência de massa e que qualquer turbulência

desaparece na interface gás-líquido ou na superfície livre considerando-se, deste modo, que o fluxo é laminar e paralelo à superfície, na "Teoria da Penetração" de Higbie considera-se que o filme não se move devagar e que a superfície de filme líquido é composta por um grande número de pequenos elementos, cada um dos quais exposto à fase gasosa durante um mesmo intervalo de tempo, sendo, no fim desse intervalo de tempo, substituídos estes elementos por novos elementos vindos do globo líquido. Durante o período de tempo em que os elementos estão expostos à fase gasosa, dá-se a transferência de massa de modo análogo à "Teoria dos Dois Filmes", isto é, por difusão molecular [Coulson, 1985]. Assim, e pela "Teoria da Penetração de Higbie" o coeficiente de transferência de massa, para cada fase, será dado por:

$$N_{cov} = 2\left(C_{cov,L} - C_{cov,L,i}\right)\sqrt{\frac{D_{cov,L}}{\pi\, t_L}} = k_L\left(C_{cov,L} - C_{cov,L,i}\right) \qquad (2\text{-}98)$$

e

$$N_{cov} = 2\left(C_{cov,G,i} - C_{cov,G}\right)\sqrt{\frac{D_{cov,G}}{\pi\, t_G}} = k_G\left(C_{cov,G,i} - C_{cov,G}\right) \qquad (2\text{-}99)$$

pelo que

$$k_L = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{D_{cov,L}}{t_L}} \qquad (2\text{-}100)$$

e

$$k_G = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{D_{cov,G}}{t_G}} \qquad (2\text{-}101)$$

Nestas equações N_{cov} corresponde à velocidade molar de difusão do COV por unidade de área (fluxo molar), $D_{cov,L}$ e $D_{cov,G}$ representam, respectivamente, a difusividade do COV na fase líquida e na fase gasosa, l_L e l_G a espessura do filme líquido e gasoso, respectivamente, $C_{cov,L}$ e $C_{cov,G}$ a concentração molar no exterior do filme líquido e gasoso, respectivamente, $C_{cov,L,i}$ e $C_{cov,L,i}$ a concentração molar na interface do filme líquido e gasoso, respectivamente, k_L e k_G o coeficiente de transferência de massa para a fase líquida e para a fase gasosa, respectivamente, e t_L e t_G à duração do contacto na fase líquida e gasosa, respectivamente, isto é, o tempo necessário para que a área interfacial reja renovada após cada percurso de fluxo ser estabelecido.

2.3.3 - A altura de enchimento necessária à transferência de massa

A quantificação da altura de enchimento, Z, necessário à remoção de COVs por arrastamento por ar é, geralmente, efectuada com base na redução pretendida do valor da concentração da fase líquida e nos valores dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa.

2.3.3.1 - O modelo HTU-NTU

A aproximação sugerida por Kavanaugh e Trussell [Kavanaugh, 1980] assim como por Treybal [Treybal, 1980] tem como base a "Teoria dos Dois Filmes" pelo que, a velocidade de transferência de massa é directamente proporcional à força motora expressa como a diferença de concentração molar, isto é:

$$N_{\text{cov}} = k\left(C_{\text{cov}} - C_{\text{cov},i}\right) \tag{2-102}$$

Assim, e apenas neste contexto em que é considerando um processo em regime estacionário no qual a composição da interface não varia com o tempo, as duas velocidades de transferência serão iguais, os dois coeficientes de transferência de massa poder-se-ão combinar do seguinte modo:

$$\frac{k_L}{k_G} = \frac{\left(C_{\text{cov},G,i} - C_{\text{cov},G}\right)}{\left(C_{\text{cov},L} - C_{\text{cov},L,i}\right)} \Leftrightarrow \frac{1}{k_L} = \frac{1}{k_G}\frac{\left(C_{\text{cov},L} - C_{\text{cov},L,i}\right)}{\left(C_{\text{cov},G,i} - C_{\text{cov},G}\right)} \tag{2-103}$$

O coeficiente global de transferência de massa

De acordo com a "Teoria dos Dois Filmes" os coeficientes de transferência de massa para a fase líquida, k_L, e para a fase gasosa, k_G, são directamente proporcionais às respectivas difusividades do composto e inversamente proporcionais às espessuras dos filmes respectivos, pelo que a curva de equilíbrio a considerar será uma recta, e poder-se-á escrever:

$$H'_{\text{cov}} = \frac{C_{\text{cov},G,i}}{C_{\text{cov},L,i}} = \frac{C_{\text{cov},G,e}}{C_{\text{cov},L}} = \frac{C_{\text{cov},G}}{C_{\text{cov},L,e}} \tag{2-104}$$

onde H'_{cov} é uma constante de proporcionalidade que pode, a partir da expressão anterior, ser traduzida por:

$$\begin{cases} H'_{cov} = \dfrac{C_{cov,G,i}}{C_{cov,L,i}} \\ H'_{cov} = \dfrac{C_{cov,G}}{C_{cov,L,e}} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} H'_{cov} . C_{cov,L,i} = C_{cov,G,i} \\ H'_{cov} . C_{cov,L,e} = C_{cov,G} \end{cases} \quad (2\text{-}105)$$

pelo que:

$$H'_{cov} . \left(C_{cov,L,i} - C_{cov,L,e}\right) = \left(C_{cov,G,i} - C_{cov,G}\right) \quad (2\text{-}106)$$

donde, o valor da constante de Henry adimensional vale:

$$H'_{cov} = \frac{\left(C_{cov,G,i} - C_{cov,G}\right)}{\left(C_{cov,L,i} - C_{cov,L,e}\right)} \quad (2\text{-}107)$$

Sendo o equilíbrio entre as duas fases, líquida e gasosa, traduzido pela expressão da Lei de Henry, e dado que não é possível conhecer com exactidão os valores das concentrações na interface gás-líquido, a velocidade de transferência de massa pode também ser expressa em termos de coeficiente global de transferência de massa, pelo que:

$$N_{cov} = K_L \left(C_{cov,L} - C_{cov,L,e}\right) \quad (2\text{-}108)$$

e

$$N_{cov} = K_G \left(C_{cov,G,e} - C_{cov,G}\right) \quad (2\text{-}109)$$

onde $C_{cov,L,e}$ é a concentração na fase líquida em equilíbrio com $C_{cov,G}$ na fase gasosa, e $C_{cov,G,e}$ é a concentração na fase gasosa em equilíbrio com $C_{cov,L}$.

Dado que numa operação de arrastamento por ar se pretende avaliar a mudança da composição do líquido na sua globalidade, poder-se-á relacionar os coeficientes da fase líquida do seguinte modo:

$$k_L \left(C_{cov,L} - C_{cov,L,i}\right) = K_L \left(C_{cov,L} - C_{cov,L,e}\right) \Leftrightarrow \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} \frac{\left(C_{cov,L} - C_{cov,L,e}\right)}{\left(C_{cov,L} - C_{cov,L,i}\right)} \quad (2\text{-}110)$$

Re-arranjando esta última equação, obter-se-á:

$$\frac{1}{K_L}=\frac{1}{k_L}\frac{\left(C_{\mathrm{cov},L}-C_{\mathrm{cov},L,e}\right)}{\left(C_{\mathrm{cov},L}-C_{\mathrm{cov},L,i}\right)}=\frac{1}{k_L}\frac{\left(C_{\mathrm{cov},L}-C_{\mathrm{cov},L,i}\right)}{\left(C_{\mathrm{cov},L}-C_{\mathrm{cov},L,i}\right)}+\frac{1}{k_L}\frac{\left(C_{\mathrm{cov},L,i}-C_{\mathrm{cov},L,e}\right)}{\left(C_{\mathrm{cov},L}-C_{\mathrm{cov},L,i}\right)} \tag{2-111}$$

Substituindo a equação (2-103) na equação anterior, ter-se-á:

$$\frac{1}{K_L}=\frac{1}{k_L}+\frac{1}{k_G}\frac{\left(C_{\mathrm{cov},L}-C_{\mathrm{cov},L,i}\right)}{\left(C_{\mathrm{cov},G,i}-C_{\mathrm{cov},G}\right)}\frac{\left(C_{\mathrm{cov},L,i}-C_{\mathrm{cov},L,e}\right)}{\left(C_{\mathrm{cov},L}-C_{\mathrm{cov},L,i}\right)} \tag{2-112}$$

e

$$\frac{1}{K_L}=\frac{1}{k_L}+\frac{1}{k_G}\frac{\left(C_{\mathrm{cov},L,i}-C_{\mathrm{cov},L,e}\right)}{\left(C_{\mathrm{cov},G,i}-C_{\mathrm{cov},G}\right)} \tag{2-113}$$

Sendo a constante adimensional dada pela equação (2-104), poder-se-á escrever:

$$\frac{1}{K_L}=\frac{1}{k_L}+\frac{1}{H'_{\mathrm{cov}}.k_G} \tag{2-114}$$

Este coeficiente global de transferência de massa correspondente à fase líquida é equivalente à resistência total à transferência de massa, que pode, também, ser representada como o somatório da resistência da fase gasosa e da resistência da fase líquida [Treybal, 1981], [Cussler, 1997]. Muitas vezes há vantagem em utilizar fracções molares em vez de concentrações, pelo que se terá:

$$N_{\mathrm{cov}}=k_x\left(x-x_i\right) \tag{2-115}$$

e

$$N_{\mathrm{cov}}=k_y\left(y_i-y\right) \tag{2-116}$$

Nestas equações N_{cov} corresponde à velocidade molar de difusão do COV por unidade de área (fluxo molar), k_x e k_y representam, respectivamente, os coeficientes de transferência de massa do COV para o filme líquido e gasoso em termos de fracções molares, x e y representam, respectivamente, as fracções molares da concentração do COV na água e no ar e x_i e y_i representam as fracções molares da concentração do COV na interface da fase líquida e gasosa, respectivamente.

Por outro lado, a velocidade de transferência de massa pode ser traduzida por:

$$N_{cov} = K_x(x - x^*) \tag{2-117}$$

e

$$N_{cov} = K_y(y^* - y) \tag{2-118}$$

Nestas equações x^* representa a fracção molar fictícia que está em equilíbrio com a fracção molar y na fase gasosa e y^* a fracção molar fictícia que está em equilíbrio com a fracção molar x na fase líquida. Por seu lado, K_x e K_y representam, respectivamente, os coeficientes globais de transferência de massa do COV para o filme líquido e gasoso em termos de fracções molares.

Numa operação de arrastamento por ar, interessa apenas considerar o coeficiente global de transferência de massa do COV para o filme líquido, dado por:

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{H'_{cov}.k_y} \tag{2-119}$$

A altura da coluna

Considere-se o sistema representado na figura seguinte, para desenvolver um balanço macroscópico no estado estacionário:

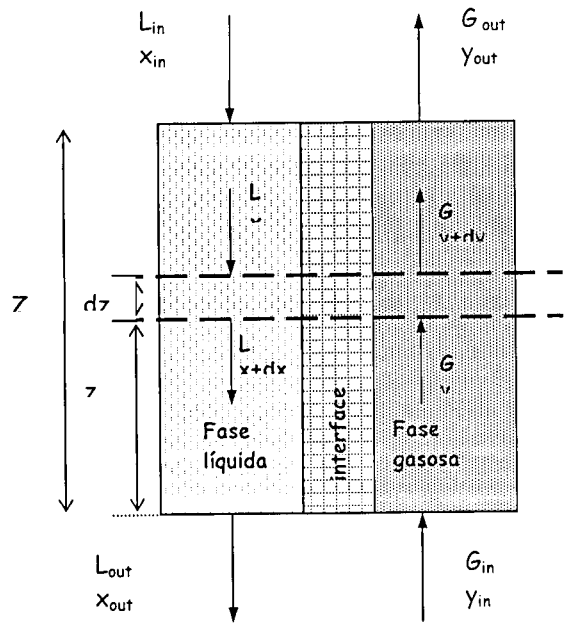


Figura 2.5 - Representação esquemática de uma coluna com enchimento a operar em contracorrente, evidenciando o contacto diferencial sobre o qual o balanço de massa é feito

Este sistema é constituído por uma coluna preenchida com enchimento desordenado, elaborado em material inerte, na qual uma corrente de gás puro sobe em contracorrente com um fluxo líquido descendente que contém um composto orgânico volátil. Admitindo que o estado de equilíbrio dinâmico é atingido em estado estacionário na interface gás-líquido, o COV será, por acção de um gradiente de concentração do líquido para a interface, transferido e difundido para a corrente de gás.

Neste contexto, x e y representam, respectivamente, as concentrações do COV na água e no ar e L e G representam, respectivamente, os fluxos das fases líquida e gasosa. Estes fluxos admitem-se constantes ao longo de toda a altura, Z, da coluna e perpendiculares à área da secção transversal da coluna A_C [12]. Admite-se, ainda, que a concentração de contaminante é diluída em ambas as fases e que não ocorre qualquer reacção química.

i. <u>Linha de operação - balanço molar do soluto na fase líquida e na fase gasosa</u>

Aplicando o "teorema da conservação de massa" ao sistema representado na figura anterior, pode fazer-se um balanço de massa macroscópico para o soluto, no estado estacionário, ao longo do troço da coluna, cuja equação pode ser descrita como:

$$\left\{\begin{array}{l}massa\ de\ \text{cov}\\ que\ entra,\ por\\ unidade\ de\ tempo,\\ na\ fase\ líquida\end{array}\right\}-\left\{\begin{array}{l}massa\ de\ \text{cov}\ que\ sai,\\ por\ unidade\ de\ tempo,\\ na\ \ fase\ \ líquida\end{array}\right\}+\left\{\begin{array}{l}massa\ de\ \text{cov}\\ que\ entra,\ por\\ unidade\ de\ tempo,\\ na\ \ fase\ gasosa\end{array}\right\}-\left\{\begin{array}{l}massa\ de\ \text{cov}\\ que\ sai,\ por\\ unidade\ de\ tempo,\\ na\ fase\ gasosa\end{array}\right\}=0$$

Esta equação pode ser traduzida simbolicamente por:

$$x.QM_{L,i}-x_{out}.QM_{L,out}+y_{in}.QM_{G,in}-y.QM_{G,i}=0 \qquad (2\text{-}120)$$

Sendo o processo de arrastamento por ar aplicado a soluções diluídas e fluxos, ter-se-á:

---

12 De notar que, por vezes, se encontra na literatura o balanço macroscópico elaborado tendo em consideração relações molares em alternativa a fracções molares de concentrações. Como num processo de arrastamento por ar se aplica a efluentes de água com concentrações relativamente reduzidas de contaminante, poder-se-á considerar indiferente trabalhar com relações molares ou fracções molares de concentração. A relação molar da concentração do COV na água é obtida a partir da relação entre soluto e solvente, isto é, é dada por $X=\frac{x}{1-x}$, onde x representa a fracção molar da concentração do COV na fase líquida. Por seu lado, a relação molar da concentração do contaminante no ar seria dada por $Y=\frac{y}{1-y}$, onde y representa a fracção molar da concentração do COV na fase gasosa.

$$QM_{G,in} = QM_{G,i} = QM_{G,out} = QM_G \tag{2-121}$$

e

$$QM_{L,in} = QM_{L,i} = QM_{L,out} = QM_L \tag{2-122}$$

Resolvendo a equação (2-120) em ordem à concentração da fase gasosa, y, ter-se-á:

$$y = y_{in} + x.\left(\frac{QM_L}{QM_G}\right) - x_{out}\cdot\left(\frac{QM_L}{QM_G}\right) \tag{2-123}$$

Resolvendo a equação (2-120) em ordem à concentração da fase líquida, x, ter-se-á:

$$x = y.\left(\frac{QM_G}{QM_L}\right) + x_{out} - y_{in}\cdot\left(\frac{QM_G}{QM_L}\right) \tag{2-124}$$

ii. Linha de equilíbrio

Tal como anteriormente considerado, a transferência de massa ocorre na interface gás-líquido na qual o equilíbrio do soluto entre a fase líquida e gasosa é traduzido pela Lei de Henry. Considerando, agora, caudais volumétricos em vez de caudais molares, o diagrama operatório numa coluna com enchimento pode ser representado do seguinte modo:

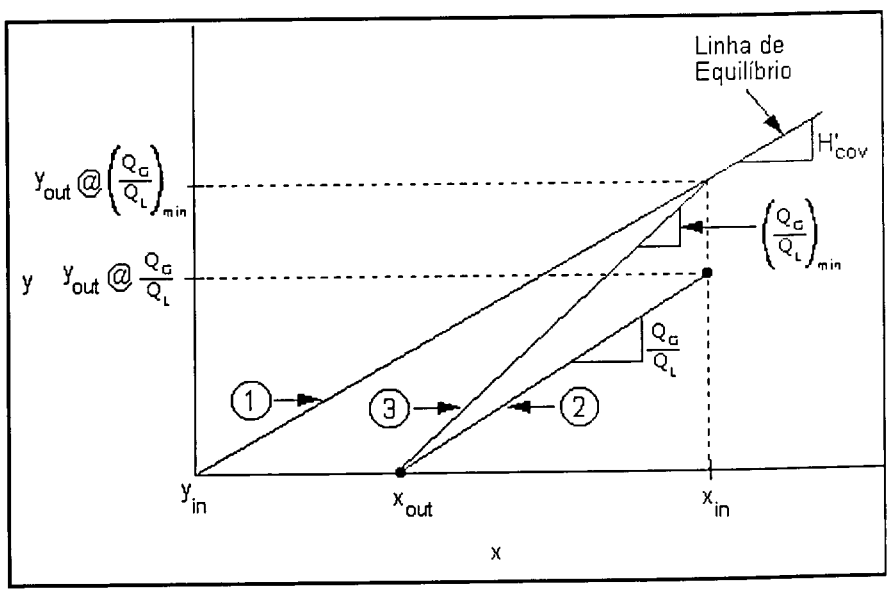


Figura 2.6 - Diagrama da linha de operação da coluna de arrastamento por ar

A linha 1 da figura 2.6 corresponde à linha de equilíbrio[13] para a operação de arrastamento por ar numa coluna com enchimento, cuja equação pode ser traduzida pelas seguintes equações, tal como anteriormente considerado:

$$y_i = H'_{\text{cov}} x_i \tag{2-125}$$

$$y^* = H'_{\text{cov}} x \tag{2-126}$$

$$x^* = H'_{\text{cov}} y \tag{2-127}$$

A linha 2 da figura 2.6 corresponde à equação da linha de operação representada na equação (2-123). Com base nesta linha é possível determinar a concentração de efluente na fase gasosa, y_{out}, em função de três parâmetros: a relação volumétrica entre fases $\left(\frac{Q_G}{Q_L}\right)$, a concentração de influente na fase gasosa, y_{in} (assumido sempre de valor zero) e a concentração objectivo deste tratamento, isto é, x_{out}.

A linha 3 da figura 2.6 representa o caso especial da equação da linha de operação, na qual a concentração do composto na água está em equilíbrio com a concentração do composto no ar, isto é:

$$y_{out} = H'_{\text{cov}} x_{in} \tag{2-128}$$

Considerando que o declive da linha 3 representa o inverso da relação entre fases mínima que deve ser utilizada para alcançar a concentração objectivo do tratamento da fase líquida e sendo a relação entre fases uma relação entre caudais volumétricos, a equação (2-123) poderá ser re-arranjada do seguinte modo:

$$y_{out} - y_{in} = \frac{1}{\left(\frac{Q_G}{Q_L}\right)_{\min}} \left(x_{in} - x_{out}\right) \tag{2-129}$$

13 Os declives das curvas de equilíbrio nos processos de absorção e desabsorção podem ser considerados constantes em toda a gama de concentrações entre o topo e a base da coluna, principalmente quando se opera com baixas velocidades [Billet, 1995], podendo ser consideradas as seguintes relações:

- fase transportadora do líquido para desabsorção: $QMM_{\underset{L}{.}} = QMM_{L,in}\left(1 - X_{in}\right) \quad kmol.h^{-1}$
- fase transportadora do ar de desabsorção: $QMM_{\underset{G}{.}} = QMM_{\underset{L}{.}} \frac{X_{in} - X_{out}}{Y_{out} - Y_{in}} \quad kmol\ h^{-1}$.

Substituindo a equação (2-128) na equação anterior, e admitindo que o ar utilizado no processo de arrastamento por ar não possui qualquer tipo de contaminante, o valor mínimo da relação entre fases, $\left(\frac{Q_G}{Q_L}\right)_{\min}$, é o valor que representa a relação mínima entre caudais de ar e água que deve ser considerado numa coluna com vista a alcançar um determinado nível de concentração na água (concentração objectivo) através da operação de arrastamento por ar, e é dado por:

$$\left(\frac{Q_G}{Q_L}\right)_{\min} = \frac{(x_{in} - x_{out})}{H'_{\text{cov}} x_{out}} \qquad (2\text{-}130)$$

Neste contexto, o conhecimento do valor da constante de Henry é fundamental na quantificação da transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa, sendo a máxima remoção possível dada, em termos percentuais, por:

$$\frac{\%\, x_{in}}{\%\, x_{out}} = \left[1 + H'_{\text{cov}}\left(\frac{Q_G}{Q_L}\right)\right]^{-1} \qquad (2\text{-}131)$$

onde x representa a concentração de COV na fase líquida e Q os caudais volumétricos das fases líquida e gasosa utilizadas no processo de extracção.

A eficiência da remoção de determinado COV pode ser, então, traduzida pelo factor de extracção, S, dado por[14]:

$$S = H'_{\text{cov}}\left(\frac{Q_G}{Q_L}\right) \qquad (2\text{-}132)$$

O factor de extracção, S, pode ser considerado como um factor de capacidade do equilíbrio dinâmico, na medida em que:

---

14 De facto, tendo como base o diagrama de operação que traduz o equilíbrio água-ar para as concentrações pretendidas à saída o factor de extracção, S, pode ser obtido a partir da relação $S = m\frac{\dot{G}}{\dot{L}}$, denominado método gráfico de McCabe-Thiele, onde $\dot{G}, \dot{L}$ representam fluxos molares das fases transportadoras gasosa e líquida, respectivamente, e m o declive da linha de equilíbrio que é numericamente igual ao valor da constante de Henry expressa em atmosferas, e quando a pressão de trabalho na coluna é de uma atmosfera [Bravo, 1994]. Este método deve, no entanto, ser evitado uma vez que consome tempo desnecessariamente [Eckert, 1961], [Eckert, 1970], [Bravo, 1994], [Billet, 1994].

- Se factor de extracção, S, for superior à unidade, há capacidade suficiente da fase gasosa para transferir todo o soluto da fase líquida para a fase gasosa. A remoção completa através da tecnologia de arrastamento por ar é, então, possível desde que a coluna tenha comprimento suficiente[15].
- Se factor de extracção, S, for igual à unidade, o comportamento do sistema é ideal e estar-se-ia em presença de um arrastamento ideal, com equilíbrio entre fases.
- Se factor de extracção, S, for inferior à unidade, o comportamento do sistema está limitado pelo equilíbrio.

iii. Equação de transferência - balanço molar do soluto na fase líquida

Considere-se o elemento diferencial ao qual se faz um balanço molar para a fase líquida de altura e admita-se que a área interfacial para a transferência de massa é dada por:

$$adV = a\,A_C dz \tag{2-133}$$

Num sistema diluído, e considerando que a força motora se verifica apenas no filme líquido, um balanço de material diferencial para o soluto relativamente a uma altura de enchimento diferencial, dz, implica que a acumulação de soluto seja igual à diferença de concentração de soluto no caudal de líquido menos a perda de soluto por desabsorção.

Tendo em conta a "Teoria dos Dois Filmes", o coeficiente global de transferência de massa correspondente à fase líquida é equivalente à resistência total à transferência de massa representada como o somatório da resistência da fase gasosa e da resistência da fase líquida. Em linguagem simbólica, a transferência de massa é, então, traduzida por:

$$0 = QM_L A_C .dx - K_x .a\left(x - x_i\right)A_C dz \tag{2-134}$$

---

15 Vários autores recomendam que para operações de arrastamento por ar economicamente viáveis, os valores do factor de extracção, S, deverão estar compreendidos ente 2 e 10, o que corresponde a valores de relação entre caudais volumétricos $\left(\frac{Q_G}{Q_L}\right)$ entre 5 e algumas centenas [Lagrega, 1991], [Chang, 1995].

Outros autores consideram que se consegue minimizar o rácio entre as necessidades de volume de enchimento e de energia necessária à realização do processo ao nível industrial, para relações $\left(\frac{Q_G}{Q_L}\right) \approx 3.5 \times \left(\frac{Q_G}{Q_L}\right)_{\min}$ [Ball, 1986], o que corresponde aos valores de factor de extracção, frequentemente adoptados pelas empresas, na gama $10 < S < 15$ [Jaeger Products,Inc], [Sumas, Inc], [N.E.Env.Products, Inc].

De notar que, como geralmente não é possível determinar o valor exacto da área interfacial independentemente do coeficiente de transferência de massa, é usual considerar o produto $K_x.a$ no sistema. Assim, re-arranjando a equação anterior, ter-se-á:

$$\frac{1}{(x-x_i)}dx = \frac{K_x.aA_C}{QM_L}dz \qquad (2\text{-}135)$$

Integrando a equação anterior, ter-se-á:

$$\int_{x_{in}}^{x_{out}} \frac{1}{(x-x_i)}dx = \frac{K_x.aA_C}{QM_L}\int_0^Z dz \qquad (2\text{-}136)$$

Assim, a altura total de enchimento necessário à transferência de massa, considerando apenas a fase líquida, é dada por:

$$Z = \frac{QM_L}{K_x.aA_C}\int_{x_{in}}^{x_{out}} \frac{1}{(x-x_i)}dx \qquad (2\text{-}137)$$

Esta aproximação, sugerida por Kavanaugh, Trussell e Treybal, é frequentemente denominada de modelo de aproximação HTU-NTU. De facto, neste modelo, e uma vez que se consideram constantes os fluxos pistão, de líquido e de gás, ao longo da toda a coluna, pode considerar-se que, no estado estacionário, a velocidade de variação da concentração com a altura de enchimento na coluna, por unidade de força motora, é uma medida de eficiência da coluna.

Assim, uma coluna com elevada eficiência possuirá um valor elevado de $\frac{QM_L}{K_x.aA_C}$, que tem as dimensões de um comprimento e é denominado de altura da unidade de transferência, isto é:

$$HTU = \frac{QM_L}{K_x.aA_C} \qquad (2\text{-}138)$$

O número de unidades de transferência é dado pela variação da concentração no sistema, pelo que o valor de NTU fornece indicação sobre a dificuldade de remoção de soluto da fase líquida. Assim:

$$NTU = \int_{x_{in}}^{x_{out}} \frac{1}{(x-x_i)}dx \qquad (2\text{-}139)$$

Dado que as concentrações na interface são difíceis de contabilizar, e atendendo-se à Lei de Henry, poder-se-á escrever:

$$NTU = \int_{x_{out}}^{x_{in}} \frac{1}{\left(x - \frac{y}{H'_{\text{cov}}} \right)} dx \qquad (2\text{-}140)$$

Substituindo, na equação anterior, a expressão da concentração da fase gasosa, y, pela expressão (2-123) encontrada no ponto 2.4.1.i, com a adequada conversão de unidades, ter-se-á:

$$NTU = \int_{x_{out}}^{x_{in}} \frac{1}{\left(x - \frac{x\left(\frac{Q_L}{Q_G}\right) + y_{in} - x_{out}\left(\frac{Q_L}{Q_G}\right)}{H'_{\text{cov}}} \right)} dx \qquad (2\text{-}141)$$

Considerando o factor de extracção, S, tal como anteriormente definido, ter-se-á:

$$NTU = \int_{x_{out}}^{x_{in}} \frac{1}{\left(x\left(1 - \frac{1}{S}\right) - \frac{y_{in}}{H} + \frac{x_{out}}{S} \right)} dx \qquad (2\text{-}142)$$

isto é:

$$NTU = \left(\frac{S}{S-1}\right) \int_{x_{out}}^{x_{in}} \frac{\left(\frac{S-1}{S}\right)}{\left(x\left(\frac{S-1}{S}\right) - \frac{y_{in}}{H} + \frac{x_{out}}{S} \right)} dx \qquad (2\text{-}143)$$

Integrando, agora, esta equação, poder-se-á obter:

$$NTU = \left(\frac{S}{S-1}\right) \ln\left[\left(x\left(\frac{S-1}{S}\right) - \frac{y_{in}}{H} + \frac{x_{out}}{S} \right) \right]_{x_{out}}^{x_{in}} \qquad (2\text{-}144)$$

ou seja:

$$NTU = \left(\frac{S}{S-1}\right)\ln\left[\frac{x_{in}\left(\frac{S-1}{S}\right)-\frac{y_{in}}{H}+\frac{x_{out}}{S}}{x_{out}\left(\frac{S-1}{S}\right)-\frac{y_{in}}{H}+\frac{x_{out}}{S}}\right] \quad (2\text{-}145)$$

Considerando que numa operação de arrastamento por ar, o ar utilizado no processo entra na coluna isento de qualquer contaminante, ter-se-á que considerar $y_{in} = 0$, pelo que a expressão anterior poderá ser simplificada do seguinte modo:

$$NTU = \left(\frac{S}{S-1}\right)\ln\left[\frac{x_{in}(S-1)+x_{out}}{x_{out}(S-1)+x_{out}}\right] \quad (2\text{-}146)$$

ou seja:

$$NTU = \left(\frac{S}{S-1}\right)\ln\left[\frac{\frac{x_{in}}{x_{out}}(S-1)+1}{S}\right] \quad (2\text{-}147)$$

De acordo com este modelo, a altura de enchimento numa operação de arrastamento por ar, pode então ser escrita como:

$$Z = HTU \times NTU \quad (2\text{-}148)$$

Tendo em conta que neste modelo se considera que o ar que entra na coluna não possui qualquer concentração de contaminante, poder-se-á escrever:

$$NTU = K_L a\left\{\frac{Z}{L}\right\} \quad (2\text{-}149)$$

De acordo com esta equação, em qualquer estudo experimental à escala real ou experimental, nos quais seja possível retirar amostras de concentração de COVs na fase líquida em diversas alturas de enchimento, o gráfico NTU versus $\left\{\frac{Z}{L}\right\}$ deverá proporcionar a obtenção de uma perfeita linha recta cujo declive corresponde a $K_L a$.

Alguns autores [Coulson, 1975], [Billet, 1994] admitem que o valor de HTU caracteriza a eficiência da transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa mas não consideram válida a aproximação sugerida no modelo HTU-NTU, que tem como base a "Teoria dos Dois Filmes" na qual o coeficiente global de transferência de massa é

equivalente à resistência total à transferência de massa representada como o somatório da resistência da fase gasosa e da resistência da fase líquida. De facto, na "Teoria da Penetração" os coeficientes de transferência de massa para a fase líquida, k_L, e para a fase gasosa, k_G, são proporcionais à raiz quadrada das respectivas difusividades e, quando todos os elementos estão expostos durante o mesmo período de tempo, são inversamente proporcionais à raiz quadrada do tempo de exposição. Neste contexto, consideram que a composição da interface varia com o tempo, pelo que as duas velocidades de transferência não serão iguais e que os dois coeficientes de transferência de massa não se poderão combinar de modo linear. Assim, sugerem que no desenvolvimento do balanço macroscópico no estado estacionário, que permite obter a equação da altura da unidade de transferência, sejam consideradas ambas as fases de modo independente.

Assim, considerando apenas o filme líquido, a altura total de enchimento necessária para uma determinada operação de transferência de massa será dada por:

$$Z = HTU_L NTU \tag{2-150}$$

Nesta equação, a altura da unidade de transferência, relativamente ao filme líquido, é dada por:

$$HTU_L = \frac{QM_L}{k_x.aA_C} \tag{2-151}$$

Caso se queira trabalhar em concentrações da fase líquida, em alternativa a fracções molares da fase líquida, ter-se-á a expressão:

$$HTU_L = \frac{u_L}{k_L.a} \tag{2-152}$$

De modo análogo, considerando apenas o filme gasoso, a altura total de enchimento necessária para uma determinada operação de transferência de massa será dada por:

$$Z = HTU_G NTU \tag{2-153}$$

Nesta equação, a altura da unidade de transferência, relativamente ao filme gasoso, é dada por:

$$HTU_G = \frac{G_m}{k_y.a} \tag{2-154}$$

Caso se queira trabalhar em concentrações da fase gasosa, em alternativa a fracções molares da fase gasosa, ter-se-á a expressão:

$$HTU_G = \frac{u_G}{k_G.a} \tag{2-155}$$

Os valores globais para a altura da unidade de transferência podem exprimir-se com recurso aos valores relativos dos filmes, utilizando a expressão (2-114), anteriormente deduzida, e que retrata a relação entre os coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa. Assim, substituindo os coeficientes pelas suas expressões em termos de HTU, ter-se-á:

$$HTU_{TOTAL}\frac{a}{L_m} = HTU_L\frac{a}{L_m} + HTU_G\frac{a}{H'_{cov}G_m} \tag{2-156}$$

ou seja:

$$HTU_{TOTAL} = HTU_L + HTU_G\frac{L_m}{H'_{cov}G_m} \tag{2-157}$$

isto é:

$$HTU_{TOTAL} = HTU_L + \frac{1}{S}HTU_G \tag{2-158}$$

De acordo com este modelo, a altura de enchimento numa operação de arrastamento por ar, pode ser escrita como:

$$Z = HTU_{TOTAL} \times NTU \tag{2-159}$$

2.3.3.2 - Efeitos de fecho

As transferências que ocorrem dentro da coluna mas acima e abaixo do enchimento denominam-se efeitos de fecho. Spedding sugere que estes efeitos de fecho respondem por cerca de 10 a 36% da transferência de massa total verificada [Djebbar, 1998].

2.3.4 - Modelos de previsão dos coeficientes de transferência de massa

Considera-se que a área superficial específica do enchimento corresponde à área da superfície do enchimento seco, a área superficial molhada do enchimento corresponde à superfície do enchimento que é molhada pelo líquido e que a área superficial efectiva do enchimento corresponde à área da interface gás-líquido através da qual um COV é transferido da fase líquida para a fase gasosa. Estas duas últimas áreas superficiais estão intimamente relacionadas sendo, para um determinado enchimento, a área efectiva tanto maior quanto maior for a área molhada [Djebbar, 1998].

As principais características da superfície específica do enchimento que influenciam o regime hidráulico dentro da coluna e a respectiva área superficial disponível para o contacto entre fases são o material, a forma e o calibre. De facto, foi possível verificar que a solução se espalha em filme mais rapidamente sobre um determinado material de enchimento do que noutro, proporcionando áreas molhadas distintas (um enchimento de cerâmica proporciona maiores áreas molhadas que o correspondente em plástico) e que os enchimentos de pequeno calibre proporcionam maiores valores de área superficial específica que os enchimentos equivalentes de maior dimensão [Djebbar, 1998].

Estão publicadas várias investigações, abrangentes e com sucesso, sobre a estimativa de coeficientes de transferência de massa em colunas com enchimentos colocados ao acaso nas quais se torna evidente que qualquer modificação que afecte a molhabilidade do enchimento pelo líquido afecta, obviamente, a velocidade de transferência de massa numa operação de arrastamento por ar. De referir, no entanto, que a maior parte dos estudos efectuados para estimar o coeficiente global de transferência de massa foram baseados em amostragens de influentes e efluentes que já incluem efeitos de fecho.

Em 1938, Sherwood e Holloway publicam um trabalho desenvolvido com base num modelo de desabsorção da água, trabalhando com dióxido de carbono e oxigénio numa gama de fluxos de água entre 0.27 a 43 quilos por metro quadrado e por segundo, e numa gama de fluxos de ar entre 0.04 a 1.8 quilos por metro quadrado e por segundo. Este modelo presume que a resistência da fase líquida controla o processo de arrastamento por ar, desprezando, deste modo, a resistência da fase gasosa, sendo adequado para valores da constante de Henry adimensional, H'_{cov}, suficientemente elevados para que a fase líquida controle a velocidade de transferência de massa. Deste modo, a equação de correlação para estimar a velocidade de transferência de massa contem apenas a velocidade de fluxo da água e as propriedades da fase líquida, e é representada, já em unidades do sistema internacional, por:

$$\frac{K_L a}{D_L} = \alpha_{Sherwood} \left(\frac{L}{\mu_L} \right)^{1-n} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0,5} \qquad (2\text{-}160)$$

Nesta expressão, α e n são parâmetros de enchimento determinados empiricamente e que se encontram tabeladas pelo autor, para os enchimentos testados (anéis e selas)[16].

Em 1961, Norman, com base na equação de Sherwood e Holloway, apresenta uma nova expressão para transferência de massa da fase líquida, relacionando a velocidade de fluxo da água e as propriedades da fase líquida, válida para anéis e selas, com um erro de desvio máximo de 20%.

$$\frac{K_L a}{D_L} = 530\left(\frac{L}{\mu_L}\right)^{0.75}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{0,5} \qquad (2\text{-}161)$$

Em 1941, Cooper apresenta um estudo no qual defende que as alturas das unidades de transferência encontradas em operações de arrastamento por ar à escala industrial eram duas a três vezes superiores às estimadas pelo modelo de Sherwood e Holloway e dependentes da velocidade da fase gasosa.

Em 1955, Shulman et al. desenvolve um modelo baseado na "Teoria dos Dois Filmes" que considera os coeficientes de transferência de massa da fase líquida, da fase gasosa e a área da interface gás-líquido calculados separadamente. Este modelo, calcula a resistência da fase gasosa e da fase líquida e por esta razão é designado como o modelo das duas resistências. A expressão do coeficiente de transferência de massa da fase líquida, k_L, foi obtida para uma gama de valores de fluxo de líquido de 0.27 a 43 quilos por metro quadrado e por segundo, e é traduzida pela seguinte equação:

$$\frac{k_L d_p}{D_L} = 25.1\left(\frac{d_p L}{\mu_L}\right)^{0.45}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{0.5} \qquad (2\text{-}162)$$

A expressão do coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, k_G, foi também obtida utilizando uma gama de valores de fluxo de ar de 0.14 a 1.4 quilos por metro quadrado e por segundo, e é traduzida pela seguinte equação:

$$\frac{k_G D_C}{D_G} = 1{,}195\,(1-\varepsilon)^{0,36}\left(\frac{D_C G}{\mu_G}\right)^{0,64}\left(\frac{\mu_G}{D_G \rho_G}\right)^{0,33} \qquad (2\text{-}163)$$

A expressão da área interfacial, a_i, foi também obtida para uma gama de valores de fluxo de ar de 0.68 a 6.1 quilos por metro quadrado e por segundo, e é traduzida pela seguinte equação:

16 Ponter et al. procedeu à conversão destes valores em unidades do sistema internacional [Ponter, 1983].

$$a_i = 0.85\, m \left(\frac{808\, G}{\rho_G^{0.5}} \right)^q L^h \qquad (2\text{-}164)$$

onde m, q e h são constantes empíricas e os seus valores encontram-se tabelados pelo autor.

Em 1968 Onda et al. apresenta um modelo de transferência de massa desenvolvido com base em cerca de 400 resultados experimentais obtidos em simulação laboratorial do arrastamento por ar em colunas com anéis Raschig ou selas Berl de calibre não superior a 50mm. Neste modelo, são contabilizados separadamente os coeficientes de transferência de massa da fase líquida e da fase gasosa, assim como a área molhada, considerada como a área de interface disponível para a transferência de massa. Este modelo detalhar-se-á mais adiante.

Desde os anos 70 que vão sendo tornados públicos resultados de operações de transferência de massa obtidos na indústria, ficando cada vez mais claro que o modelo de Onda, embora adequado para estudos de laboratório onde se utiliza calibres de enchimento baixos e formas tradicionais, é por vezes desajustado em aplicações industriais correntes onde é comum a utilização de enchimentos de calibres na ordem das 2-6 polegadas (5.08 a 15.24 centímetros) com diferentes formas e, por isso, com diferentes respostas hidráulicas. Assim, com vista a melhorar o modelo anteriormente apresentado por Onda, Bolles e Fair desenvolvem em 1979 um procedimento generalizado para estimar a altura de uma unidade de transferência de massa, sem recurso a melhoramentos na quantificação dos coeficientes de transferência, mas sim com base num melhoramento do conhecimento prévio das condições de inundação do sistema.

Já 1981 Bravo e Fair sugerem uma nova equação que traduz a área efectiva de troca na interface gás-líquido, a_e, deduzida a partir simulações laboratoriais com instalações preenchidas com anéis e selas ao acaso:

$$a_e = 0.498\, a \left(\frac{\sigma^{0.5}}{Z^{0.4}} \right) \left(Ca_L \, \mathrm{Re}_G \right)^{0.392} \qquad (2\text{-}165)$$

Nesta equação o termo Ca_L representa o número adimensional de capilaridade líquida e é traduzido por:

$$Ca_L = \frac{\mu_L L}{\rho_L \sigma g} \qquad (2\text{-}166)$$

Estes autores, consideram que esta equação pode ser aplicada a instalações industriais com um erro médio de, apenas, 20%, sendo necessário um coeficiente de segurança de 1.6 para garantir um grau de confiança de 95% [Fair, 1981].

Ainda assim, Roberts et al. em 1985, e Lamarche e Droste em 1989, ao realizar estudos sobre transferência de massa, confirmaram que, aquando da aplicação das correlações de Onda a sistemas de arrastamento por ar, se verifica um erro médio de 20% nos resultados, quando se opera com enchimentos de calibre inferior a 15 milímetros, embora estas correlações apresentem, sem dúvida, resultados mais fiáveis que os obtidos com as correlações de Sherwood et al. e Shulman et al. [Roberts, 1985], [Lamarche, 1989].

Em 1990, Staudinger et al. [Staudinger, 1990] testou o modelo de Onda utilizando 10 estudos apresentados em publicações relativos a 11 compostos orgânicos voláteis e 4 tipos de diferentes enchimentos com o objectivo de identificar o impacto das interacções e concentrações dos compostos, prever a resistência da fase gasosa, quantificar as variações no desempenho do material de enchimento, explorar o impacto da consideração de condições operatórias extremas e efeitos da temperatura. Nestes estudos, foram considerados enchimentos de calibres quer inferiores quer superiores a uma polegada. Este autor, embora tivesse concluído que as correlações de Onda poderiam ser consideradas um método aceitável para estimar o coeficiente de transferência de massa numa coluna com enchimento aplicada ao arrastamento por ar, considerou que este modelo tendia a subestimar o desempenho de enchimentos de calibres superiores a duas polegadas.

Ainda nesse ano, Lenzo et al. [Lenzo, 1990] desenvolveu um trabalho semelhante, embora sobre uma base de dados de trabalho significativamente maior (com cerca de 90 estudos[17]), e concluiu que a correlação de Onda sobreestimava os valores do coeficiente global de transferência de massa em cerca de 75% das situações examinadas com um desvio de 37%. Dado que a consideração de um valor do coeficiente global de transferência de massa sobrestimado implicava que, no dimensionamento da altura de enchimento, se obtivesse um valor de altura de enchimento inferior ao necessário para um determinado nível de remoção, este autor passou a recomendar, com base neste estudo, a consideração de um coeficiente de segurança para o coeficiente global de transferência de massa de 0.75, por forma a reduzir o seu valor e aumentar a altura de enchimento. Este valor permitia considerar válidos 99% dos casos testados.

Posteriormente, Billet et al. apresenta um modelo de transferência de massa bem correlacionado que pode ser aplicado com confiança a enchimentos mais elaborados e modernos. Este modelo difere do modelo de Onda, entre outros aspectos, devido ao facto de ter como base a teoria de Higbie, considerando, deste modo, que o factor

17 De notar que Lenzo considerou no seu trabalho o estudo de Staudinger et al.

tempo tem influência significativa na quantificação dos coeficientes de transferência de massa. Este modelo será apresentado em detalhe mais adiante [Billet, 1994], [Kister, 1992], [Seader, 1998], [Stichlmair, 1998].

Em 1995, Djebbar demonstrou que com a aplicação indiscriminada do coeficiente de segurança definido por Lenzo eram imputados custos não desprezáveis aquando do dimensionamento de uma instalação de arrastamento por ar, uma vez que o grau de sobreestimação da altura da coluna com enchimento e restante equipamento poderia variar significativamente com as características do equipamento a utilizar em cada caso concreto. Neste contexto, identifica alguns aspectos que deveriam ser tomados em conta nas correlações de Onda e apresenta uma nova correlação de cálculo dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa baseada no modelo deste autor, com um erro médio inferior a 26% para qualquer forma e calibre de enchimento utilizado [Djebbar, 1995].

Em 1996, Dvorak et al. atesta, também, que as correlações de Onda sobredimensionam o coeficiente de transferência de massa da fase líquida, principalmente quando se opera a baixos caudais de gás, o que se traduz num subdimensionamento do coeficiente global de transferência de massa. Este autor conclui que os erros mais significativos que ocorrem com a correlação de Onda se verificam com enchimentos de grande calibre e enchimentos modernos muito elaborados, devendo os possíveis melhoramentos desta equação incidir no aperfeiçoamento da expressão da área molhada e na expressão de resistência do filme líquido.

Em 1998, Djebbar et al. apresenta uma nova correlação para o coeficiente global de transferência de massa, também baseada no modelo de Onda, mas com um erro médio inferior a 22% para qualquer forma e calibre de enchimento utilizado [Djebbar, 1998]. Este modelo é apresentado, seguidamente com maior detalhe.

2.3.4.1 - O modelo de Onda

Em 1968, Onda [Onda, 1968] propõe um modelo de transferência de massa que tem como referência o modelo das duas resistências evidenciado na "Teoria dos Dois Filmes" de Whitman e desenvolvido com base em cerca de 400 resultados experimentais obtidos em simulação laboratorial do arrastamento por ar em colunas com enchimento de calibre inferior a 50 milímetros. Neste modelo, a área da superfície de troca é considerada como sendo área molhada específica de enchimento, a_W. A determinação dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa é considerada em função da área da superfície molhada específica do enchimento, sendo esta considerada a área da interface gás-líquido e estimada tomando em conta as propriedades do líquido, as propriedades do enchimento e a velocidade do fluxo líquido, do seguinte modo:

$$a_W = a\left\{1-\exp\left[-1.45\left(\frac{\sigma_e}{\sigma_L}\right)^{0.75}\mathrm{Re}_L^{\,0.1}\,Fr_L^{\,-0.05}We_L^{\,0.2}\right]\right\} \qquad (2\text{-}167)$$

De acordo com a investigação levada a cabo por Onda, esta equação pode ser aplicada a sistemas de arrastamento por ar constituídos por colunas preenchidas com anéis Raschig, selas Berl ou esferas, com uma margem de erro de aproximadamente 20%, sendo os números adimensionais de Reynolds, Froude e Webber da fase líquida calculados, respectivamente, através de:

$$\mathrm{Re} = \frac{L}{a.\mu} = \frac{u.\rho}{a.\mu} \qquad (2\text{-}168)$$

$$Fr = \frac{L^2.a}{g.\rho^2} = \frac{u^2.a}{g} \qquad (2\text{-}169)$$

$$We = \frac{L^2}{a.\sigma.\rho} = \frac{u^2.\rho}{a.\sigma} \qquad (2\text{-}170)$$

A transferência de massa na fase líquida

O coeficiente de transferência de massa da fase líquida, k_L, é obtido considerando uma modificação na quantificação do número de Reynolds da fase líquida através da substituição da área específica do enchimento, a, pela área molhada, na interface, a_W. Assim:

$$k_L = 0.0051\left(\frac{\mu_L g}{\rho_L}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{L}{a_W\mu_L}\right)^{\frac{2}{3}}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{-\frac{1}{2}}(a\,d_p)^{0.4} \qquad (2\text{-}171)$$

Onda afirma que esta equação pode ser aplicada a sistemas de arrastamento por ar com uma fase líquida composta por solventes orgânicos e enchimentos comuns tipo anéis Raschig, selas Berl e esferas de material cerâmico, vidro ou PVC, com uma margem de erro de aproximadamente 20%.

A transferência de massa na fase gasosa

O coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, k_G, é obtido por:

$$k_G = \alpha_{Onda}\,(a\,D_G)\left(\frac{G}{a\,\mu_G}\right)^{0.7}\left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G}\right)^{\frac{1}{3}}(a\,d_P)^{-2} \qquad (2\text{-}172)$$

Esta equação pode ser aplicada a sistemas de arrastamento por ar com uma fase gasosa receptora de solventes orgânicos, com uma margem de erro de mínima desde que, nesta equação, a constante α_{Onda} assuma o valor 2.0, caso se considere enchimento de anéis Raschig ou selas Berl de calibre d_P inferior a 15 milímetros ou assuma o valor 5.23, caso contrário.

Neste modelo, os coeficientes de correlação das fases líquida, k_L, e da fase gasosa, k_G, foram obtidos recalculando uma vasta gama de valores obtidos para anéis, esferas, varas e selas de 4 a 50 milímetros de calibre, cobrindo uma gama de fluxo líquido de 0.8 a 43 quilos por metro quadrado e por segundo e uma gama de fluxo de gás de 0.014 a 1.7 quilos por metro quadrado e por segundo. Os valores dos resultados obtidos através destas equações podem ser todos correlacionados com erro aproximado de 20%.

2.3.4.2 - O modelo de Billet

Billet [Billet, 1994] propõe um modelo que se destaca do tradicional modelo de Onda, na medida em que salienta a retenção de líquido dentro da coluna como sendo um factor determinante no processo de transferência de massa uma vez que a eficiência do enchimento para realizar a transferência de massa através de arrastamento por ar é, em grande parte, influenciada pelo sucesso com que se promove o contacto entre as duas fases.

Neste modelo, a transferência de massa tem como base a "Teoria de Higbie". Assim, tal como a geometria e as dimensões dos elementos de enchimento que preenchem a coluna influencia o fluxo das duas fases, a eficiência da transferência de massa é, também, influenciada pela extensão do percurso do fluxo antes que a superfície de líquido em contacto com o gás seja renovada.

Neste contexto, e uma vez que o líquido é continuamente renovado nos pontos de contacto com o enchimento, é assumido que a transferência de massa nas duas fases ocorre num estado não estacionário de difusão, sendo a determinação dos coeficientes de transferência de massa da fase líquida e gasosa considerada em função do termo $\left(\frac{a_i}{a}\right)$, que representa a razão entre a área na interface gás-líquido e a área por unidade de volume de enchimento, uma vez que a área molhada, é muitas vezes superior à área da interface, pois acumula uma quantidade fictícia que corresponde ao volume de líquido acumulado nos espaços mortos do enchimento e não contribui para a transferência de

massa entre as fases. Assim, a razão entre a área na interface gás-líquido e a área por unidade de volume de enchimento é estimada tomando em conta as propriedades do líquido, as propriedades do enchimento e a velocidade do fluxo líquido como sendo:

$$\frac{a_i}{a} = 3\,\varepsilon^{0.5}\left(\frac{u_L\rho_L}{a\mu_L}\right)^{-0.2}\left(\frac{u_L^2\rho_L}{a\sigma_L}\right)^{0.75}\left(\frac{u_L^2 a}{g}\right)^{-0.45} \qquad (2\text{-}173)$$

isto é:

$$\frac{a_i}{a} = 3\,\varepsilon^{0.5}\,\mathrm{Re}_L^{-0.2}\,We_L^{0.75}\,Fr_L^{-0.45} \qquad (2\text{-}174)$$

A transferência de massa na fase líquida

O coeficiente de transferência de massa na fase líquida é dado por:

$$k_L = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{D_L}{t_L}} \qquad (2\text{-}175)$$

onde D_L representa o coeficiente de difusão do componente transferido na fase líquida e t_L a correspondente duração do contacto do líquido ao longo do percurso de fluxo nos espaços vazios entre os elementos de enchimento, d_h.

O termo t_L é influenciado pela retenção de líquido, h_L, pela velocidade do líquido, u_L, e pelo comprimento do percurso de fluxo nos espaços vazios entre os elementos de enchimento, d_h, do seguinte modo:

$$t_L = h_L d_h \frac{1}{u_L} \qquad (2\text{-}176)$$

Nesta expressão, o comprimento do percurso de fluxo nos espaços vazios entre os elementos de enchimento é dado por:

$$d_h = 4\frac{\varepsilon}{a} \qquad (2\text{-}177)$$

Combinando as equações (2-174), (2-175), (2-176) e (2-177) é obtido o coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase líquida:

$$k_L a_i = \left[C_L \left(\frac{g.\rho_L}{\mu_L} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{D_L}{d_h} \right)^{\frac{1}{2}} a^{\frac{2}{3}} u_L^{\frac{1}{3}} \right] \left(\frac{a_i}{a} \right) \qquad (2\text{-}178)$$

Nesta expressão, C_L representa uma constante que se encontra tabelada para vários tipos de enchimentos comerciais testados e que caracteriza a forma e a estrutura do enchimento.

Ajustando esta equação, caso o regime de operação se situe na gama de capacidade entre o ponto de carregamento e o ponto de inundação, obter-se-á:

$$k_L a_i = \left[C_L (12)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{D_L \, a \, u_L}{4 \, h_L \, \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \left(\frac{a_i}{a} \right) \qquad (2\text{-}179)$$

A transferência de massa na fase gasosa

O coeficiente de transferência de massa na fase gasosa é dado por:

$$k_G = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_G}{t_G}} \qquad (2\text{-}180)$$

Nesta expressão, a duração do contacto do gás, t_G, ao longo do percurso das fases é dada por:

$$t_G = d_h (\varepsilon - h_L) \frac{1}{u_G} = 4 \frac{\varepsilon}{a} (\varepsilon - h_L) \frac{1}{u_G} \qquad (2\text{-}181)$$

Pelo que o coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase gasosa é dado por:

$$k_G a_i = C_G \frac{a^{\frac{3}{2}}}{d_h^{\frac{1}{2}}} \sqrt{\frac{1}{\varepsilon - h_L}} \, D_G \, (\mathrm{Re}_G)^{\frac{3}{4}} (Sc_G)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{a_i}{a} \right) \qquad (2\text{-}182)$$

com os números adimensionais de Reynolds e Schimdt da fase gasosa calculados, respectivamente, através de:

$$\mathrm{Re}_G = \frac{u_G \rho_G}{a \mu_G} \tag{2-183}$$

$$Sc_G = \frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \tag{2-184}$$

Os valores da constante C_G foram determinados experimentalmente e estão tabelados para vários tipos de enchimentos comerciais testados.

Na determinação da retenção de líquido, h_L, na gama inferior ou superior ao ponto de carga é utilizada a expressão correspondente.

2.3.4.3 - O modelo de Djebbar

A maior parte das correlações de previsão da área da interface de transferência de massa consideram que a área superficial do enchimento seco corresponde ao limite superior da área superficial efectiva (interfacial) do enchimento. No entanto, em 1992, os trabalhos experimentais de Bravo demonstraram claramente que, para fluxos de líquido elevados, a área superficial efectiva de alguns enchimentos poderia exceder substancialmente a correspondente área superficial específica [Djebbar, 1995], [Djebbar, 1998].

Com base em simulações laboratoriais, pôde concluir-se que o coeficiente global de transferência de massa não era constante ao longo de toda a coluna, tal como era assumido no modelo de Onda. Esta conclusão já tinha anteriormente sido confirmada por Gross e Termath em 1985, ao realizar ensaios laboratoriais nos quais a única variável que sofria alteração era a altura de enchimento, pois foi verificado que o valor do coeficiente global de transferência de massa, $K_L a$, diminuía com o aumento da altura de enchimento.

Segundo Djebbar et al., o modelo de Onda sobredimensiona, sistematicamente, o valor do coeficiente global de transferência de massa em colunas com enchimentos de grandes calibres, tal como os que são utilizadas na industria, com um erro médio de 40% e um factor de segurança de 1.47 para ajustar 68% dos dados destes autores. Segundo eles, os acréscimos ou diminuições observadas do valor do coeficiente global de transferência de massa na parte superior da coluna são devidos a um ajuste do valor da área específica molhada, a_W, associado ao desvio sofrido no ajuste da distribuição de líquido pelo distribuidor da coluna à percolação de líquido ao longo do leito de enchimento.

Tendo como referencia estudos anteriores de vários autores sobre o modelo de Onda, nos quais parece ser consenso geral que a relação funcional das correlações deste modelo parecem ser correctas, Djebbar sugere que a altura de enchimento da coluna deveria ser incluída nessas correlações e que deveriam ser minimizadas as fontes dos erros que ocorrem nesse modelo, nomeadamente as que parecem ser devidos ao cálculo da área molhada de interface e/ou das equações de resistência de filme líquido.

Neste contexto, Djebbar propõe novas correlações e apresenta estudos sobre instalações representativas da realidade dos nossos dias, considerando enchimentos modernos, um factor de extracção óptimo numa gama de 2 a 7 unidades e velocidades de líquido, à entrada da coluna, de 0.4 a 2 metros por segundo. Para interpretar adequadamente os resultados, as propriedades físicas tais como densidade do líquido, coeficientes de difusividade e constante de Henry foram determinadas com especial cuidado já afectam consideravelmente o cálculo do coeficiente global de transferência de massa. Para validar os resultados obtidos Djebbar utilizou regressão múltipla não linear com um algoritmo Marquardt. Assim, a área molhada específica de enchimento, a_W , é dada por:

$$a_W = a\left\{1-\exp\left[-0.095\left(\mathrm{Re}_L\right)^{0.41}\left(\mathrm{Re}_G\right)^{0.01}\left(Fr_L\right)^{-0.48}\left(We_L\right)^{0.38}\left(a.d_p\right)^{0.56}\left(\frac{\sigma_C}{\sigma_L}\right)^{0.75}\right]\right\} \qquad \text{(2-185)}$$

A transferência de massa na fase líquida

$$\frac{k_L}{aD_L} = \left(0.15\times10^{-8}\right)\left(\frac{L}{a_W\mu_L}\right)^{0.65}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{1.15}\left(\frac{\rho_L}{\mu_L g}\right)^{1.8}\left(a.d_p\right)^{1.4}\left(\frac{Z}{d_p}\right)^{-0.6} \qquad \text{(2-186)}$$

A transferência de massa na fase gasosa

$$\frac{k_G}{aD_G} = 0.97\left(\frac{G}{a_W\mu_G}\right)^{0.6}\left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G}\right)^{1.5}\left(a.d_p\right)^{0.43} \qquad \text{(2-187)}$$

Dado que o erro introduzido pelo modelo de Onda na previsão do coeficiente global de transferência de massa tende a aumentar significativamente à medida que se aumenta o calibre do enchimento, Djebbar e Narbaitz desenvolveram uma correlação que prevê ao estimativa do coeficiente global de transferência de massa, $K_L a$, como função do coeficiente global de transferência de massa de Onda e do calibre do enchimento, e que engloba as 3 anteriormente apresentadas, do seguinte modo:

$$K_L a = \frac{(K_L a)_{Onda}}{0.834 + 0.293 \ln(d_e \times 10^2)} \qquad (2\text{-}188)$$

Esta correlação é aplicável a enchimentos superiores a 1 polegada com um erro de 22%.

2.4 - Conclusões

Para que a remoção de um COV através de um processo de arrastamento por ar em colunas com enchimento desordenado seja alcançada com sucesso há que garantir que as duas fases, líquida e gasosa, estejam em contracorrente e que sua distribuição seja o mais uniforme possível ao longo de toda a secção transversal da coluna, sendo o contacto íntimo entre as duas fases estabelecido através da superfície do enchimento. Neste contexto, é necessário garantir que a superfície do enchimento é molhada o mais possível, de modo que a área de contacto entre as duas fases seja a máxima, e que o caudal de ar que efectuará a transferência de massa do caudal de líquido contaminado seja suficiente.

Está comprovado que a perda de carga da fase gasosa representa o parâmetro que mais agrava o custo de uma operação de remoção de COVs através de arrastamento por ar, pelo que várias têm sido as tentativas de obter a melhor forma de a quantificar. Os principais factores que interferem na quantificação da perda de carga da fase gasosa entre o topo e a base da coluna estão directamente relacionados com a capacidade de retenção de líquido no interior da coluna e são, por um lado, o calibre e forma do enchimento e, por outro, a relação entre o diâmetro da coluna e o diâmetro equivalente do enchimento.

Vários são os trabalhos publicados na bibliografia consultada, relativos ao estudo do desempenho hidrodinâmico de colunas com enchimento desordenado para uma vasta gama de relações de caudais de ar e de água. Nestes sistemas de fluxos gás-líquido simultâneos e em contracorrente, como é o caso de uma operação de arrastamento por ar, os dados publicados apresentam discrepâncias devidas, principalmente, à densidade do enchimento e à sua própria manufactura [Treybal, 1980]. Neste contexto, as estimativas através de correlações empíricas fornecem resultados pouco aproximados aos verificados no processo real. É consenso comum considerar que a utilização da correlação gráfica generalizada de Eckert é suficiente na realização de estimativas ligeiras e pré-dimensionamentos de colunas de arrastamento por ar, desde que afectados de um factor de segurança na ordem dos 30-50% [Nguyen, 1979], [Treybal, 1980]. Para a realização de dimensionamentos e modelação detalhada deste tipo de sistemas será adequado a utilização do modelo apresentado por Billet [Billet, 1994],

adaptado à realidade de enchimentos actuais e bastante elaborados, permitindo a quantificação de parâmetros intermédios significativos como é o caso da retenção de líquido no interior da coluna e identificação dos pontos de carga e de inundação, essenciais a uma optimização deste processo. Este modelo apresenta, no entanto, algumas limitações pois por um lado, este autor também considera a relação aproximada $\frac{a}{\varepsilon^3}$ em vez do valor do factor específico do enchimento F_e fornecido pelo fabricante na quantificação da retenção teórica de líquido no interior da coluna (embora reconheça, posteriormente, que teria sido mais vantajoso não o fazer) e, por outro lado, até esta data, este autor apenas possui dados publicados sobre as constantes intervenientes no modelo para alguns enchimentos comerciais, não sendo, portanto, suficientemente generalista. Neste contexto, é de admitir que a selecção do modelo de Robbins [Robbins, 1991] no projecto de uma instalação será a escolha mais acertada.

Por sua vez, o conhecimento dos valores da constante de Henry, do factor de extracção (ou *"stripping factor"*) e dos coeficientes de transferência de massa são fundamentais na quantificação da altura de enchimento necessária a uma determinada remoção através da operação de arrastamento por ar. A altura de enchimento necessária pode ser calculada através do modelo de aproximação HTU-NTU proposto por Kavanaugh, Trussell e Treybal o qual, ao assumir que as condições de fluxo pistão prevalecem, que a relação volumétrica entre fases permanece constante, isto é, que o volume de COVs removido da água é demasiado pequeno para afectar o volume dos fluxos de ar ou de água, que a operação é isotérmica e que é possível aplicar a Lei de Henry e a "Teoria dos Dois Filmes", considera que os coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa são relacionados de modo linear, pelo que existe um coeficiente global de transferência de massa constante através da coluna. Contrastando com este modelo de cálculo, Higbie apresenta um modelo que assenta na "Teoria da Penetração", sendo a altura de enchimento necessária a uma remoção por arrastamento por ar efectuada a partir da consideração de coeficientes individuais de transferência de massa, já que as condições na interface dependerão do tempo.

Dezenas de correlações matemáticas paramétricas foram desenvolvidas para prever estes coeficientes de transferência de massa. Neste capítulo foram apresentados em detalhe os modelos mais representativos sendo de destacar, por um lado, o modelo de Onda e o modelo de Djebbar que têm como base a "Teoria dos Dois Filmes" de Whitman e, por outro lado o modelo de Billet que assenta na "Teoria da Penetração" de Higbie.

Pela bibliografia consultada, ficou clara a impossibilidade de conceber uma eficiente correlação de previsão da transferência de um composto COV da água para o ar num processo de desabsorção uma vez que as condições tipicamente utilizadas no desenvolvimento das correlações são condições de teste à escala laboratorial com as limitações daí resultantes, nomeadamente limitações das condições operatórias propriamente ditas e limitações do modelo de cálculo utilizado na quantificação da

constante de Henry, pelo que as previsões daí provenientes possuem, à partida, uma natureza fortemente extrapolativa.

É consenso comum considerar que o modelo de Onda para transferência de massa é aquele que melhor se ajusta a processos de arrastamento por ar de COVs [Cummins, 1983], [Roberts, 1985], [Lamarche, 1989], apresentando, no entanto, resultados com um desvio de cerca de 30 a 50% quando aplicado a enchimentos comerciais modernos e com calibres superiores a 50 milímetros [Lenzo, 1990], [Djebbar, 1995].

Admitindo que no funcionamento em "full-scale" de instalações se utiliza enchimentos modernos e de grandes calibres, normalmente calibres superiores aos considerados na concepção do modelo de Onda, que permitem operar com fluxos mais elevados com perdas de carga relativamente baixas, quaisquer cálculos efectuados com este modelo são limitados e de qualidade questionável. Nesse sentido, Djebbar et al desenvolveu esforços com vista a melhorar o modelo de transferência de Onda. Este novo modelo contempla estudos com enchimentos recentes utilizados na industria de calibres entre 2 e 6 polegadas, até então nunca testados, e para os quais o modelo de Onda tende a produzir os maiores erros. Assim, tendo identificado que o ponto mais sensível do modelo de Onda estava associado ao cálculo da área de transferência, isto é, a área molhada a_w , Djebbar et al. apresenta um modelo que sobreestima o valor do coeficiente global de transferência de massa num valor médio de 40%, pelo que a consideração de um factor de segurança de 68% torna válidos quaisquer resultados obtidos [Djebbar, 1998].

Não menos eficiente, é o modelo apresentado por Billet [Billet, 1995], que permite a quantificação do coeficiente global de transferência de massa como função do tempo e da retenção de líquido no interior da coluna. Este modelo apresenta, no entanto, a enorme limitação de, até esta data, apenas possuir dados publicados sobre as constantes intervenientes no modelo para alguns enchimentos comerciais testados, não sendo, portanto, suficientemente generalista.

2.5 - Bibliografia e referências bibliográficas

[Ball, 1992] Ball, B.; Edwards, M. (Fevereiro, 1992). Air stripping vocs from groundwater: process design considerations. Environmental Progress, vol.11, n°1, p. 39-48.

[Ball, 1984] Ball, W.; Kavanaugh, M.C. (Fevereiro, 1984). Mass transfer of volatile organic compounds in packed tower aeration. Journal WPCF, vol. 56, n°2, p.127-136.

[Billet, 1994] Billet, R. (1994). *Packed towers in processing and*

environmental technology. John Wiley & Sons, Inc.

[Bird, 1960] Bird, R.B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N. (1960). *Transport phenomena*. John Wiley & Sons, International Edition.

[Bonilla, 1993] Bonilla, J.A. (Março, 1993). *Don't neglect liquid distributors*. Chemical Engineering Progress, p.47-61.

[Bouwer, 1988] Bouwer, E.; Kavanaugh, M.C. (Agosto, 1988). *Coping with groundwater contamination*. Journal WPCF, vol. 60, nº8, p.1415-1427.

[Bradley, 1992] Bradley, A. O. (Fevereiro, 1992). *Remove vocs from wastewater by air stripping*. Chemical Engineering Progress, p.89-93.

[Bravo, 1994] Bravo, J. L. (Dezembro, 1994). *Design steam strippers for water treatment*. Chemical Engineering Progress, p.56-63.

[Carroll, 1991] Carroll, J. J. (Setembro, 1991). *What is Henry's law?*. Chemical Engineering Progress, p.48-52.

[Castro, 1997] Castro, A.C.M. (1997). *Projecto, modelagem e simulação de colunas de arrastamento por ar para tratamento de água subterrânea contaminada por compostos orgânicos voláteis*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Portugal.

[Chang, 1995] Chang, W.V. (Maio, 1995). *Stripping of TCE from water at low air/water ratios*. Environmental Progress, vol.14, nº2, p.111-114.

[Chen, 1984] Chen, G. K. (Março, 1984). *Packed column internals*. Chemical Engineering, p.40-50.

[Coulson, 1975] Coulson, J.M.; Richardson, J.F. (1975). *Tecnologia química - vol. I - fluxo de fluidos, transferência de calor e massa*. Fundação Calouste Gulbenkian - 3ª edição.

[Coulson, 1975] Coulson, J.M.; Richardson, J.F. (1975). *Tecnologia química - vol II - operações unitárias*. Fundação Calouste Gulbenkian - 2ª edição.

[Cussler, 1997] Cussler, E.L. (1997). *Diffusion*. Cambridge University Press.

[Degrémont, 1989] Degrémont (Outubro, 1989). *Mémento technique de l'eau*. Degrémont, 9º edição.

[Diab, 1982] Diab, S.; Maddox, R. N. (Dezembro, 1982). *Absorption*. Chemical Engineering, p.38-56.

[Djebbar, 1995] Djebbar, Y.; Narbaitz, R. (Agosto, 1995). *Mass transfer correlations for air stripping packed towers*. Environmental Progress, vol 14, nº3, p. 137-145.

[Djebbar, 1998] Djebbar, Y. (1998). *Prediction of mass transfer coefficients of air stripping packed towers for volatile organic compound removal*. Tese de Doutoramento em

Engenharia Civil. Universidade de Otava - Canadá.

[Djebbar, 1998] Djebbar, Y. (1998). *Improved Onda correlations for mass transfer in packed towers.* Water Science Technology, vol.38, n°6, p. 295-302.

[Eckenfelder, 1989] Eckenfelder, J. (1989). *Industrial water pollution control.* McGraw-Hill, International Edition.

[Eckert, 1961] Eckert, John S. (Setembro, 1961). *Design techniques for sizing packed towers.* Chemical Engineering Progress, vol.57, n°9, p.54-58.

[Eckert, 1970] Eckert, John S. (Março, 1970). *Selecting the proper distillation column packing.* Chemical Engineering Progress, vol.66, n°3, p.39-44.

[Eckert, 1975] Eckert, John S. (Abril, 1975). *How tower packing behave.* Chemical Engineering, p.70-76.

[Ergun, 1952] Ergun, S. (Fevereiro, 1952). *Fluid flow through packed columns.* Chemical Engineering Progress, vol.48, n°2, p.89-94.

[Fadel, 1984] Fadel, T. M. (Janeiro, 1984). *Selecting packed column auxiliaries.* Chemical Engineering p.71-76.

[Fair, 1981] Fair, J. ; Bravo, J. (1981). *Generalized correlation for mass transfer in packed distillation columns.* American Chemical Society, p.162-170.

[Fair, 1982] Fair, J. ; Bolles, W. (Julho, 1982). *Improved mass transfer model enhances packed column design.* Chemical Engineering, n° 12, p.109-116.

[Furzer, 1984] Furzer, I. A. (1984). *Liquid dispersion in packed columns -I.* Chemical Engineering Science, vol.39.

[Furzer, 1984] Furzer, I. A. (1984). *Liquid dispersion in packed columns -II.* Chemical Engineering Science, vol.39.

[Groenhof, 1977] Groenhof, H. C. (1977). *Scaling-up of packed columns - part I.* The Chemical Engineering Journal, n°14, p.181-191.

[Groenhof, 1977] Groenhof, H. C. (1977). *Scaling-up of packed columns - part II.* The Chemical Engineering Journal, n°14, p.193-203.

[Gunn, 1978] Gunn, D. J. (1978). *Liquid distribution and redistribution in packed columns - I.* Chemical Engineering Science, vol.33.

[Gunn, 1978] Gunn, D. J. (1978). *Liquid distribution and redistribution in packed columns - II.* Chemical Engineering Science, vol.33.

[Gunn, 1993] Gunn, D. J. (1993). *Liquid distribution in packed columns.* Chemical Engineering Science, vol.48.

[Hand, 1986] Hand, D. (Setembro, 1986). *Design and evaluation of an air stripping tower for removing vocs from groundwater.* Journal AWWA, p.87-97.

[Hutton, 1974] Hutton, B. E. T. (1974). *On flooding in packed columns.*

Chemical Engineering Science, vol.29, p.493-500.

[Jaeger Products, Inc] http://www.jaeger.com último acesso em Janeiro 2003

[James, 1993] James, E.; Byers, W. (Fevereiro, 1993). *Limitations and practical use of mass transfer model for predicting air stripper performance.* Environmental Progress, vol.12, nº1, p.61-66.

[Kalliat, 1995] Kalliat, T. V. (1995). *Elements of environmental engineering - thermodynamics and kinetics.* Lewis Publishers.

[Kavanaugh, 1980] Kavanaugh, M.C. ; Trussell, R.R. (1974). *Design of aeration towers to strip volatile contaminants from drinking water.* Journal AWWA, p.684-692.

[Killat, 1996] Killat, G.R. (Maio, 1996). *Properly assess maldistribution in packed towers.* Chemical Engineering Progress, p.69-73.

[Kister, 1992] Kister, Henry Z. (1992). *Distillation design.* McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series.

[Knapp, 1987] Knapp, H. (1987). *Pressure drop and flooding in packed columns operating at high pressures.* Chemical Engineering Technology, nº10, p.231-242.

[Kunesh, 1987] Kunesh, J. G. (Dezembro, 1987). *Recent developments in packed columns.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol.65, p.907-913.

[Kunesh, 1987] Kunesh, J.G. (Dezembro, 1987). *Practical tips on tower packing.* Chemical Engineering, p.101-105.

[LaGrega, 1994] LaGrega, M.D. (1994). *Hazardous waste management.* McGraw-Hill, International Edition, Civil Engineering Series.

[Lamarche, 1989] Lamarche, P.; Droste, R. (Janeiro, 1989). *Air stripping mass transfer correlations for volatile organics.* Journal AWWA, p.78-89.

[Latour, 1979] Latour, P.R. (Junho, 1979). *Online computer optimization 1: what it is and where to do it.* Hydrocarbon Processing.

[Leva, 1992] Leva, M. (Janeiro, 1992). *Reconsider packed-tower pressure-drop correlations.* Chemical Engineering Progress, p.65-72.

[Love, 1982] Love, T. Jr. (Agosto, 1982). *Treatment of drinking water containing trichloroethylene and related industrial solvents.* Journal AWWA, p.413-425.

[Ludwig, 1964] Ludwig, E. (1964). *Applied process design for chemical and petrochemical plants.* Gulf Publishing Company - Huston - Texas.

[McCabe, 1985] McCabe, W. L. (1985). *Unit operations of chemical engineering.* McGraw-Hill, International Edition, 5ª edição.

[McNulty, 1994] McNulty, K. J. (Novembro, 1994). *Effective design for absorption and stripping.* Chemical Engineering, p.92-100.

[Mersmann, 1986] Mersmann, A.; Deixler, A. (1986). *Packed columns*. German Chemical Engineering, p.265-276.

[Metcalf, 1991] Metcalf & Eddy (1991). *Wastewater engineering*. McGraw-Hill, International Edition, Civil Engineering Series, 3° edição.

[Nalco, 1988] Nalco Chemical Company (1988). *The Nalco water handbook*. McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series, 2ª edição.

[Narbaitz, 1996] Narbaitz, R.; Djebbar, Y. (1996). *Nonparametric modelling of mass transfer coefficients for air stripping packed towers*. Canadian Journal of Civil Engineering, n°23, p. 549-559.

[Nguyen, 1978] Nguyen, H. X. (Novembro, 1978). *Computer program expedites packed-tower design*. Chemical Engineering, p.181-184.

[Nguyen, 1979] Nguyen, H. X. (Fevereiro, 1979). *Easy way to size packed towers*. Hydrocarbon Processing.

[Nguyen, 1979] Nguyen, H. X. (Março, 1979). *Quicker answers for packed beds*. Hydrocarbon Processing, p.115-117.

[N.E.Env. Products, Inc] http://www.neepsystems.com último acesso em Janeiro 2003

[Onda, 1968] Onda, K. (1968). *Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns*. Journal of Chemical Engineering of Japan, vol.1, n°1, p.56-62.

[Otto, 1977] Otto, F. (Março, 1977). *Shortcuts for distillation design*. Chemical Engineering, p.122-128.

[Pancuska, 1980] Pancuska, V.I. (Maio, 1980). *Calculator program for designing packed towers*. Chemical Engineering, p.113-114.

[Pancuska, 1981] Pancuska, V.I. (Março, 1981). *Packed bed flow computed*. Hydrocarbon Processing, p.103-104.

[Peavy, 1985] Peavy, H. S., Rowe, D. R., Tchobanoglous, G. (1985). *Environmental engineering*. McGraw-Hill, International Edition, Civil Engineering Series.

[Perry, 1984] Perry, R.; Green, D. (1984). *Perry's chemical engineers handbook*. McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series, 6ª edição.

[Perry, 1990] Perry, D. (Janeiro, 1990). *Liquid distribution for optimum packing performance*. Chemical Engineering Progress, p.30-35.

[Ponter, 1983] Ponter, A; Au-Yeung, P. (Agosto, 1983). *Estimation of liquid film mass transfer coefficients for randomly packed absorption column*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol.61, p.481-493.

[Pizzo, 1998] Pizzo, S. M. (1998). *Analysis of liquid distribution in a packed column on a pilot scale.* Industrial Engineering Chemical Research, p.2844-2849.

[Raznjevic, 1976] Raznjevic, K. (1976). *Handbook of thermodynamic tables and charts.* Hemisphere Publishing Corporation, McGraw-Hill.

[Robbins, 1991] Robbins, L. A. (Maio, 1991). *Improve pressure-drop prediction with a new correlation.* Chemical Engineering Progress, p.87-91.

[Roberts, 1985] Roberts, P.V.; Munz, C. (1985). *Evaluating two-resistance models for air stripping of volatile organic contaminants in a countercurrent packed column.* Environmental Science Technology, vol. 19, n°2, p.164-173.

[Rousseau, 1988] Rousseau, R. W. (Julho, 1988). *Analyzing chemical absorbers and strippers.* Chemical Engineering, p.91-95.

[Schnoor, 1996] Schnoor, J. (1996) *Environmental modelling - fate and transport of pollutants in water, air and soil.* John Wiley & Sons.

[Schweitzer, 1988] Schweitzer, P.A. (1988). *Handbook of separation techniques for chemical engineers.* McGraw-Hill.

[Seader, 1998] Seader, J.D.; Henley, E. J. (1998). *Separation process principles.* John Wiley & Sons, Inc.

[Standart, 1972] Standart, G. (Outubro, 1972). *Distillation and absorption research in Europe.* Chemical Engineering Progress, vol.68, n°10, p.66-70.

[Staudinger, 1990] Staudinger, J.; Knocke, W.R.; Randall, C.W. (Janeiro, 1990). *Evaluating the Onda mass transfer correlation for the design of packed column air stripping.* Journal AWWA, p.73-79.

[Stichlmair, 1998] Stichlmair, J.G.; Fair, J.R. (1998). *Distillation.* McGraw-Hill, Wiley-VCH.

[Strigle, 1979] Strigle, R. F. (Março, 1979). *Packed distillation column design.* AIChE, p.86-91.

[Sumas, Inc] http://www.sumas.net último acesso em Janeiro 2003

[S.R.C, 2000] Syracuse Research Corporation. (Setembro, 2000). *Toxicological profile for toluene.* Dep. Of health and human services - Agency for toxic substances and disease registry.

[Treybal, 1980] Treybal, R.E. (1980). *Mass transfer operations.* McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series, 3ª edição.

[Volp, 1990] Volp, P. (Fevereiro, 1990). *Flooding and pressure drops in packed towers. Analytical form of the Eckert diagram.*

Chemical & Biochemical Engineering, p.93-95.

[Yang, 1991] Yang, W. (Junho, 1991). *Removal of trihalomethanes from water by air stripping*. Water Treatment, p.267-282.

[Yaws, 1991] Yaws, C. (Novembro, 1991). *Henry's law constants for organic compounds in water*. Chemical Engineering, p.179-185.

[York, 1992] York, J.L., Barberio, J.T. (Outubro, 1992). *Solve all column flows with one equation*. Chemical Engineering Progress, p.93-99.

Capítulo 3

Software para quantificação de alguns parâmetros intervenientes na operação de arrastamento por ar numa coluna com enchimento desordenado

Sumário:

Este capítulo é dedicado ao desenvolvimento de uma aplicação informática composta por dois programas, sendo o primeiro dedicado à simulação do comportamento, em estado estacionário, da coluna de uma instalação particular, pré-definida, destinada ao tratamento de água subterrânea contaminada com COVs através de arrastamento por ar e o segundo destinado a calcular as dimensões de uma coluna necessárias para alcançar uma determinada taxa remoção pretendida. Como trabalho preliminar, são efectuadas simulações numéricas preliminares com os modelos teóricos mais relevantes, hidrodinâmicos e de transferência de massa, apresentados no capítulo anterior que, para além de possibilitarem o estudo comparativo entre eles e o teste das respectivas fiabilidades, permitem fundamentar a selecção do/dos mais adequados à implementação computacional na aplicação que se pretende desenvolver. Por fim, é efectuada a validação do código do software através da simulação de um processo de transferência à escala industrial publicado por Hand.

Índice do capítulo 3:

3.1 - Introdução

3.2 - A simulação numérica preliminar
- 3.2.1 - Exploração dos modelos hidrodinâmicos mais relevantes
- 3.2.2 - Exploração dos modelos de transferência de massa mais relevantes

3.3 - Software de simulação numérica da eficiência e cálculo das dimensões de uma coluna com enchimento desordenado destinada ao arrastamento por ar
- 3.3.1 - O programa de simulação da eficiência da operação numa coluna pré-definida
- 3.3.2 - O programa de cálculo das dimensões da coluna numa operação pré-definida
- 3.3.3 - As restrições aos programas
- 3.3.4 - A validação do código do software

3.4 - Conclusões

3.5 - Bibliografia e referências bibliográficas

3.1 - Introdução

Em 1997, Castro [Castro, 1997] apresenta uma aplicação informática desenvolvida em linguagem C++ destinada ao cálculo automático das dimensões de uma coluna com enchimento desordenado necessárias à transferência de COVs através de uma operação de arrastamento por ar, tendo como base os modelos hidrodinâmico de Robbins e de transferência de massa de Onda. Esta aplicação possui uma interface sequencial de funcionamento e foi, na altura, bastante inovadora uma vez que foram, por completo, eliminados quaisquer recursos a ábacos experimentais de selecção do diâmetro da coluna, permitido seleccionar, à partida, o regime hidráulico mais conveniente numa operação deste tipo. Esta aplicação apresenta, no entanto, algumas limitações, sendo as três mais gravosas as relacionadas com o carácter francamente restrito da base de dados para o enchimento disponível, a ausência de uma base de dados de todas os valores necessários das propriedades físicas da água, do ar e dos contaminantes para as condições operatórias em concreto a considerar na simulação, sendo necessário a sua introdução manual, e a ausência de possibilidade de aceder a um módulo de simulação da operação perante uma coluna tipo com dimensões pré-definidas.

A aplicação informática que agora se pretende desenvolver e apresentar neste capítulo consiste numa actualização da aplicação anteriormente concebida por Castro e reflecte-se, fundamentalmente, por um lado, ao nível de melhoramentos substanciais na base de dados disponível relativa ao enchimento da coluna, na introdução de rotinas de quantificação das propriedades físicas da fase líquida e gasosa através do recurso a correlações desenvolvidas para o efeito e na concepção de rotinas de cálculo automático mais sofisticadas e actuais e, por outro lado, ao nível da introdução de um módulo de simulação da operação em regime estacionário, que permite quantificar numericamente os parâmetros de maior destaque numa operação de arrastamento por ar em colunas com enchimento desordenado, nomeadamente a perda de carga da fase gasosa ao longo do leito de enchimento e os coeficientes de transferência de massa, das fases líquida e gasosa, para qualquer condição operatória considerada. Este novo módulo de simulação será posteriormente utilizado na simulação numérica do estado transiente através de um modelo matemático constituído por um sistema de parâmetros distribuídos que se vai apresentar no capítulo seguinte. Neste contexto, poder-se-á considerar que esta nova aplicação traduz um novo modelo global de simulação com duas vertentes: a simulação do comportamento em estado estacionário de uma coluna face a uma instalação particular pré-definida e o projecto das dimensões da coluna necessárias para alcançar uma determinada taxa de tratamento desejada.

O modelo global de simulação é organizado numa estrutura modular, de forma o mais simples possível, constituído por um programa principal com subprogramas (subrotinas) guardados em ficheiros individualizados que acedem ao programa principal sempre que oportunamente invocados. Este modelo é implementado em ambiente MatLab, uma vez

que, aliado ao facto de possuir uma vasta oferta de bibliotecas com rotinas numéricas, consegue proporcionar uma comunicação directa entre os modelos que constituem o modelo global e a sua exploração num ambiente de trabalho com uma interface visual gráfica GUI (Graphical User Interface Development Environment, da caixa de ferramentas Graphical User Interface Tools) bastante simples e atractiva, com possibilidade de visualização de alguns parâmetros de cálculo intermédios.

Toda a informação correspondente às bases de dados agora construídas foi proveniente de um exaustivo levantamento, em toda a literatura consultada, das características do enchimento e do contaminante assim como das equações e correlações que permitem quantificar as propriedades físicas das fases de contacto subjacentes a determinadas condições de operação. O cadastro utilizado na construção destas bases de dados encontra-se disponível nos anexos A e B, desta tese.

Os programas de simulação numérica, agora concebidos, prevêem que o utilizador possa escolher o modelo de cálculo de parâmetros que pretende considerar, sendo o leque de oferta constituído pelos modelos mais representativos[1] desta operação, isto é, no caso da hidrodinâmica possibilita a consideração dos modelos de Eckert/Robbins e de Billet, e, para a transferência de massa, possibilita a consideração dos modelos de Billet, de Onda/Djebbar.

Neste contexto, no módulo que suporta o software de simulação da eficiência da operação numa coluna pré-definida, as equações que constituem os modelos matemáticos são resolvidas de forma sequencial, isto é, numa primeira fase são resolvidas as equações que traduzem o comportamento hidrodinâmico no interior da coluna (retenção de líquido, a carga, a inundação e a perda de carga da fase gasosa) e por fim as equações que traduzem a transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa. Por sua vez, o módulo que suporta o software de projecto das dimensões da coluna com condições operatórias pré-definidas, é concebido sob uma base de aproveitamento da programação realizada no módulo de simulação de situações tipo pré-definidas, e prevê a extensão a enquadramentos suficientemente generalistas e abrangentes onde é, igualmente, possível que o utilizador seleccione o modelo de cálculo de parâmetros que pretende considerar.

Sendo os resultados obtidos com este software de simulação numérica valores de natureza aproximada, uma vez que pressupõem a utilização de alguns parâmetros dependentes das condições operatórias em presença, nomeadamente parâmetros do enchimento (ver capítulo 2), e dado que se pretende que esta aplicação informática tenha aplicação futura, concretamente no que diz respeito à validação de resultados a obter com um modelo matemático que será apresentado no capítulo seguinte desta tese, é efectuada a validação do código implementado através da simulação de uma situação de

1 De acordo com as conclusões obtidas no capítulo 2 desta tese.

referência publicada por Hand [Hand, 1986]. A comparação dos resultados obtidos na simulação numérica com os correspondentes obtidos à escala industrial permitirá introduzir, nesta aplicação, o ajuste necessário ao estabelecimento de coerência e credibilidade nos resultados a obter, posteriormente, em quaisquer outras simulações numéricas.

3.2 - A simulação numérica preliminar

Esta simulação numérica é desenvolvida tendo como objectivo principal a comparação de resultados obtidos com os modelos teóricos mais relevantes anteriormente apresentados no capítulo 2, isto é, dos processos hidrodinâmico e de transferência de massa, respectivamente, através da realização de ensaios reprodutíveis de simulações reais desta operação unitária que cobrem uma gama alargada de condições de funcionamento da coluna. Neste sentido, foram tomados como referência os resultados laboratoriais publicados em 1994 por Billet [Billet, 1994] e considerados os modelos de simulação analítica mais representativos, isto é, no caso da hidrodinâmica foram considerados os modelos de Eckert, Robbins e de Billet, e, para a transferência de massa, os modelos de Billet, de Onda e de Djebbar.

3.2.1 - Exploração dos modelos hidrodinâmicos mais relevantes

Os vários modelos apresentados no capítulo 2, que permitem a quantificação da perda de carga da fase gasosa ao longo de uma coluna com enchimento desordenado a operar com fluxos em contracorrente, apresentam abordagens semelhantes e consistem fundamentalmente em aperfeiçoamentos sucessivos do modelo apresentado por Leva. Seleccionando, como modelos de referência de quantificação da perda de carga da fase gasosa, o modelo proposto por Eckert, uma vez que a este autor se deve a publicação mais referenciada em toda a bibliografia consultada sobre curvas de correlação generalizada de perda de carga, o modelo de Robbins, uma vez que a este autor se deve a correcção da correlação de Eckert a partir da consideração de situações de leito seco e leito húmido, e o modelo de Billet, uma vez que a este autor se deve a consideração do factor fundamental na quantificação da perda de carga que é a retenção de líquido no interior da coluna, é efectuado um estudo comparativo através de simulações numéricas de uma situação tipo cujos correspondentes resultados de simulações laboratoriais se encontram detalhadamente publicados por Billet [Billet, 1994].

Dado que o modelo de Billet apresenta parâmetros de valor não teórico cuja influência no modelo não se encontra, ainda, suficientemente esclarecida é, numa primeira fase,

efectuada a exploração isolada deste modelo e, só posteriormente, efectuada uma exploração conjunta com os restantes modelos seleccionados.

O modelo de Billet

A situação tipo considerada nestas simulações é caracterizada por uma coluna de 0.15 metros de diâmetro e 1.40 metros de altura, preenchida com anéis Bialecki de metal com calibre de 25 milímetros, a operar a uma temperatura de 25°C e 1 bar de pressão. Em todos os gráficos apresentados, a velocidade do líquido varia de 0 (leito seco) a 70 metros cúbicos por hora e por metro quadrado e o intervalo de variação da velocidade do gás está compreendido entre 0.3 e 4 metros por segundo. Esta situação, previamente simulada à escala laboratorial por Billet, possui os resultados daí provenientes detalhadamente publicados na página 59 de "Packed Towers in Processing and Environmental Technology" [Billet, 1994]. A selecção desta situação tipo prende-se com o facto de nela serem evidenciados com nitidez os diferentes regimes operatórios (antes do ponto de carga, no ponto de carga e depois do ponto de carga).

O modelo hidrodinâmico de Billet pode ser traduzido no seguinte algoritmo:

Algoritmo - simulação do regime hidráulico de acordo com modelo de Billet

Objectivo: Obter a matriz de perda de carga $\Delta P(i,j) \in \Delta P$, sendo i a velocidade da fase líquida u_L, e j a velocidade da fase gasosa, u_G.

Definir as condições operatórias de temperatura, pressão e dimensões da coluna
Definir o enchimento a utilizar
Para as condições operatórias e enchimento definido
  Calcular as propriedades físicas das fases líquida e gasosa, do enchimento e da coluna
Repetir
  Para cada $(u_{L,i}, u_{G,i})$, à entrada da coluna,
    calcular, L_i, G_i, $\mathrm{Re}_{L,i}$ (eq. 2-87)
      se $\mathrm{Re}_{L,i} < 5$
        $(a_h a^{-1})_i = C_h \mathrm{Re}_{L,i}^{0.15} Fr_{L,i}^{0.1}$ (eq. 2-65)
      senão $(a_h a^{-1})_i = 0.85 C_h \mathrm{Re}_{L,i}^{0.25} Fr_{L,i}^{0.1}$ (eq. 2-66)
    calcular $Fr_{L,i}$, $We_{L,i}$ $\mathrm{Re}_{G,i}$, Ψ_i (eq. 2-47, 2-44, 2-83)

se parâmetro de fluxo $\Psi_i < 4$

$n_S = -0.326$

$n_{Fl} = -0.194$

senão

$n_S = -0.723$

$n_{Fl} = -0.708$

calcular $\xi(i,j)$, $h_L(i,j)$ e $u_G(i,j)$, no ponto anterior à carga (eq. 2-85), (eq. 2-64)

calcular $\xi(i,j)$, $h_L(i,j)$ e $u_G(i,j)$, no ponto de carga (eq. 2-49), (eq. 2-47), (eq. 2-46)

calcular $\xi(i,j)$, $h_L(i,j)$ e $u_G(i,j)$, no ponto de inundação (eq. 2-61), (eq. 2-57), (eq. 2-58)

se $u_G(j) \leq u_{G,S}(i,j)$

$h_L(i,j)$ é calculada em condições inferiores à carga (eq. 2-64)

senão

$h_L(i,j)$ é calculada em condições limite até ao ponto de inundação, com um máximo de $h_{L,Fl}(i,j)$ (eq. 2-68)

até completar a matriz de perda de carga $DP(i,j)$ (eq. 2-80)

Uma vez que a perda de carga ao longo da coluna pode ser representada tendo ou não em consideração a limitação operacional verificada aquando da inundação da coluna, foram considerados dois tipos de simulação. No primeiro tipo, a simulação é traduzida pelo gráfico da figura (3-1), onde a retenção de líquido está representada como resultado teórico sem qualquer restrição. No segundo tipo, a simulação é traduzida pelos gráficos das figuras (3-2), (3-3) e (3-4) onde é evidente a restrição imposta no programa de simulação, isto é, a retenção de líquido está representada tendo como limite a retenção de líquido verificada no ponto de inundação e equivalente a aproximadamente um terço da porosidade do enchimento.

A representação gráfica, em coordenadas logarítmicas, das relações matemáticas que descrevem o processo hidrodinâmico é, agora, apresentada, sendo o ponto de inundação no leito de enchimento facilmente identificado através da análise das curvas obtidas, nas quais a retenção de líquido, h_L, e a velocidade de gás, u_G, são representadas tendo como parâmetro a velocidade de líquido u_L, ou então, representadas em função da velocidade do líquido u_L, tendo como parâmetro a velocidade do gás u_G.

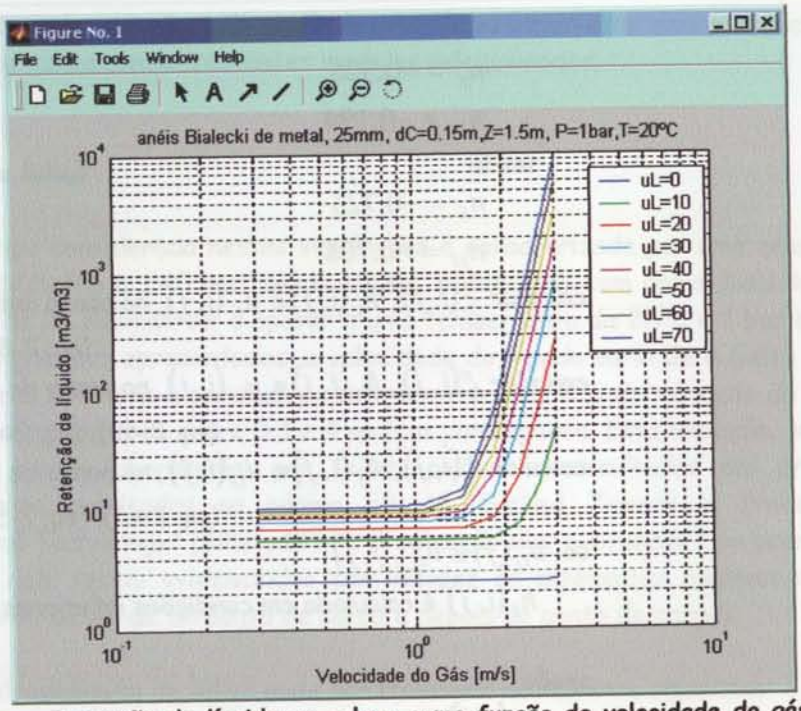


Figura 3.1 - Retenção de líquido na coluna como função da velocidade do gás, para cada velocidade de líquido [$m^3.m^{-2}.h^{-1}$] - valores obtidos com o modelo de Billet

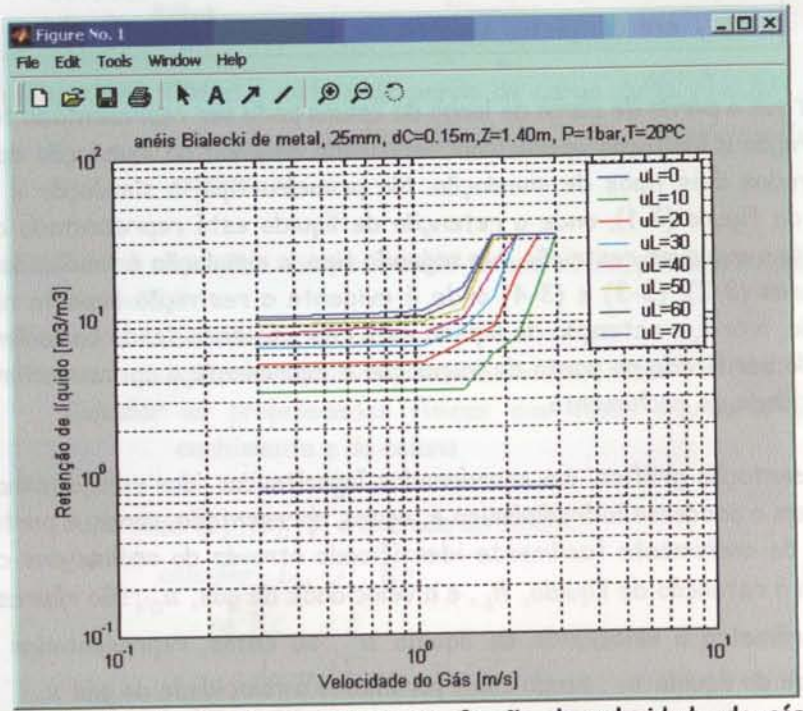


Figura 3.2 - Retenção de líquido na coluna em função da velocidade do gás, para cada velocidade de líquido [$m^3.m^{-2}.h^{-1}$] - valores obtidos com o modelo de Billet

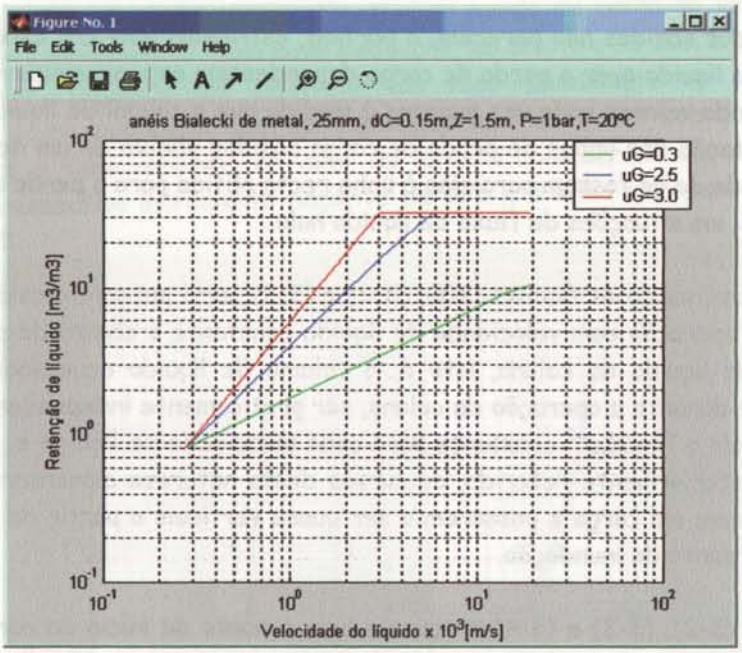


Figura 3.3 – Retenção de líquido na coluna em função da velocidade do líquido, para cada velocidade de gás [m.s^{-1}] – valores obtidos com o modelo de Billet

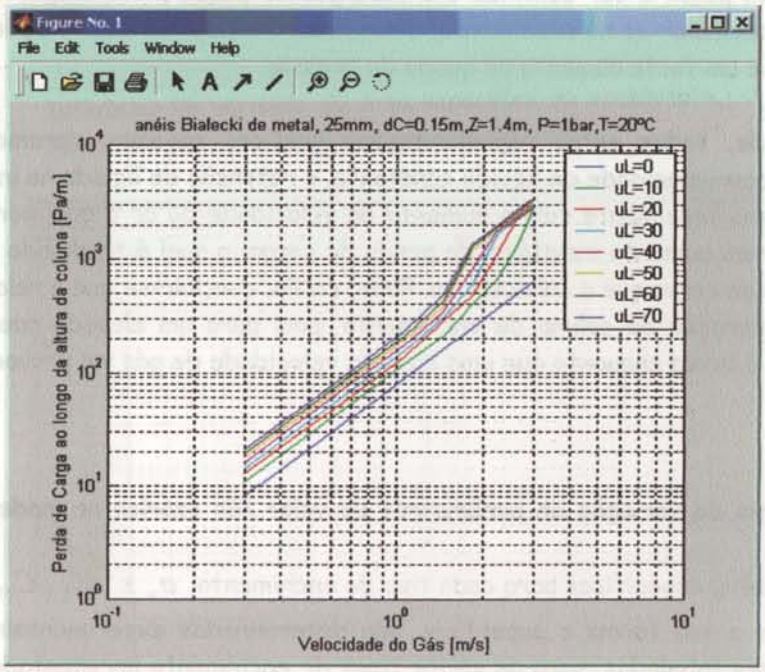


Figura 3.4 – Perda de carga da fase gasosa ao longo da coluna em função da velocidade do gás, para cada velocidade de líquido [m^3.m^{-2}.h^{-1}] – valores obtidos com o modelo de Billet

Os resultados obtidos não parecem, à partida, estranhos pois era esperado que quer a retenção de líquido quer a perda de carga dependessem exponencialmente da velocidade do ar tomando valores cada vez maiores à medida que o caudal de líquido aumenta e que a representação das linhas de perda de carga obtidas abaixo de um determinado limite de velocidade de ar fossem paralelas à linha recta obtida para a perda de carga em leito seco, isto é, em situações de fluxo de líquido nulo.

De facto, analisando as figuras (3-1), (3-2) e (3-3), está patente a evidência de, por um lado, numa operação com velocidade de líquido constante e abaixo do ponto de carga, a retenção de líquido na coluna, isto é, o volume de líquido acumulado no interior do enchimento durante a operação da coluna, ser praticamente independente da velocidade de gás, sendo o "*holdup*"[2] constante para cada velocidade de líquido e, por outro lado, e tal como anteriormente referido, as curvas desta natureza aumentarem o seu declive quando entram em carga e passarem a ser quase verticais a partir do momento em que se atinge o ponto de inundação.

As figuras (3-2), (3-3) e (3-4) traduzem bem o ponto de início da carga como sendo o correspondente ao limite superior da velocidade de gás admissível, isto é, abaixo deste valor o ar é uma fase contínua e o líquido é uma fase dispersa mas acima deste valor a fase líquida passa a ser contínua e a fase gasosa passa a ser dispersa, pois o líquido começa a acumular-se no enchimento, diminuindo o espaço de vazios do leito, provocando inundação e um forte aumento da queda de pressão.

Na verdade, todas estas representações gráficas revelam claramente que, numa operação com velocidade de líquido constante, a retenção de líquido no interior da coluna aumenta inevitavelmente com o aumento da velocidade do ar o que, por sua vez, se vai reflectir num aumento inevitável da perda de carga, o qual é traduzido por um aumento do declive da curva que a caracteriza. Pode, então, concluir-se que a relação entre fases limita a operação da coluna de enchimento, pois para um elevado caudal de líquido a eficiência é baixa enquanto que uma elevada velocidade de gás vai provocar inundação da coluna.

A influência da variação de parâmetros de valor não teórico no modelo de Billet

As constantes específicas para cada tipo de enchimento, a, ε, C_S, C_{Fl}, C_h e C_P, que descrevem a sua forma e superfície, são determinadas experimentalmente, sendo os seus valores tabelados, para os vários tipos de enchimento apresentados por Billet nas páginas 80, 81, 85, 94, 95, 98 e 99 de "Packed Towers in Processing and Environmental Technology" [Billet, 1994]. Para análise da influência efectiva da variação destes

2 Na maior parte da literatura portuguesa consultada a retenção de líquido aparece muitas vezes referenciada como "holdup".

parâmetros de valor não teórico na estimativa da perda de carga ao longo da coluna foram feitos dois incrementos numa nova simulação, um positivo de 10% e outro negativo do mesmo valor, seguindo um algoritmo em tudo semelhante ao anteriormente apresentado. Neste contexto, são apresentados os resultados sob forma gráfica, correspondendo a linha vermelha ao valor da variável considerada em estudo, a linha verde para o respectivo incremento negativo de 10% e a linha azul para o incremento positivo de 10%.

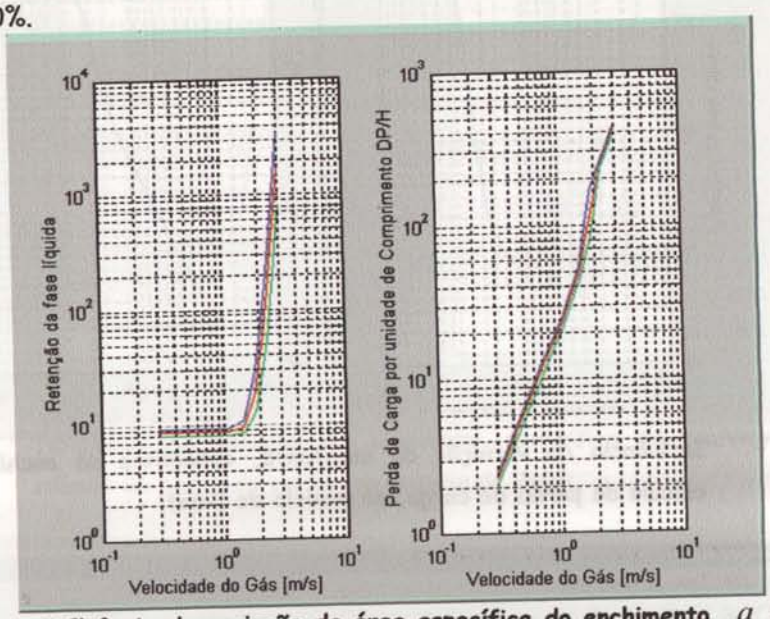


Figura 3.5 – Influência da variação da área específica do enchimento, a em [m^2m^{-3}], no cálculo da perda de carga, no modelo de Billet

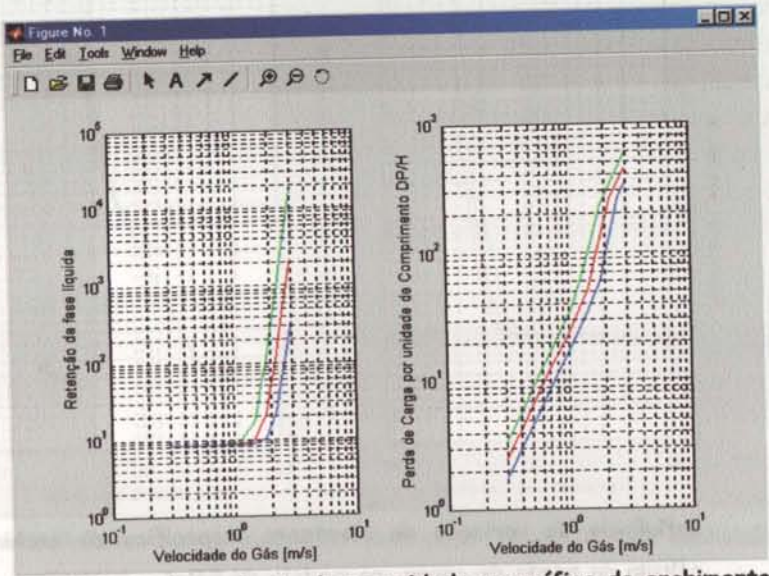


Figura 3.6 – Influência da variação da porosidade específica do enchimento, ε em [m^3m^{-3}], no cálculo da perda de carga, no modelo de Billet

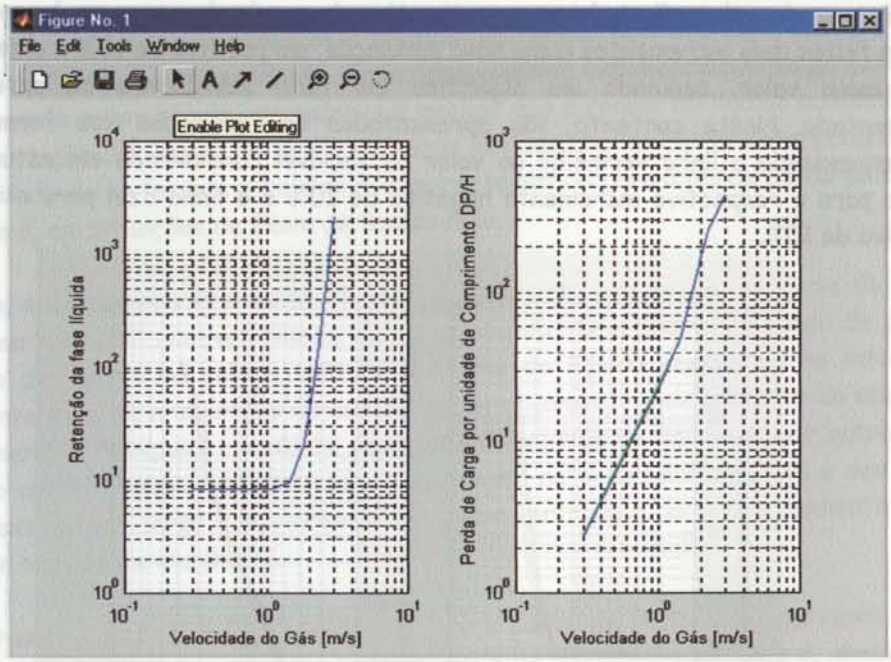


Figura 3.7 – Influência da variação da constante, específica do enchimento, C_S, no cálculo da perda de carga, no modelo de Billet

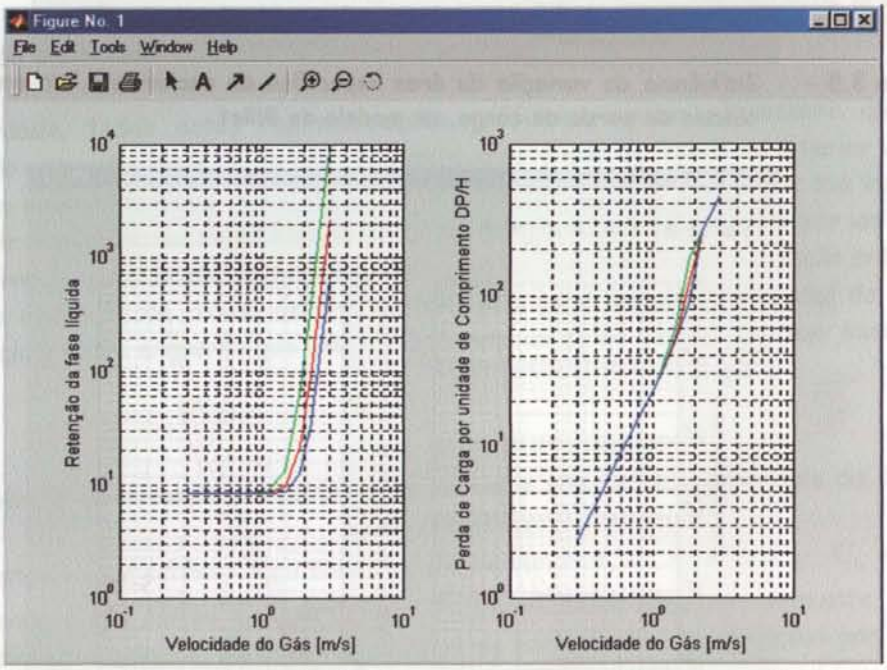


Figura 3.8 – Influência da variação da constante, específica do enchimento, C_{Fl}, no cálculo da perda de carga, no modelo de Billet

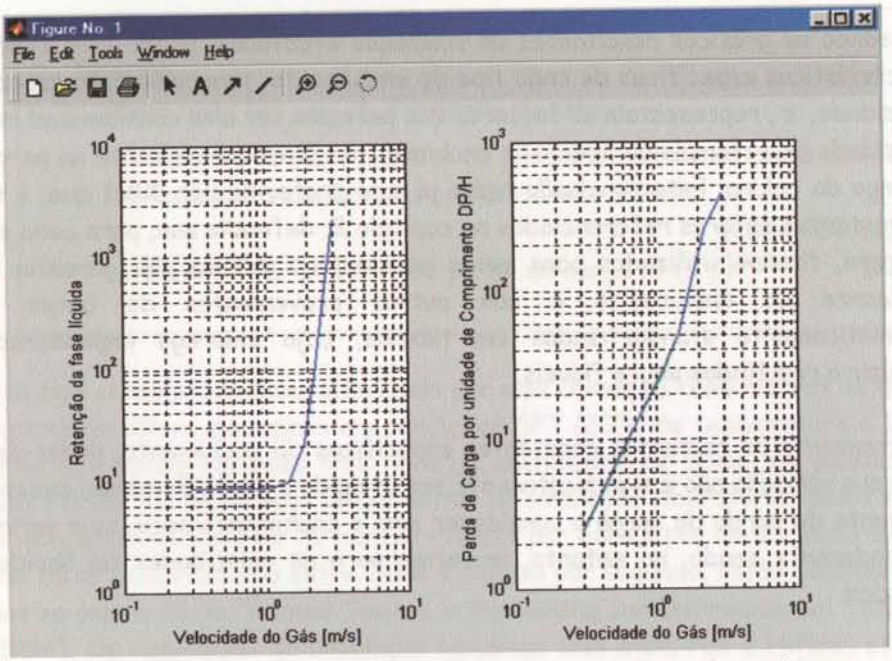


Figura 3.9 - Influência da variação da constante, específica do enchimento, C_h, no cálculo da perda de carga, no modelo de Billet

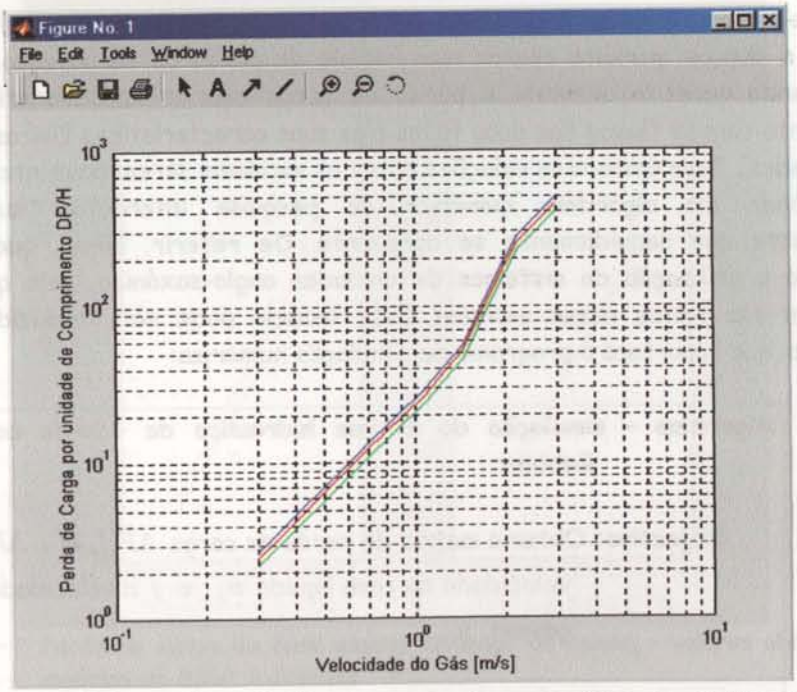


Figura 3.10 - Influência da variação da constante, específica do enchimento, C_P, no cálculo da perda de carga, no modelo de Billet

Analisando os gráficos resultantes da simulação efectuada, poder-se-á concluir que as características específicas de cada tipo de enchimento, tais como área específica, a, e porosidade, ε, representam os factores que parecem ter uma considerável influência na capacidade de retenção de líquido no enchimento e consequentemente na perda de carga ao longo da coluna. Esta conclusão tinha já sido proferida por Billet que, à semelhança dos restantes autores referenciados no capítulo 2, defendia que, para cada situação em concreto, fossem utilizados para estes parâmetros valores sob garantia do próprio fabricante do enchimento e não outros provenientes de bases de dados sistematicamente standartizadas em tabelas, cujo emprego imponderado poderia conduzir a resultados pouco fiáveis.

Relativamente às restantes constantes específicas do enchimento, poder-se-á atestar que a sua variação não é significativa até ser atingido o ponto de carga, excepção feita à constante de perda de carga a considerar com o enchimento seco, cuja variação é mais preponderante sendo, no entanto, uniforme para as velocidades de líquido e de gás testadas.

Os modelos de Billet, Robbins e Eckert

No modelo hidrodinâmico de Robbins a correlação de perda de carga, além de evitar o recurso a ábacos, permite operar num regime de perda de carga escolhido à partida relacionando quantitativamente a perda de carga com as características físicas do enchimento com os fluxos das duas fases e as suas características físicas (densidades e viscosidades). Pese embora as relações entre as variáveis serem bastante complexas, foi desenvolvido um algoritmo numérico de pesquisa interactiva automaticamente convergente que seguidamente se apresenta. De referir, ainda, que este modelo considera a utilização do sistemas de unidades anglo-saxónico, pelo que os cálculos referidos são feitos nesse sistema. Este modelo pode ser traduzido no seguinte algoritmo, que suportará o programa de simulação numérica:

Algoritmo - simulação do regime hidráulico de acordo com modelo de Robbins

Objectivo: Obter a matriz de perda de carga $\Delta P(i,j) \in \Delta P$, sendo i a velocidade da fase líquida u_L, e j a velocidade da fase gasosa, u_G.

Definir as condições operatórias de temperatura, pressão e dimensões da coluna
Definir o enchimento a utilizar
Para as condições operatórias e enchimento definido
Calcular as propriedades físicas das fases líquida e gasosa, do

enchimento e da coluna

Repetir

Para cada $(u_{L,i}, u_{G,i})$, à entrada da coluna,

calcular o fluxo mássico do gás para a perda de carga considerada

calcular relações de referência entre fases (eq. 2-25), (eq. 2-26)

até completar a matriz de perda de carga $DP(i,j)$ (eq. 2-24)

A situação tipo considerada é caracterizada por uma coluna de 0.45 metros de diâmetro e 1.45 metros de altura que opera em condições SPT (20°C de temperatura e 1 bar de pressão) na qual foram testados três tipos de enchimento de 50mm em plástico: anéis Pall e anéis Hiflow. Os resultados provenientes da simulação laboratorial desta situação, com uma velocidade de água de 20 metros cúbicos por hora e por metro quadrado e uma velocidade de ar compreendida entre 0.3 e 4 metros por segundo, estão detalhadamente publicados na página 61 de "Packed Towers in Processing and Environmental Technology" [Billet, 1994]. Os resultados da simulação numérica com anéis Pall e Hiflow, efectuada com os modelos de Robbins e Billet são apresentados no seguinte gráfico:

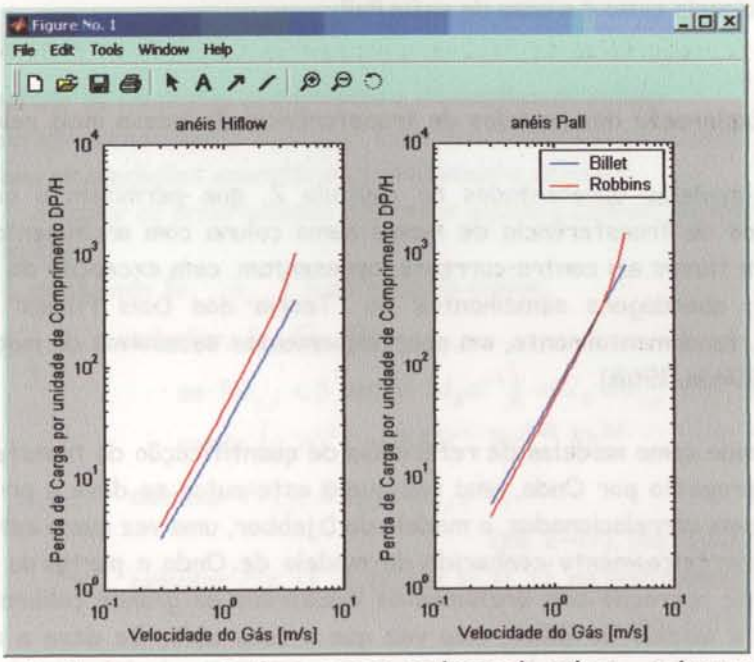


Figura 3.11 - Perda de carga da fase gasosa ao longo da coluna - valores obtidos com os modelos de Billet e Robbins

Os resultados da simulação particular com uma velocidade de água de 20 metros cúbicos por hora e por metro quadrado e uma velocidade de ar de 1.5 metros por segundo, com anéis Pall, Hiflow e NORPACK e selas Intalox são apresentados na seguinte tabela:

Tabela 3.1 - Valores de perdas de carga da fase gasosa ao longo do enchimento

	Anéis Pall		Anéis Hiflow		Anéis NORPACK		Selas Intalox	
ΔP	$[in_{H_2O} \cdot ft^{-1}]$	$[Pa.m^{-1}]$	$[in_{H_2O} \cdot ft^{-1}]$	$[Pa.m^{-1}]$	$[in_{H_2O} \cdot ft^{-1}]$	$[Pa.m^{-1}]$	$[in_{H_2O} \cdot ft^{-1}]$	$[Pa.m^{-1}]$
Eckert	< 0.25	<210	< 0.20	< 170	< 0.20	< 170	< 0.5	< 420
Robbins	0.20	164.60	0.17	140.32	0.12	90.41	0.25	207.00
Billet	0.23	183.35	0.11	90.95	0.09	70.10	0.42	343.52

Pela análise dos resultados obtidos na simulação numérica, facilmente se pode concluir que os valores de perda de carga da fase gasosa obtidos são, para um mesmo enchimento, todos da mesma ordem de grandeza, embora assumam valores maiores nas formas de enchimento menos elaboradas às quais correspondem, geralmente, valores baixos de índice de vazios e área superficial por unidade de volume. De acordo com o gráfico apresentado, os resultados obtidos através do modelo de Billet são, para enchimentos sofisticados como é o caso dos anéis Hiflow, inferiores aos obtidos através do modelo de Robbins, facto que talvez possa ser justificado devido ao facto daquele modelo considerar a retenção de líquido na coluna como um parâmetro de destaque na quantificação de perda de carga. A diferença de resultados não é tão evidente em anéis mais tradicionais como é o caso de anéis Pall.

3.2.2 - Exploração dos modelos de transferência de massa mais relevantes

Todos os modelos apresentados no capítulo 2, que permitem a quantificação dos coeficientes de transferência de massa numa coluna com enchimento desordenado a operar com fluxos em contra-corrente, apresentam, com excepção do modelo proposto por Billet, abordagens semelhantes da "Teoria dos Dois Filmes" de Whitman e consistem, fundamentalmente, em aperfeiçoamentos sucessivos do modelo apresentado por Onda [Onda, 1968].

Seleccionando como modelos de referência de quantificação da transferência de massa o modelo proposto por Onda, uma vez que a este autor se deve a primeira publicação equações bem correlacionadas, o modelo de Djebbar, uma vez que a esta autora se deve o último aperfeiçoamento conhecido do modelo de Onda a partir da consideração de situações de operação com enchimentos industriais de grande calibre e formas muito actuais, e o modelo de Billet, uma vez que a este autor se deve a única abordagem distinta do modelo de Onda através da consideração da "Teoria da Penetração" de Higbie como base do seu modelo de cálculo dos coeficientes de transferência de massa, foi efectuado um estudo comparativo, através de simulações numéricas de uma situação tipo, levada a cabo em ambiente MatLab. À semelhança da abordagem anteriormente efectuada com os modelos hidrodinâmicos, é efectuada, numa primeira fase, a exploração isolada do modelo de transferência de massa de Billet, dado ser o único a apresentar parâmetros de valor não teórico cuja influência no modelo não se encontra,

ainda, suficientemente esclarecida e, posteriormente, é efectuado uma exploração conjunta com os restantes modelos de Onda e de Djebbar.

O modelo de Billet

A situação tipo considerada na simulação da transferência de massa com este modelo não foi única, uma vez que, à semelhança do anteriormente considerado, se pretendia ter como referência os resultados previamente simulados em laboratório e cujos resultados se encontrassem publicados. Neste contexto, foram consideradas as três situações publicadas nas páginas 69, 71 e 125 de "Packed Towers in Processing and Environmental Technology" [Billet, 1994]. Para cada uma das situações tipo a considerar, a simulação numérica do modelo de Billet é efectuada a partir do algoritmo que agora se descreve:

Algoritmo – simulação dos coeficientes de transferência de massa, da fase líquida e da gasosa, de acordo com modelo de Billet

Objectivo: Obter as matrizes dos coeficientes de transferência de massa, das fases líquida e gasosa $k_L a(i,j), k_G a(i,j)$, sendo i e j as velocidades das fases líquida, u_L, e gasosa, u_G, respectivamente.

Definir as condições operatórias e dimensões da coluna
Definir o enchimento a utilizar e as características da coluna
Para as condições operatórias e enchimento definido
  calcular as propriedades das fases líquida e gasosa, do enchimento
Repetir
  para cada $(u_{L,i}, u_{G,j})$, à entrada da coluna,
    calcular, L_i, G_i, $\mathrm{Re}_{L,i}$ (eq. 2-87)
      se $\mathrm{Re}_{L,i} < 5$ **então** $(a_h a^{-1})_i = C_h \mathrm{Re}_{L,i}^{0.15} Fr_{L,i}^{0.1}$ (eq. 2-65)
      senão $(a_h a^{-1})_i = 0.85 C_h \mathrm{Re}_{L,i}^{0.25} Fr_{L,i}^{0.1}$ (eq. 2-66)
    calcular $Fr_{L,i}$, $We_{L,i}$ $\mathrm{Re}_{G,i}$, Ψ_i
      (eq. 2-47), (eq. 2-83), (eq. 2-44)
    calcular $\xi(i,j)$, $h_L(i,j)$ e $u_G(i,j)$, no ponto anterior à carga
      (eq. 2-85), (eq. 2-64)
    calcular $\frac{a_i}{a}$ (eq. 2-174)
  até completar a matriz dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa $(k_L a_i, k_G a_i)$
    (eq. 2-178), (eq. 2-182)

A primeira situação tipo considerada visa a análise da área específica do enchimento e da respectiva área interfacial e é caracterizada por um sistema formado por água com dióxido de carbono e ar, uma coluna com 0.30 metros de diâmetro e 1.40 metros de altura preenchida com anéis Pall de plástico com calibre de 50 milímetros, a operar a uma temperatura de 25°C, 1 bar de pressão e com velocidades de água compreendidas entre 5 e 40 metros cúbicos por hora e por metro quadrado e velocidades de ar compreendidas entre 0.3 e 1.5 metros por segundo. Esta situação, previamente simulada em laboratório por Billet, possui os resultados daí provenientes detalhadamente publicados na página 125 de "Packed Towers in Processing and Environmental Technology" [Billet, 1994]. Os resultados obtidos com a simulação numérica são, agora, apresentados sob gráficos, em coordenadas logarítmicas, onde as razões entre área interfacial e área específica do enchimento $\frac{a_i}{a}$ e entre área hidráulica e área específica do enchimento $\frac{a_h}{a}$ são representadas como função da velocidade da fase líquida.

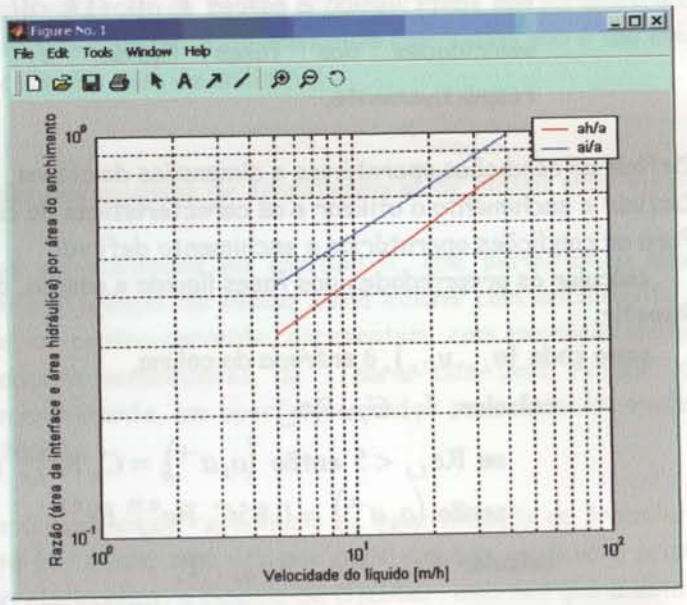


Figura 3.12 - Variação das razões $\frac{a_i}{a}$ e $\frac{a_h}{a}$ com a velocidade da água - valores obtidos com o modelo de Billet

A segunda situação tipo considerada visa a análise da influência da variação da velocidade da água, u_L, no comportamento do coeficiente de transferência de massa para a fase líquida, $k_L a$, e é caracterizada por um sistema idêntico ao anterior onde apenas é alterado o tipo de enchimento e a gama de velocidade operatórias da fase líquida. Assim, foi considerada uma coluna com 0.30 metros de diâmetro e 1.40 metros

de altura preenchida com anéis Pall de plástico com calibre de 50 milímetros, a operar a uma temperatura de 25°C, 1bar de pressão e com velocidades de água compreendidas entre $0.8*10^{-3}$ e 10^{-4} metros cúbicos por hora e por metro quadrado e velocidades de ar compreendidas entre 0.3 e 1.5 metros por segundo. Esta situação, previamente simulada em laboratório por Billet, possui os resultados daí provenientes detalhadamente publicados na página 69 de "Packed Towers in Processing and Environmental Technology" [Billet, 1994]. Os resultados obtidos são, agora, apresentadas sob um gráfico em coordenadas logarítmicas, onde o coeficiente de transferência de massa para a fase líquida, $k_L a$, é representado através de uma curva tendo como parâmetro a velocidades da água, u_L.

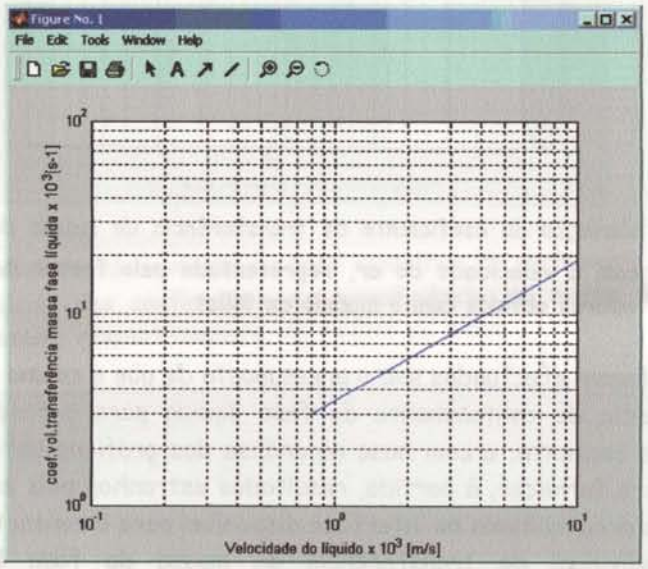


Figura 3.13 – Variação do coeficiente de transferência de massa da fase líquida, $k_L a$, com a velocidade da água – valores obtidos com o modelo de Billet

A terceira situação tipo considerada visa a análise da influência da variação da velocidade do ar, u_G, no comportamento do coeficiente de transferência de massa para a fase gasosa, $k_G a$, e é caracterizada por um sistema formado por água com amónia e ar, uma coluna com 0.30 metros de diâmetro e 1.35 metros de altura preenchida com anéis Pall de plástico com calibre de 50 milímetros, a operar a uma temperatura de 25°C, 1bar de pressão e com uma velocidade de água de 15 metros cúbicos por hora e por metro quadrado e velocidades de ar compreendidas entre 0.3 e 3 metros por segundo. Esta situação, previamente simulada à escala laboratorial por Billet, possui os resultados daí provenientes detalhadamente publicados na página 71 de "Packed Towers in Processing and Environmental Technology" [Billet, 1994]. Os resultados obtidos são, agora, apresentadas sob um gráfico em coordenadas logarítmicas, onde o coeficiente de transferência de massa para a fase gasosa, $k_G a$, foi representado tendo como parâmetro a velocidades do ar, u_G.

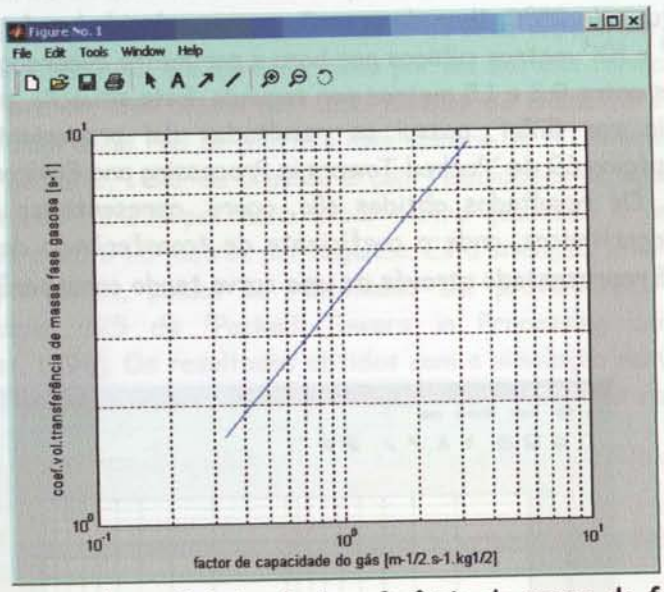


Figura 3.14 - Variação do coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, $k_G a$, com a velocidade do ar, representada pelo factor de velocidade do gás - valores obtidos com o modelo de Billet

As simulações foram efectuadas sob o pressuposto de que a coluna não estaria em carga e a transferência de contaminante da fase líquida para a fase gasosa era, então, possível. Nesse contexto, e com base na análise dos gráficos obtidos, este modelo de Billet não parece fornecer, à partida, resultados estranhos pois era esperado que, por um lado, quer a área molhada da interface disponível para o contacto entre fases quer o coeficiente individual de transferência de massa da fase líquida aumentassem linearmente com a velocidade da fase líquida, e que por outro lado, o coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa aumentasse linearmente com a velocidade do ar, dado depender exclusivamente deste parâmetro.

A influência da variação de parâmetros de valor não teórico no modelo de Billet

As constantes específicas para cada tipo de enchimento, a, ε, C_L e C_G, que descrevem a sua forma e superfície, são determinadas experimentalmente, sendo os seus valores tabelados, para os vários tipos de enchimento testados por Billet [Billet 1994]. Para análise da influência efectiva da variação destes parâmetros de valor não teórico na estimativa dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa foram feitos dois incrementos, um positivo de 10% e outro negativo do mesmo valor, e cujos resultados se apresentam sob forma gráfica, correspondendo a linha vermelha ao valor da variável considerada em estudo, a linha verde para o respectivo incremento negativo de 10% e a linha azul para o incremento positivo de 10%.

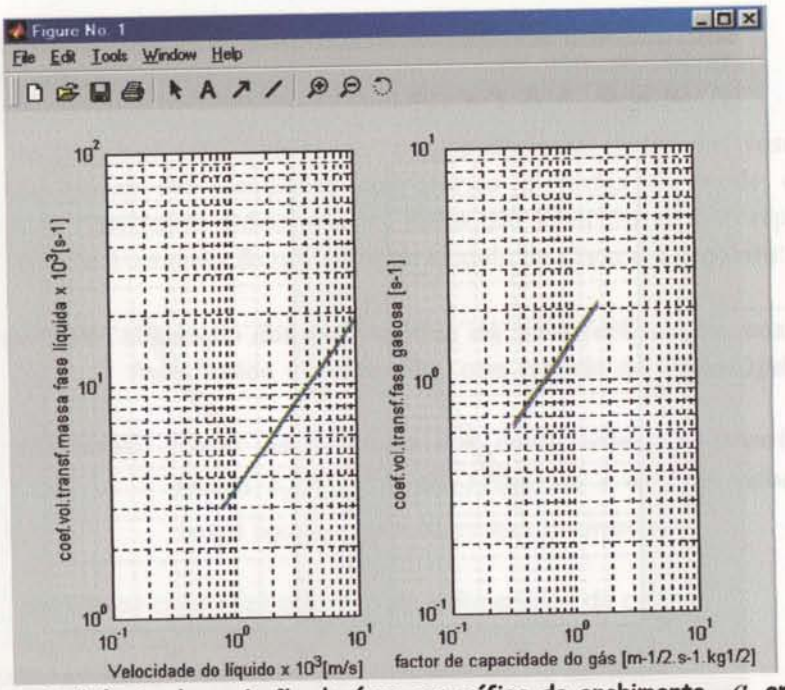


Figura 3.15 - Influência da variação da área específica do enchimento, a em [m^2m^{-3}], no cálculo dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa, respectivamente, no modelo de Billet

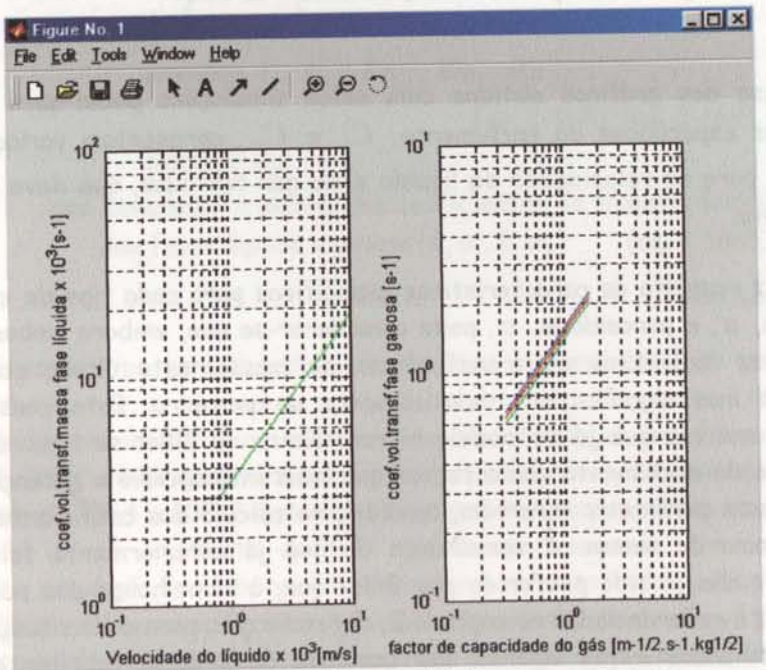


Figura 3.16 - Influência da variação da porosidade do enchimento, ε em [m^3m^{-3}], no cálculo dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa, respectivamente, no modelo de Billet

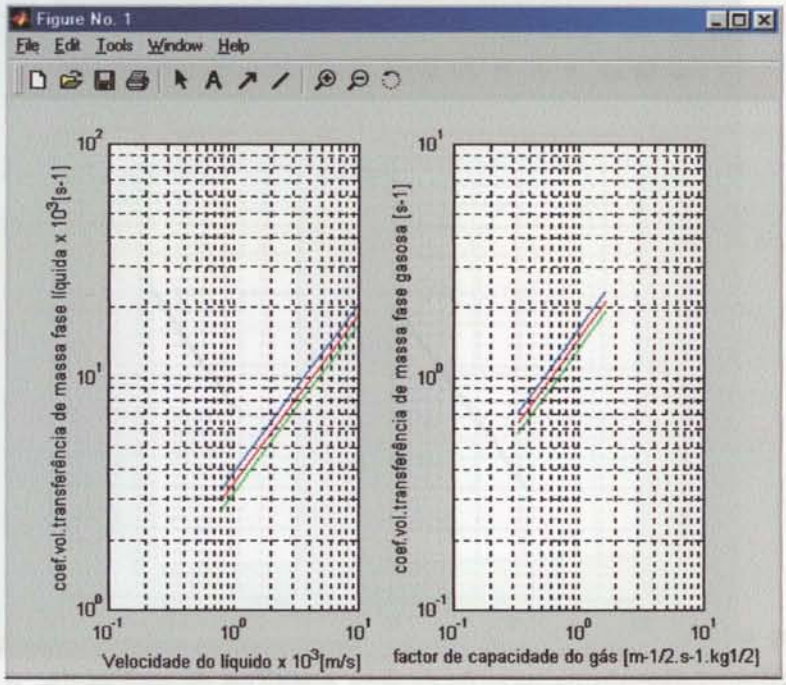


Figura 3.17 - Influência da variação da constante, específica do enchimento, C_L e C_G, no cálculo dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa, respectivamente, no modelo de Billet

Pela análise dos gráficos obtidos com estas simulações poder-se-á admitir que as constantes específicas do enchimento, C_L e C_G, apresentam variação constante e uniforme, para as velocidades de líquido e de gás testadas, que deve ser considerada significativa.

No que diz respeito às características específicas para cada tipo de enchimento, área específica, a, e porosidade, ε, pode considerar-se que, embora ambos influenciem os coeficientes individuais de transferência de massa, este último parece introduzir alterações mas significativas relativamente ao primeiro. Esta constatação era já esperada uma vez que já no modelo hidrodinâmico de Billet se tinha observado que a porosidade do enchimento era o factor que mais influenciava a retenção de líquido na coluna e este parâmetro intervém, também, no cálculo dos coeficientes individuais de transferência de massa. À semelhança do que já anteriormente foi referido, esta conclusão tinha já sido proferida por Billet que, à semelhança dos restantes autores conhecidos e referenciados no capítulo 2, defendia que, para cada situação em concreto, fossem utilizados estes valores sob garantia do próprio fabricante e não outros provenientes de bases de dados sistematicamente standartizadas em tabelas, cujo emprego imponderado poderia conduzir a resultados pouco fiáveis.

Os modelos de Billet, Onda e Djebbar

A análise da variação dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa são efectuadas sob condições operatórias distintas de modo estabelecer coerência com os resultados publicados da simulação laboratorial correspondente. O algoritmo de suporte à a simulação numérica do modelo de Onda é o seguinte:

Algoritmo – simulação dos coeficientes de transferência de massa, da fase líquida e da gasosa, com modelo de Onda/Djebbar

Objectivo: Obter as matrizes dos coeficientes de transferência de massa $k_L a(i,j), k_G a(i,j)$, sendo i e j as velocidades das fases líquida e gasosa, respectivamente.

Definir as condições operatórias e dimensões da coluna
Definir o enchimento a utilizar
Para as condições operatórias e enchimento definido
  calcular as propriedades da fase líquida, da fase gasosa, do enchimento e da coluna
Repetir
  para cada $(u_{L,i}, u_{G,i})$, à entrada da coluna,
    calcular L_i, G_i, $Fr_{L,i}$, $We_{L,i}$ $\mathrm{Re}_{L,i}$ (eq. 2-168), (eq. 2-169), (eq. 2-170)
    calcular a_W (eq. 2-185)
  até completar a matriz dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa $(k_L a_i, k_G a_i)$ (eq. 2-186), (eq. 2-187)

A primeira situação tipo considerada consiste num sistema formado por água com dióxido de carbono e ar, e uma coluna com 0.30 metros de diâmetro e 1.40 metros de altura preenchida com anéis Pall em plástico com 50 milímetros de calibre a operar em condições SPT (20°C de temperatura e 1 bar de pressão) com uma gama de velocidades de água a variar de 8E-4 a 10E-3 metros cúbicos por hora e por metro quadrado e com uma velocidade de ar constante de 0.71 metros por segundo. Os resultados da correspondente simulação em laboratório encontram-se detalhadamente publicados na página 69 de "Packed Towers in Processing and Environmental Technology" [Billet, 1994]. Os resultados obtidos com a simulação numérica são agora apresentados no seguinte gráfico, em coordenadas logarítmicas nos quais o coeficiente de transferência de massa da fase líquida, $k_L a$, é representado tendo como parâmetro a velocidade da água, u_L.

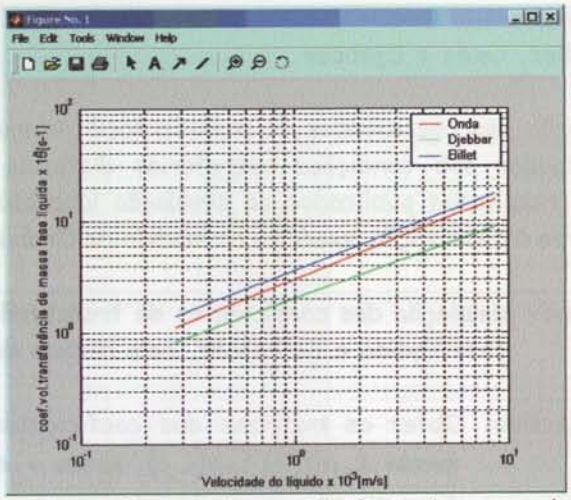


Figura 3.18 - Variação do coeficiente de transferência de massa da fase líquida - valores obtidos com os modelos de Onda, Billet e Djebbar

A segunda situação tipo considerada consiste num sistema formado por água com amónia e ar, e uma coluna com 0.30 metros de diâmetro e 1.35 metros de altura preenchida com anéis Pall em plástico com 50 milímetros de calibre a operar com 15°C de temperatura e 1 bar de pressão, com uma gama de velocidades de ar compreendida entre 0.3 e 3 metros por segundo e com uma velocidade constante de água 15 metros cúbicos por hora e por metro quadrado. Os resultados da correspondente simulação em laboratório encontram-se detalhadamente publicados na página 71 de "Packed Towers in Processing and Environmental Technology" [Billet, 1994]. Os resultados obtidos com a simulação numérica são agora apresentados no seguinte gráfico, em coordenadas logarítmicas nos quais o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, $k_G a$, é representado tendo como parâmetro a velocidade do ar, u_G.

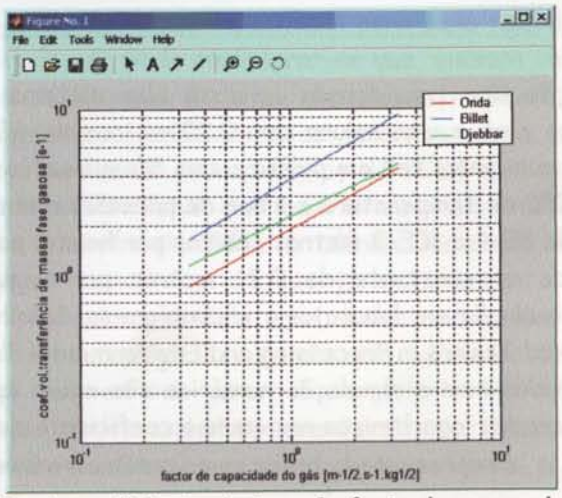


Figura 3.19 - Variação do coeficiente de transferência de massa da fase gasosa - valores obtidos com os modelos de Onda, Billet e Djebbar

Os resultados obtidos nesta simulação conjunta revelaram que, quer o coeficiente de transferência de massa da fase líquida, $k_L a$, quer o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, $k_G a$, variam de modo linear com a velocidade da respectiva fase, sendo os valores obtidos com o modelo de Billet sempre superiores aos obtidos com os modelos de Onda/Djebbar. Estes resultados devem-se, provavelmente, ao facto de ser apenas no modelo de Billet que a componente da retenção de líquido no interior da coluna é tida em conta, afectando directamente a quantificação do coeficiente de transferência de massa da fase gasosa. Ainda assim, os resultados são idênticos e da mesma ordem de grandeza, em todos os modelos, sendo o modelo de Billet aquele que reproduz de forma bastante aproximada, tal como era esperado, os resultados por ele obtidos e publicados [Billet, 1994].

Dado que apenas os modelos de Onda/Djebbar são baseados na teoria dos dois filmes, onde se pressupõe que a transferência de massa não varia com o tempo sendo possível estimar um coeficiente global de transferência de massa, é efectuada uma nova simulação, em condições operatórias análogas às anteriores, para que se possa reconfirmar que o valor de $K_L a$ obtido a partir do modelo de Djebbar é inferior ao correspondente obtido com o modelo de Onda. O resultado desta simulação é, agora, apresentado no seguinte gráfico:

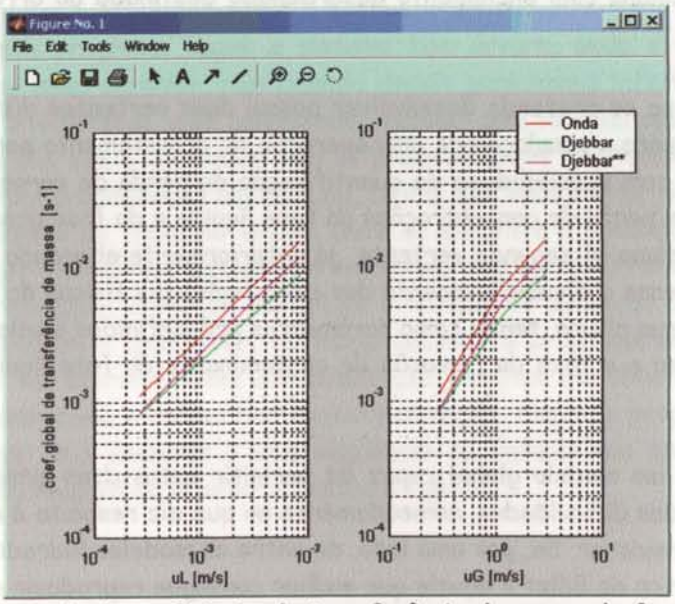


Figura 3.20 – Variação do coeficiente de transferência de massa da fase líquida – valores obtidos com os modelos de Onda, Djebbar e Djebbar**

Os resultados da simulação particular com uma velocidade de água de 20 metros cúbicos por hora e por metro quadrado e uma velocidade de ar de 1.5 metros por segundo, com anéis Pall, Hiflow e NORPACK e selas Intalox são apresentados na seguinte tabela:

Tabela 3.2 - Variação dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e gasosa - valores obtidos com os modelos de Onda, Djebbar e Billet

unidade	Anéis Pall		Anéis Hiflow		Anéis NORPACK	
$[s^{-1}]$	$k_L a$	$k_G a$	$k_L a$	$k_G a$	$k_L a$	$k_G a$
Onda	0.0063	1.5909	0.0065	1.5161	0.0053	1.9919
Djebbar	0.0066	4.9549	0.0065	4.9618	0.0068	4.0278
Billet	0.0079	3.3904	0.0095	3.2488	0.0066	2.7450

Pela análise dos resultados obtidos na simulação numérica, facilmente se pode concluir que os valores do coeficiente global de transferência de massa obtidos são, para um mesmo enchimento, todos da mesma ordem de grandeza embora os valores encontrados assumam valores maiores nas formas de enchimento menos elaboradas às quais correspondem, geralmente, valores baixos de índice de vazios e área superficial por unidade de volume.

3.3 - Software de simulação numérica da eficiência e cálculo das dimensões de uma coluna com enchimento desordenado destinada ao arrastamento por ar

A aplicação que se pretende desenvolver possui duas vertentes distintas. A primeira é direccionada para a simulação de uma operação de arrastamento por ar numa instalação pré-definida, com possibilidade de quantificação da perda de carga da fase gasosa e o traçado de um perfil de concentrações da fase líquida e da fase gasosa ao longo de toda a altura da coluna. A segunda vertente, já anteriormente abordada por Castro [Castro, 1997] visa apenas o dimensionamento das características físicas da coluna, isto é, o seu diâmetro e a sua altura, tendo como parâmetros pré-definidos o valor da perda de carga da fase gasosa e a taxa de remoção de contaminante da fase líquida que se pretende tratar.

A criação de um modelo global capaz de permitir estas duas simulações apresenta, à partida, grandes dificuldades, nomeadamente no que diz respeito à escolha dos modelos teóricos a considerar. Se, por uma lado, de entre os modelos hidrodinâmicos conhecidos, o modelo teórica de Billet é aquele que melhor consegue reproduzir o comportamento de uma coluna, identificando com exactidão o ponto de carga e inundação e quantificando a retenção e a perda de carga da fase gasosa, este modelo apresenta a enorme limitação de apenas possuir valores de constantes fundamentais do modelo, tais como C_S, C_{Fl}, C_h e C_P, para as peças de enchimento testadas em laboratório por este autor. De igual modo, sendo o modelo de Billet aquele que reproduz com mais fiabilidade o processo de

transferência de massa, a sua utilização está, também, condicionada uma vez que não se encontram publicados, até esta data, valores de constantes fundamentais do modelo, tais como C_L e C_G, para a generalidade dos enchimentos utilizados actualmente na indústria, sendo conhecidos apenas os valores para as peças de enchimento testadas em laboratório por este autor. Neste contexto, e uma vez tidas em conta as considerações efectuadas nos pontos 3.2 e 3.3 deste capítulo, é prevista uma abordagem individual de acordo com a selecção, por parte do utilizador, do(s) modelo(s) teórico(s) que se pretende que sustente(m) esta aplicação.

Descrição sumária da estrutura da aplicação

STRIPPING é a designação adoptada para um conjunto de programas destinados ao cálculo automático, em computador, da perda de carga, da transferência de massa, do diâmetro e da altura de uma coluna com enchimento desordenado destinada ao tratamento de água subterrânea contaminada com compostos orgânicos voláteis através de arrastamento por ar. Este software é desenvolvido em ambiente MatLab com uma interface gráfica de utilização (GUI), de modo a tornar a sua utilização em computadores pessoais o mais atractiva possível, permitindo que o utilizador se localize sobre o menu desejado e seleccione a opção que deseja apenas com o manejamento do rato ou das teclas do cursor.

A estrutura deste programa segue o sistema tipo árvore, onde o menu principal é considerado como nível superior, ramificando depois para níveis inferiores. A iniciação deste programa STRIPPING, num computador pessoal com sistema operatório Windows 98 ou XP, pressupõe que o utilizador siga os procedimentos habituais de quem já está familiarizado com a programação em MatLab, isto é, que após entrar neste programa se localize na directoria de trabalho WORK onde se encontra a aplicação desenvolvida e comece a carregar o programa digitando o seu nome, isto é, STRIPPING. Os parágrafos seguintes não pretendem servir de manual de utilização da aplicação desenvolvida, pelo que apenas se limitam a descrever, de modo sucinto, o programa base fazendo uma apresentação da sua estrutura com uma explicação genérica das diferentes rotinas por ele invocadas assim como a respectiva contextualização. Assim, o programa STRPPING começa por fazer uma chamada a uma sequência de rotinas que constituem o menu principal, surgindo no ecrã do monitor a seguinte figura:

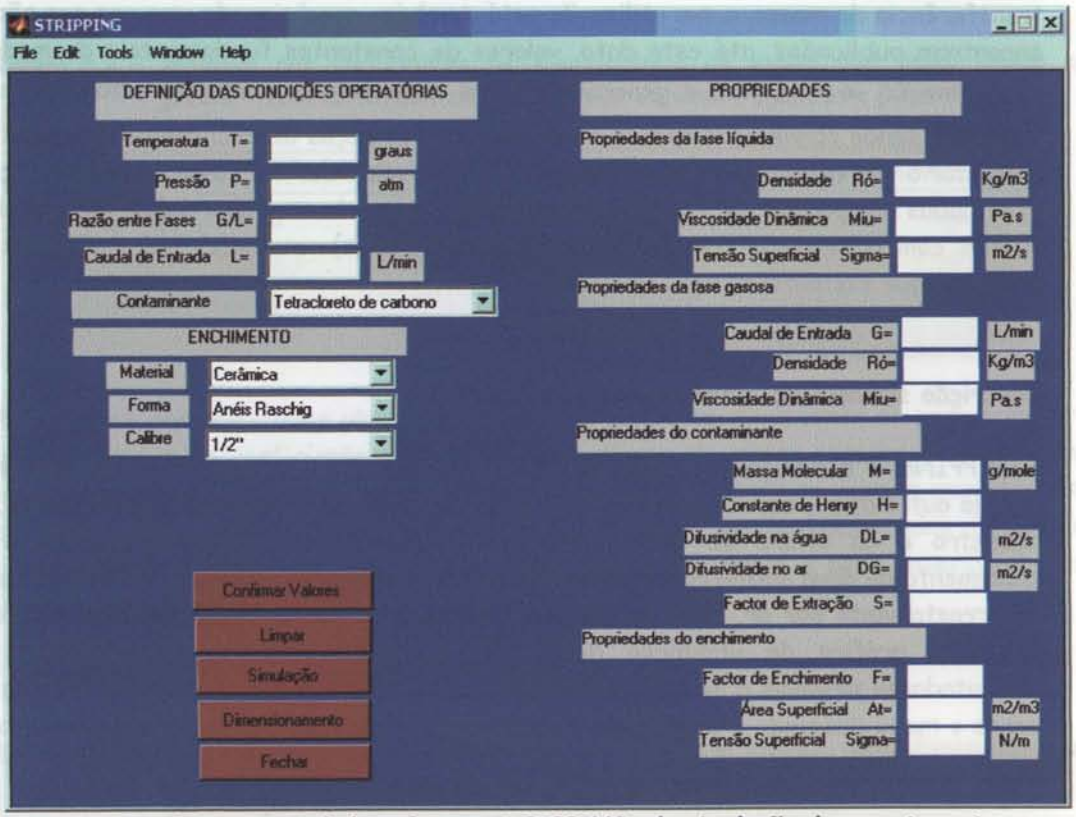


Figura 3.21 - Menu principal do software STRIPPING, de simulação do arrastamento por ar e dimensionamento de colunas de enchimento desordenado

Numa primeira fase, são preenchidos os campos destinados à introdução de dados, nomeadamente, especificação das condições operatórias de temperatura, pressão, tipo de enchimento que pretende utilizar com especificação do calibre e material empregue, tipo de contaminante da fase líquida, relação volumétrica entre fases e débito da fase líquida a tratar. Posteriormente, são preenchidos os campos cujos valores são provenientes do carregamento das bases de dados necessárias e da chamada a uma sequência de rotinas de cálculo e de validação de resultados que, só depois de executadas, permitem movimento ao longo dos menus seguintes.

A base de dados das características do enchimento, que está disponível nesta aplicação, representa uma actualização significativa da anteriormente apresentada por Castro. As restantes bases de dados introduzidas traduzem, fundamentalmente, uma evolução expressiva no software com a qual se elimina por completo a necessidade frequente de consultar ábacos e tabelas para caracterizar as propriedades físicas das fases líquida e gasosa assim como do contaminante presente numa determinada operação. O cadastro utilizado na construção destas bases de dados, assim como as equações e correlações que permitem quantificar as propriedades físicas do contaminante e das fases de contacto, encontra-se disponível nos anexos A e B, desta tese.

Para iniciar os módulos dos programas, quer de simulação quer de dimensionamento, é necessário aceder aos menus correspondentes. A estrutura deste programa prevê que estes dois menus sejam considerados como níveis inferiores, que ramificam depois também para níveis inferiores. Os módulos desta aplicação prevêem que os dados e resultados obtidos com os subprogramas do menu principal estejam disponíveis nas respectivas variáveis, permitindo que as novas rotinas de cálculo de um determinado sistema funcionem com o mínimo de input externos necessários.

Os utilitários da aplicação

Esta aplicação possui várias tabelas auxiliares que constituem uma base de dados com informação sobre as características do enchimento e do contaminante.

- Bases de dados para enchimentos

  aneisBialeckimetal25mm
  aneisHiflowmetal50mm
  aneisHiflowplastico50mm
  aneisNOPACplastico25mm
  aneisNOPACplastico50mm
  aneisPallmetal50mm
  aneisPallplastico25mm
  aneisPallplastico35mm
  aneisPallplastico50mm
  aneisRAFLUXplastico15mm
  aneisRaschigCeramica25mm
  aneisTelleretteplastico25mm
  selasINTALOXplastico50mm

- Bases de dados para contaminantes

  contaminante_cis_1_2_dicloroetileno
  contaminante_diclorometano
  contaminante_amonia
  contaminante_cloreto de vinilo
  contaminante_cloroformio
  contaminante_CO2
  contaminante_etilbenzeno
  contaminante_tolueno
  contaminante_tretracloroeteno
  contaminante_tricloroetileno

A introdução de dados

Compete ao utilizador definir as condições operatórias da instalação sobre as quais pretende trabalhar. A introdução destes dados é obrigatória e só depois da validação dos mesmos é que é possível prosseguir com a aplicação. Os campos a preencher são os seguintes:

- Especificação da temperatura operatória

  O utilizador deverá ter conhecimento de que o valor de temperatura a indicar deverá ser aquele cujo valor extremo durante a operação seja mais baixo. Este pressuposto é uma simplificação que se considera apropriada e representa, de certa forma, um factor de segurança no dimensionamento final, uma vez que tem reflexos enormes no cálculo da constante de Henry e dos coeficientes de difusividade nas fases consideradas [Castro, 1997].

- Especificação da pressão operatória

  O utilizador deverá ter conhecimento de que o processo de arrastamento por ar é realizado numa coluna que não se encontra sob pressão. No entanto, esta aplicação permite considerar outras que não a atmosférica, influenciando deste modo a performance da coluna e, por conseguinte, a estimativa dos parâmetros da fase líquida e gasosa utilizados no modelo de cálculo.

- Especificação da relação volumétrica entre fases

  O utilizador deverá ter conhecimento de que um processo de arrastamento por ar só é possível se a relação volumétrica entre fases for significativa, sendo teoricamente recomendados valores de $\left(\frac{Q_G}{Q_L}\right)$ entre 5 e algumas centenas [Lagrega, 1991].

- Especificação do débito da fase líquida a tratar

  O utilizador deverá ter conhecimento de existe um caudal mínimo de líquido, ou de humedecimento, que é necessário garantir

para um processo de arrastamento de orgânicos por ar numa coluna com enchimento desordenado seja possível. Este não deverá ser inferior a 2 metros cúbicos por hora, por metro quadrado [Stichlmair, 1999] nem inferior à previsão dada pela equação (2-2) de Schmidt (apresentada no capítulo 2).

- Especificação do contaminante da fase líquida

A especificação do contaminante a remover é efectuada através do acesso a uma base de dados de contaminantes possíveis, disponível no menu principal. O utilizador deverá ter conhecimento de que esta aplicação só permite escolher um COV, devendo para tal seleccionar aquele que, na água a tratar, possua maior concentração.

- Especificação do tipo, calibre e material do enchimento que se pretende utilizar

A especificação do tipo, calibre e material do enchimento que pretende utilizar é efectuada através do acesso a uma base de dados disponível no menu principal. Dado que a eficiência do equipamento para realizar a transferência de massa através de arrastamento por ar é, em grande parte, determinada pelo sucesso com que se promove o contacto entre as duas fases, supõe-se que o operador, ao seleccionar a forma e calibre do enchimento, tem conhecimento prévio das principais propriedades que um enchimento satisfatório

---

3 Sabendo que o enchimento ideal para o arrastamento por ar deve possuir uma forma geométrica tal que a área disponível para o contacto entre os dois fluidos seja o mais elevada possível, de modo que a quantidade de líquido retido na coluna seja suficiente para promover a maior eficiência possível na transferência de massa, e que é a área superficial livre do enchimento quem controla a retenção de líquido na coluna bem como a perda de carga ao longo dela, o utilizador do programa deverá ter em conta que o peso do enchimento e do líquido retido na coluna deverão ser os mais baixos possível, de modo a minimizar os custos quer da admissão de ar quer da própria fundação que sustenta a coluna. Nesse sentido, considera-se válido o critério de selecção de enchimento a utilizar numa operação de arrastamento por ar baseado na sua capacidade de permitir elevadas velocidades de fluidos sem excessiva perda de carga e retenção de líquido na coluna, pelo que a melhor opção consiste em seleccionar aquele que possui um baixo valor de factor de enchimento F_e e que garanta uma perda de carga entre 0.25 e 0.5 polegadas de água por pé de enchimento

deverá ter, nomeadamente em relação à sua durabilidade, resistência à corrosão e custo[3].

As rotinas de cálculo

Este menu principal é composto por grupos programas, cuja descrição sumária se passa a apresentar, pela ordem em que são invocados:

- VERIFICA_1 — Faz chamada à rotina VERIFICA_1.m para verificar se todos os campos destinados à introdução de dados foram preenchidos pelo utilizador. Caso seja detectada alguma omissão é emitida uma mensagem de alerta, que bloqueia a aplicação até que esta irregularidade seja ultrapassada. Atribui valores às variáveis associadas aos dados e armazena-os.

- PROP_FASE_LIQUIDA — Faz chamada à rotina PROP_FASE_LIQUIDA.m. Este subprograma calcula as propriedades físicas da água, tais como densidade, viscosidade e tensão superficial, a partir das correlações que se apresentam no anexo A e com base nas condições operatórias de temperatura e pressão especificadas pelo utilizador. Atribui os valores dos resultados às variáveis associadas aos respectivos parâmetros e armazena-os.

- PROP_FASE_GASOSA — Faz chamada à rotina PROP_FASE_GASOSA.m. Este subprograma calcula as propriedades físicas do ar, tais como densidade e viscosidade, a partir das correlações que se apresentam no anexo A e com base nas condições operatórias de temperatura e pressão especificadas pelo utilizador. Atribui os valores dos resultados às

(unidades anglo-saxónicas), isto é, 204 e 408 Pascal por metro de altura de enchimento (unidades do sistema internacional).

Do ponto de vista financeiro, e uma vez sabendo que quanto maior for o calibre do enchimento menor será o seu custo, quando se pretende um modesto grau de remoção, mais ou menos na ordem dos 75-80%, são mais apropriados os enchimentos de grande calibre. No entanto, para perdas de carga pequenas, embora a utilização de enchimentos de menor calibre seja mais apropriada quando se pretende um elevado grau de remoção, um dimensionamento económico para esta gama de perdas de carga implica sempre que seja necessário determinar o melhor balanço entre "elevado investimento" VS "baixos custos operatórios", enquanto que para perdas de carga elevadas, é necessário determinar o melhor balanço entre "baixo investimento" VS "elevados custos operatórios".

variáveis associadas aos respectivos parâmetros e armazena-os.

- PROP_CONTAMINANTE

Faz chamada à rotina CONTAMINANTE.m e carrega os valores das propriedades físicas e químicas do contaminante seleccionado pelo utilizador, tais como parâmetros de cálculo da constante de Henry, massa (ou peso) molecular, etc. que se encontram armazenados numa base de dados individual disponível em ficheiro próprio e constituída por vectores tridimensionais. Calcula os valores da constante de Henry adimensional e da difusividade do contaminante na água e no ar, com base nas condições operatórias de temperatura e pressão especificadas pelo utilizador. Atribui valores às variáveis associadas a cada parâmetro específico do contaminante e armazena-os.

- F_EXTRACAO

Faz chamada à rotina F_EXTRACAO.m para efectuar o cálculo do factor de extracção. Atribui o valor do resultado à variável associada a este parâmetro e armazena-o.

- PROP_ENCHIMENTO

Faz chamada à rotina PROP_ENCHIMENTO.m e carrega os valores das características físicas do enchimento seleccionado pelo utilizador, tais como diâmetro nominal, área específica, porosidade, factor do enchimento não controlado por qualquer fabricante particular e tensão superficial crítica do material, que se encontram armazenados numa base de dados individual disponível em ficheiro próprio. Atribui valores às variáveis associadas a cada parâmetro específico do enchimento e armazena-os.

- VERIFICA_2

Faz chamada à rotina VERIFICA_2.m para efectuar a validação dos resultados obtidos com os valores introduzidos pelo operador.

O critério de validação da selecção da relação volumétrica entre fases implica a garantia de que o factor de extracção ou "stripping" é superior à unidade.

O critério de validação da selecção do débito da fase líquida implica a garantia de que o caudal mínimo de líquido é considerado, com recurso à expressão proposta por Eckenfelder [Eckenfelder, 1989].

- RESULTADOS_1 — Faz chamada à rotina RESULTADOS_1.m. Este subprograma escreve todos os valores dos resultados das variáveis que se pretendem visualizar neste menu.
- LIMPA_1 — Faz chamada à rotina LIMPA_1.m. Este subprograma apaga todos os dados introduzidos pelo operador e limpa a memória os valores dos resultados de todas as variáveis até então consideradas.
- FECHA_1 — Faz chamada à rotina FECHA_1.m. Este subprograma termina a aplicação.
- SIMULACAO — Faz chamada à rotina SIMULACAO.m que dá acesso ao menu do subprograma de simulação.
- DIMENSIONAMENTO — Faz chamada à rotina DIMENSIONAMENTO.m que dá acesso ao menu do subprograma de dimensionamento.

3.3.1 - O programa de simulação da eficiência da operação numa coluna pré-definida

O programa, agora concebido, é constituído por dois módulos de simulação do arrastamento por ar numa coluna específica a operar sob condições operatórias pré-definidas, um de simulação do processo hidrodinâmico e outro de simulação da transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa, e prevê que o utilizador possa escolher do modelo de cálculo de parâmetros que pretende considerar, sendo o leque de oferta constituído pelos modelos mais representativos desta operação testados anteriormente no ponto 3-1 deste capítulo.

Assim, o primeiro módulo prevê uma simulação numa coluna cujo o enchimento tenha sido pré-testado por Billet e o segundo módulo que recorre ao modelo hidrodinâmico de Robbins e ao modelo de transferência de massa de Onda com posterior optimização de

Djebbar. No entanto, embora o utilizador possa seleccionar o módulo que pretende, deverá ter em conta que, por vezes, não existem valores de referência subjacentes à utilização do modelo de Billet nas bases de dados disponibilizadas pelo que a simulação com este modelo não poderá ser efectuada.

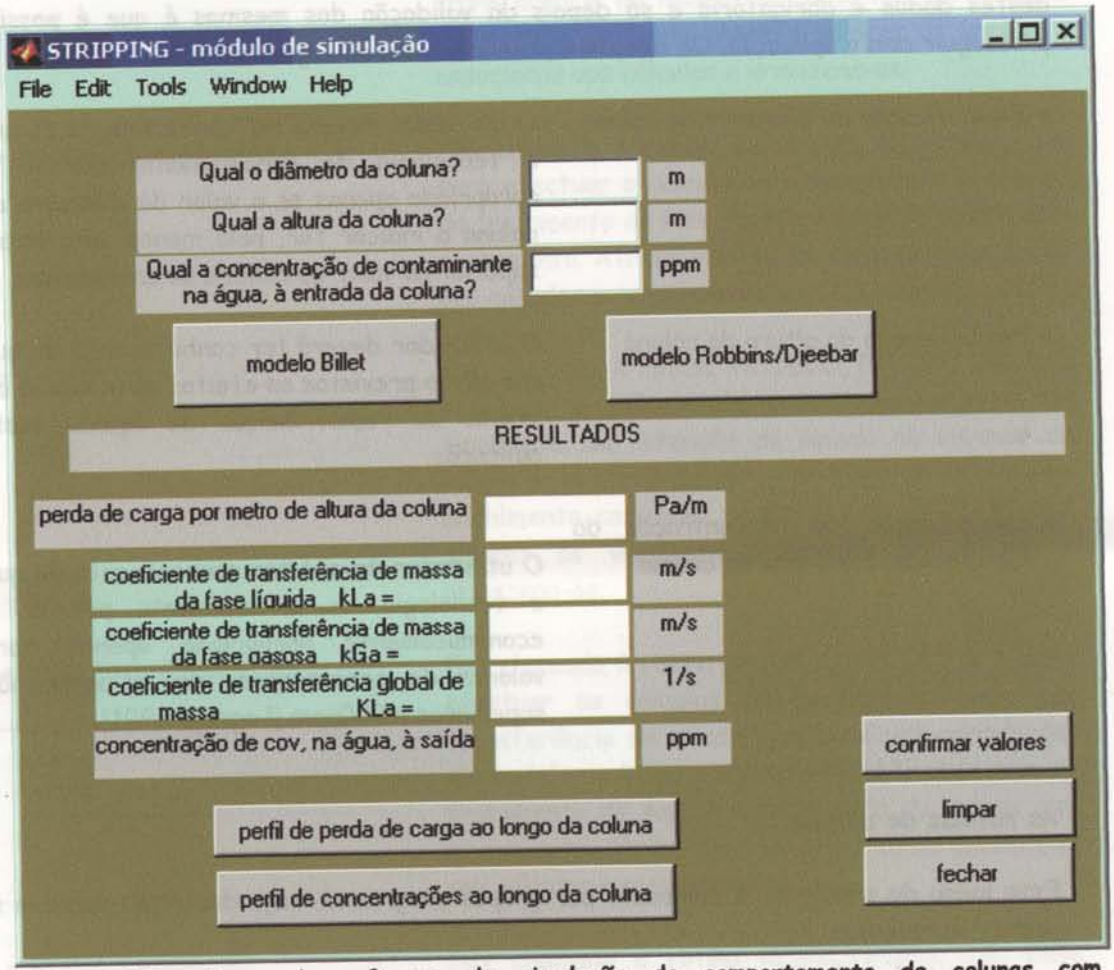


Figura 3.22 - Menu do software de simulação do comportamento de colunas com enchimento desordenado numa operação de arrastamento por ar

A metodologia seguida nestes módulos de simulação da eficiência consiste em, para os parâmetros definidos pelo utilizador no menu principal, considerar como base de trabalho os valores das variáveis aí obtidas, introduzir os dados relativos à concentração da fase líquida a tratar e às características físicas da coluna, nomeadamente o seu diâmetro e a sua altura e, por fim, efectuar a simulação com base no modelo seleccionado. Os procedimentos a executar deverão ser efectuados pela ordem que seguidamente se apresenta.

A introdução de dados

Compete ao utilizador definir as características da coluna sobre as quais pretende efectuar a simulação e qual o grau de contaminação da água a tratar. A introdução destes dados é obrigatória e só depois da validação dos mesmos é que é possível prosseguir com a aplicação. Os campos a preencher são os seguintes:

- Especificação do diâmetro da coluna — O utilizador deverá ter conhecimento de que a tecnologia de arrastamento por ar é apropriada apenas se o valor do diâmetro da coluna a indicar for, pelo menos, oito vezes superior ao valor do calibre do enchimento.
- Especificação da altura da coluna — O utilizador deverá ter conhecimento de que não estão previstos os efeitos da ausência de pratos de redistribuição de líquido nesta aplicação.
- Especificação da concentração da fase líquida, à entrada da coluna — O utilizador deverá ter conhecimento de que a tecnologia de arrastamento por ar é economicamente apropriada apenas para valores de concentração de influente não superiores a 200ppm [Lagrega 1991].

As rotinas de cálculo

Este menu de simulação é composto por grupos programas, cuja descrição sumária se passa a apresentar:

- VERIFICA_3 — Faz chamada à rotina Verifica_3.m para verificar se todos os campos destinados à introdução de dados foram preenchidos pelo utilizador. Caso seja detectada alguma omissão é emitida uma mensagem de alerta, que bloqueia a aplicação até que esta irregularidade seja ultrapassada. Atribui valores às variáveis associadas aos dados e armazena-os.
- MODELO_ROBBINS — Faz chamada à rotina MODELO_ROBBINS.m para efectuar o cálculo da perda de carga ao longo da coluna com enchimento com base no modelo de Eckert, optimizado por Robbins. Atribui valores às

variáveis associadas ao cálculo e armazena-os.

- MODELO_ DJEBBAR _1 — Faz chamada à rotina MODELO_ DJEBBAR _1.m para efectuar o cálculo do coeficiente global de transferência de massa com base nas correlações do modelo de Onda. Atribui valores às variáveis associadas aos cálculos e armazena-os.

- MODELO_ DJEBBAR _2 — Faz chamada à rotina MODELO_ DJEBBAR _2.m para efectuar o cálculo da concentração objectivo do tratamento da fase líquida à saída da coluna com enchimento. Atribui valores às variáveis associadas aos cálculos e armazena-os.

- MODELO_BILLET_1 — Faz chamada à rotina MODELO_BILLET_1.m para efectuar o cálculo do ponto de carga e de inundação, da retenção de líquido no interior da coluna e da perda de carga ao longo da coluna com enchimento com base no modelo de Billet. Atribui valores às variáveis associadas ao cálculo e armazena-os.

- MODELO_BILLET_2 — Faz chamada à rotina MODELO_BILLET_2.m para efectuar os cálculos do coeficiente global de transferência de massa com base nas correlações do modelo de Billet e da concentração objectivo do tratamento da fase líquida à saída da coluna com enchimento. Atribui valores às variáveis associadas aos cálculos e armazena-os.

- RESULTADOS_2 — Faz chamada à rotina RESULTADOS_2.m. Este subprograma escreve todos os valores dos resultados das variáveis que se pretendem visualizar neste menu.

- PLOT_DP — Faz chamada à rotina PLOT_DP.m para traçar o perfil de perda de carga da fase gasosa ao longo da coluna com enchimento calculada com base no modelo seleccionado.

- PLOT_CX_CY — Faz chamada à rotina PLOT_CX_CY.m para traçar os perfis de concentração das fases líquida e gasosa ao longo da coluna com enchimento,

calculada com base no modelo seleccionado.

- LIMPA_2 — Faz chamada à rotina Limpa_2.m. Este subprograma apaga todos os dados introduzidos pelo operador no menu de simulação e limpa a memória os valores dos resultados de todas as variáveis até então consideradas.

- FECHA_2 — Faz chamada à rotina Fecha_2.m. Este subprograma fecha o menu simulação e devolve o utilizador ao menu principal da aplicação.

3.3.2 - O programa de cálculo das dimensões da coluna numa operação pré-definida

O módulo de dimensionamento agora desenvolvido representa uma evolução significativa da aplicação anteriormente apresentada por Castro [Castro, 1997] que possuía uma interface sequencial. Esta nova versão do módulo de dimensionamento de uma coluna com enchimento prevê a ligação a dois subprogramas distintos que proporcionam um método de dimensionamento mais rápido e fiável. O primeiro permite o cálculo do diâmetro e da área da secção transversal da coluna e é baseado nas correlações de Eckert [Eckert, 1961] e posteriormente desenvolvidas e optimizadas por Robbins [Robbins, 1991]. O segundo é baseado no modelo de Djebbar e efectua o cálculo da altura de enchimento a considerar no interior da coluna de modo a alcançar a "concentração objectivo" do tratamento da fase líquida

Sendo certo que, de uma forma geral, o projecto económico de uma coluna com enchimento para arrastamento por ar à escala industrial é aquele que, com uma escolha apropriada do enchimento a utilizar, permite tratar o máximo caudal de líquido possível com um caudal de mínimo de ar, isto é, com a menor perda de carga possível, dever-se-ia considerar, no projecto da coluna, um balanço entre o custo da coluna e seu equipamento auxiliar por um lado e os custos de operação por outro, de modo a se conseguir o mínimo dispêndio de energia e o menor investimento. No entanto, pese embora o custo da operação seja um factor decisivo aquando do dimensionamento deste processo de extracção de contaminantes da água subterrânea, no programa de dimensionamento que a seguir se apresenta, não é feita qualquer abordagem de carácter económico.

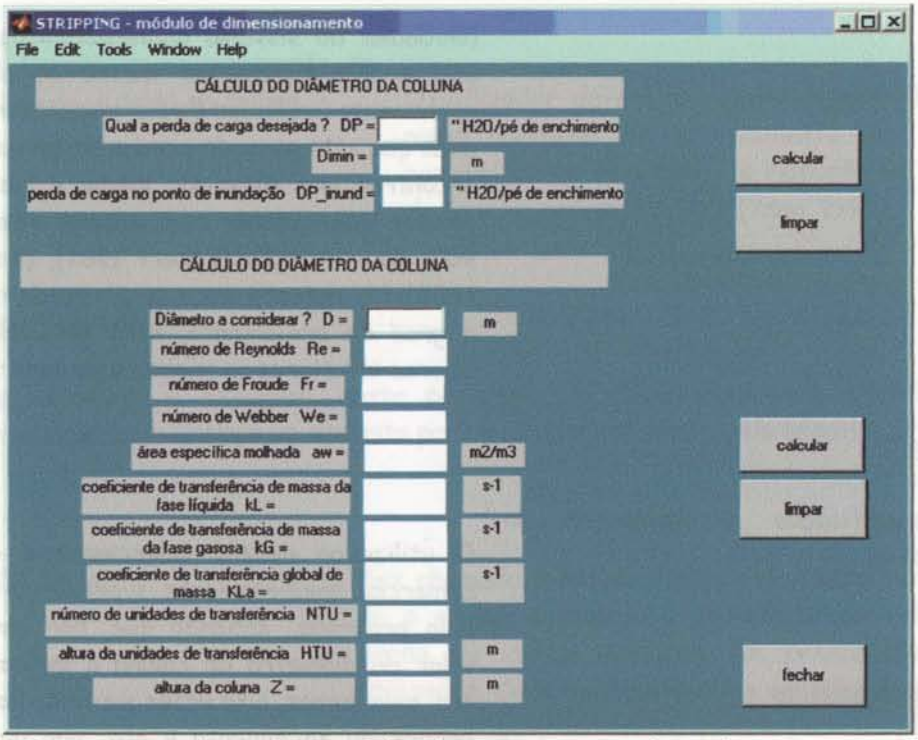


Figura 3.23 - Menu do software de dimensionamento de colunas com enchimento desordenado para arrastamento por ar

A base de dados que sustenta o dimensionamento é a mesma que é utilizada na simulação, pelo que são considerados como base de trabalho os valores das variáveis dos parâmetros definidos pelo utilizador no menu principal. O dimensionamento é efectuado após a execução dos procedimentos que deverão ser efectuados, de modo faseado, pela ordem que seguidamente se apresenta.

A introdução de dados

Compete ao utilizador definir em que regime hidráulico pretende efectuar a simulação. A introdução deste dado é obrigatória e só depois da validação do mesmo é que se torna possível prosseguir com a aplicação. Os campos a preencher são os seguintes:

Fase 1

- Especificação da perda de carga da fase gasosa máxima a admitir

  O utilizador deverá ter conhecimento prévio das vantagens em considerar um valor localizado no intervalo entre 0.25 e 0.5 polegadas de água por pé de enchimento

(unidades do sistema anglo-saxónico), isto é, 204 e 408 Pascal por metro de altura de enchimento (unidades do sistema internacional), dado que esta gama de perdas de carga permite encontrar uma dimensão média e flexível em colunas que operam com valores inferiores a 90% da inundação [Eckert 1961], [Kavanaugh, 1980]. No entanto, caso se pretenda minimizar o grau de arejamento, será possível utilizar valores inferiores ao mínimo aqui sugerido.

Fase 2

- Especificação do diâmetro da coluna

O utilizador deverá seleccionar o diâmetro comercial imediatamente superior ao indicado pelo programa, sabendo que, por um lado, o valor do diâmetro da coluna a indicar deverá ser, pelo menos, oito vezes superior ao valor do calibre do enchimento e que, por outro lado, que é prática corrente projectar a coluna para um funcionamento no ponto de carga. Esta última informação, implica a consideração de um factor de segurança de 30-50%, devendo o valor do diâmetro a adoptar ser cerca de 50 a 70% do valor máximo possível que, por sua vez, corresponde ao valor no ponto de inundação. De facto, sendo este um valor reduzido, o dimensionamento do diâmetro da coluna é efectuado com uma margem de erro conhecida à partida [Eckert 1961], [Eckert, 1975], [Coulson, 1975], [Peters, 1991], [Perry, 1991], [Treybal, 1981], [Seader, 1998], [Coker, 1991].

- Especificação da concentração da fase líquida, à entrada da coluna

O utilizador deverá ter conhecimento de que a tecnologia de arrastamento por ar é economicamente apropriada apenas para valores de concentração de influente não superiores a algumas centenas de miligramas por litro[4].

4 Lagrega defende um valor limite de concentração de COVs na água, para tratamento economicamente viável, de 200ppm [Lagrega, 1991].

- Especificação da concentração da fase líquida, à saída da coluna

  O utilizador deverá ter conhecimento de que numa operação de arrastamento por ar é possível obter uma taxa de remoção de COVs da água na ordem dos 90% [Yang, 1991].

As rotinas de cálculo

Os procedimentos a executar, neste programa de dimensionamento, deverão ser executados de modo análogo ao descrito para o módulo simulação, pela seguinte ordem:

Fase 1

- VERIFICA_4

  Faz chamada à rotina Verifica_4.m para verificar se o campo destinado à introdução do valor da perda de carga desejada foi preenchido pelo utilizador. Caso seja detectada omissão é emitida uma mensagem de alerta, que bloqueia a aplicação até que esta irregularidade seja ultrapassada. Atribui um valor à variável associada a este dado e armazena-o.

- INUNDA

  Faz chamada à rotina INUNDA.m para efectuar o cálculo do valor limite da perda de carga no ponto de inundação com base na equação de McCabe [McCabe, 1985]. Atribui um valor à variável associada a este dado e armazena-o.

- RESULTADOS_3

  Faz chamada à rotina RESULTADOS_3.m. Este subprograma escreve o valor do resultado do valor limite da perda de carga no ponto de inundação, o qual se pode visualizar neste menu.

- VERIFICA_5

  Faz chamada à rotina Verifica_5.m para verificar se o valor considerado para a perda de carga da fase gasosa ao longo da coluna com enchimento é inferior ao valor obtido para a inundação. Caso o seja, é emitida uma mensagem de alerta que bloqueia a aplicação até que esta irregularidade seja ultrapassada. Atribui um valor à variável associada a este dado e armazena-o.

- MODELO_ROBBINS

  Faz chamada à rotina MODELO_ROBBINS.m para efectuar o cálculo do diâmetro mínimo da coluna com base com base no modelo de perda de carga de Eckert, optimizado por Robbins. Atribui um valor à variável associada a este dado e armazena-o.

- RESULTADOS_4

  Faz chamada à rotina RESULTADOS_4.m. Este subprograma escreve o valor do resultado do valor do diâmetro mínimo da coluna, o qual se pode visualizar neste menu.

- LIMPA_3

  Faz chamada à rotina Limpa_3.m. Este subprograma apaga todos os dados introduzidos pelo operador no menu de dimensionamento e limpa a memória os valores dos resultados de todas as variáveis até então consideradas.

- FECHA_3

  Faz chamada à rotina Fecha_3.m. Este subprograma fecha o menu de dimensionamento e devolve o utilizador ao menu principal da aplicação.

Fase 2

- VERIFICA_6

  Faz chamada à rotina Verifica_6.m para verificar se o campo destinado à introdução do valor do diâmetro interno comercial da coluna foi preenchido pelo utilizador. Caso seja detectada omissão é emitida uma mensagem de alerta, que bloqueia a aplicação até que esta irregularidade seja ultrapassada. Atribui um valor à variável associada a este dado e armazena-o.

- VERIFICA_7

  Faz chamada à rotina Verifica_7.m para verificar se o valor do diâmetro interno comercial seleccionado pelo utilizador verifica a recomendação, actualmente aceite como válida, do valor do diâmetro da coluna ser superior a cerca de oito vezes o calibre do enchimento seleccionado [Coulson, 1975], [McCabe, 1985], [Peters, 1991], [Seader, 1998]. Caso não seja verificada a recomendação é emitida uma mensagem de alerta, que bloqueia a aplicação até que esta irregularidade

seja ultrapassada. Atribui um valor à variável associada a este dado e armazena-o.

- MODELO_ DJEBBAR _1 — Faz chamada à rotina MODELO_ DJEBBAR _1.m para efectuar o cálculo do coeficiente global de transferência de massa com base nas correlações do modelo de Onda. Atribui valores às variáveis associadas aos cálculos e armazena-os.

- MODELO_DJEBBAR_2 — Faz chamada à rotina MODELO_DJEBBAR_2.m para efectuar o cálculo da concentração objectivo do tratamento da fase líquida à saída da coluna. Por fim, considera-se que o valor da altura encontrada deverá ser afectado de um factor de segurança na ordem dos 10 a 20% [Bradley, 1992]. Atribui valores às variáveis associadas aos cálculos e armazena-os.

- RESULTADOS_5 — Faz chamada à rotina RESULTADOS_5.m. Este subprograma escreve todos os valores dos resultados das variáveis que se pretendem visualizar neste menu.

- LIMPA_4 — Faz chamada à rotina Limpa_4.m. Este subprograma apaga todos os dados introduzidos pelo operador no menu de simulação e limpa a memória os valores dos resultados de todas as variáveis até então consideradas.

- FECHA_4 — Faz chamada à rotina Fecha_4.m. Este subprograma fecha o menu simulação e devolve o utilizador ao menu principal da aplicação.

3.3.3 - As restrições aos programas

Estes programas prevêem que as simulações do arrastamento por ar numa coluna com enchimento desordenado sejam aplicadas ao tratamento de uma água contaminada por apenas um composto orgânico volátil. Pretende-se, no futuro, desenvolver uma rotina de optimização para uma simulação, o mais realista possível, com a qual se poderia determinar qual o contaminante que deveria ser escolhido, de entre vários que estivessem na mesma água, como base de um dimensionamento que proporcionasse, a todos os contaminantes, atingir níveis de concentração satisfatórios.

No módulo de dimensionamento do diâmetro e da altura da coluna, e tal como anteriormente referido, as considerações de carácter económico são reportadas, apenas, à escolha, por parte do utilizador do software, do valor de perda de carga económica, isto é, a perda de carga imediatamente inferior ao valor de inundação.

Além da componente económica não ter sido considerada neste programa de dimensionamento, também não foi considerado o dimensionamento do restante equipamento envolvente, pelo que será de admitir que outros desenvolvimentos deste programa venham a ser considerados, concretamente na consideração de um programa com possibilidade de dimensionamento também relativamente ao prato de suporte e de retenção do enchimento, aos distribuidores de líquido e pratos de redistribuição, aos distribuidores de gás, aos orifícios de entrada e saída de gás e líquido e, finalmente à potência necessária para esta operação.

3.3.4 - A validação do código do software

Como situação de referência para teste e validação do código dos programas apresentados, considerou-se o projecto levado a cabo em Outubro de 1983, na cidade de Wausau, pela USEPA e a Universidade tecnológica de Michigan, no qual se pretendia optimizar o dimensionamento e as necessidades energéticas de uma coluna de arrastamento por ar destinada à remoção de tricloroetileno (TCE), tetracloroeteno (PCE), cis-1,2-dicloroeteno (DCE), tolueno, etilbenzeno e alguns isómeros de xileno dissolvidos numa água subterrânea, cujos resultados se encontram detalhadamente apresentados [Hand, 1986].

Nesse estudo, os COVs foram analisados pelo Laboratório de Monotorização de Serviços Ambientais (EMSL), através do método de cromatografia gasosa 450.1 e 415.2 da USEPA. As constantes de Henry, para cada composto, foram determinadas através de uma regressão linear obtida com base em análises laboratoriais da concentração de contaminante na fase líquida e da fase gasosa. Os valores apresentados pelo autor referem-se aos valores médios encontrados nos primeiros quatro meses de operação, isto é, de Agosto a Novembro de 1984, durante os quais foram retiradas 65 amostras. No dimensionamento da coluna para funcionamento à escala industrial foi escolhido o TCE como contaminante central do tratamento, dado ser este COV aquele que apresenta um maior nível de concentração acima do limite permitido, 72.0 microgramas por litro, e uma baixa constante de Henry. Foram, ainda, considerados pelo autor os seguintes parâmetros:

Tabela 3.3 Listagem dos principais parâmetros utilizados no dimensionamento da coluna de arrastamento por ar para funcionamento à escala industrial

Parâmetro	Valor (sistema anglo-saxónico)	Valor (sistema internacional)
Relação volumétrica entre fases	30	30
Perda de carga na coluna	0.06 $\left[in.H_2O.ft^{-1}\right]$	52 $\left[N.m^{-2}.m^{-1}\right]$
Percentagem de remoção (baseada no TCE)	95%	95%
Constante de Henry	0.116	0.116
Enchimento: selas de plástico		
Calibre	3 $[in]$	0.0762 $[m]$
Factor do enchimento	16	16
Área superficial total, específica do enchimento seco	27.1 $\left[ft^2.ft^{-3}\right]$	89 $\left[m^2.m^{-3}\right]$
Tensão superficial do plástico	0.024 $\left[lb.ft^{-1}\right]$	0.033 $\left[N.m^{-1}\right]$
Caudal de água	1500 $[gpm]$	0.09464 $\left[m^3.s^{-1}\right]$
Caudal de ar	600 $[cfm]$	2.84 $\left[m^3.s^{-1}\right]$
Fluxo de água	29.8 $\left[gpm.ft^{-2}\right]$	20.1 $\left[kg.m^{-2}.s^{-1}\right]$
Fluxo de ar	119 $\left[cfm.ft^{-2}\right]$	0.755 $\left[kg.m^{-2}.s^{-1}\right]$
Temperatura	50 $[^{\circ}F]$	10 $[^{\circ}C]$
Diâmetro da coluna	8 $[ft]$	2.44 $[m]$
Altura da coluna	24.5 $[ft]$	7.47 $[m]$

Os resultados da operação, nos quatro primeiros meses de trabalho, demonstraram que excelentes resultados para os seis compostos poderiam ser obtidos, tendo a concentração de TCE no final do tratamento o valor de 1.4 microgramas por litro, o que corresponde a uma remoção de 98% [Hand, 1986].

Uma das situações tipo testadas e referenciadas por Hand indica que para um caudal de água de 0.0946 metros cúbicos por segundo, uma relação entre fase de 41 unidades e uma concentração no afluente à coluna de 67 microgramas por litro, a percentagem de remoção prevista com base no modelo de Onda corresponde a 95.9% mas, na realidade foi conseguida uma remoção superior no valor de 97.3%. Os resultados obtidos na simulação com o software STRIPPING da mesma situação tipo testada por Hand são, agora, apresentados.

Tabela 3.4 Percentagens de remoção de TCE utilizadas na validação do código do software STRIPPING [nome do ficheiro: situacaoTIPO_Hand.m]

% remoção "in situ"	modelo de Onda testado por Hand	modelo de Onda testado por STRIPPING	modelo de Djebbar testado por STRIPPING
97.3	95.9	96.9	91.6

Os resultados obtidos por simulação são bastante optimistas, uma vez que se consegue uma concentração de TCE à saída da coluna de 2.3 e de 6.1 microgramas por litro com os modelos de Onda e Djebbar, respectivamente. De facto, poder-se-á afirmar que o software de simulação oferece fiabilidade podendo a ligeira discrepância encontrada entre os dois resultados obtidos com os modelos de Onda e Onda/Djebbar ser facilmente justificada pelo grau de aproximação que inevitavelmente acarretam os valores das propriedades das fases líquida e gasosa uma vez que são sempre valores estimados e francamente dependentes das fontes de informação utilizadas.

3.4 - Conclusões

Foi efectuada uma exploração dos modelos hidrodinâmicos de Eckert, Robbins e Billet, e dos os modelos de transferência de massa de Onda, Billet e Djebbar com vista a testar a fiabilidade por cada um apresentada aquando da comparação dos resultados obtidos por simulação numérica com valores de proveniência laboratorial e cujos resultados se encontram publicados [Billet, 1994]. Em todos os modelos estudados foram identificados os factores que influenciam o regime hidráulico e a transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa. Estes são, fundamentalmente, as velocidades das fases e as propriedades físicas do enchimento, tais como, a porosidade e a área superficial por unidade de volume e confirmam as simulações efectuadas por Castro [Castro, 1997]. Não foi considerada necessária uma exploração da influência da variação de outros parâmetros, tais como temperatura e dimensões da coluna, na medida esta investigação já tinha sido efectuada por Castro [Castro, 1997]. Todos os resultados obtidos eram os esperados e estão de acordo com os fundamentos teóricos da tecnologia de arrastamento por ar, descritos com detalhe no capítulo 2.

O software STRIPPING, desenvolvido para a versão 5.3 do *MatLab* com base nas capacidades de previsão fornecidas pelos modelos matemáticos estudados, possibilita a simulação destes sistemas de arejamento e a quantificação de parâmetros importantes, com especial destaque para a perda de carga e os coeficientes de transferência de massa. Dado que no modelo matemático intervêm parâmetros que dependem da geometria dos canais formados pela disposição do enchimento interrelacionados, como é o caso do calibre e textura do enchimento do leito, as velocidades das fases e as suas propriedades físicas nas condições operatórias em presença, etc., é forçoso considerar que uma exacta descrição teórica do modelo de fluxos é praticamente impossível pelo que, consequentemente, terão de ser feitas simplificações as quais terão de ser validadas através de um modelo físico que descreva a eficiência hidráulica e a transferência de massa para uma determinada coluna de separação e deste modo permitir que o reprodução numérica deste processo de engenharia possa ser previsível.

Neste capítulo foram apresentadas ilustrações da interface gráfica dos principais menus e, a título de demonstração e verificação do seu bom funcionamento, um exemplo completo de utilização baseado num ensaio à escala industrial cujos resultados se encontram publicados em Hand [Hand, 1986].

O software desenvolvido corresponde às expectativas criadas, uma vez que, para além de relativamente eficiente e versátil, possibilita a obtenção de resultados numéricos válidos, dentro dos intervalos de segurança admitidos pelos autores dos modelos testados.

3.5 - Bibliografia e referências bibliográficas

[Billet, 1994] Billet, R. (1994). *Packed towers in processing and environmental technology.* John Wiley & Sons, Inc.

[Bradley, 1992] Bradley, A. O. (Fevereiro, 1992). *Remove VOCs from wastewater by air stripping.* Chemical Engineering Progress, p.89-93.

[Castro, 1997] Castro, A.C.M. (1997). *Projecto, modelagem e simulação de colunas de arrastamento por ar para tratamento de água subterrânea contaminada por compostos orgânicos voláteis.* Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Portugal.

[Coulson, 1975] Coulson, J.M.; Richardson, J.F. (1975). *Tecnologia química - vol. I - fluxo de fluidos, transferência de calor e massa.* Fundação Calouste Gulbenkian - 3ª edição.

[Coulson, 1975] Coulson, J.M.; Richardson, J.F. (1975). *Tecnologia química - vol. II - operações unitárias.* Fundação Calouste Gulbenkian - 2ª edição.

[Diab, 1982] Diab, S. Maddox, R. N. (Dezembro, 1982). *Absorption.* Chemical Engineering, p.38-56.

[Djebbar, 1995] Djebbar, Y.; Narbaitz, R. (Agosto, 1995). *Mass transfer correlations for air stripping packed towers.* Environmental Progress, vol 14, n°3, p. 137-145.

[Djebbar, 1998] Djebbar, Y. (1998). *Improved Onda correlations for mass transfer in packed towers.* Water Science Technology, vol.38, n°6, p. 295-302.

[Eckenfelder, 1989] Eckenfelder, J. (1989). *Industrial water pollution control.* McGraw-Hill, International Edition.

[Eckert, 1961] Eckert, John S. (Setembro, 1961). *Design techniques for*

sizing packed towers. Chemical Engineering Progress, vol.57, nº9, p.54-58.

[Eckert, 1970] Eckert, John S. (Março, 1970). *Selecting the proper distillation column packing*. Chemical Engineering Progress, vol.66, nº3, p.39-44.

[Eckert, 1975] Eckert, John S. (Abril, 1975). *How tower packing behave*. Chemical Engineering, p.70-76.

[Fadel, 1984] Fadel, T. M. (Janeiro, 1984). *Selecting packed column auxiliaries*. Chemical Engineering p.71-76.

[Hand, 1986] Hand, D. (Setembro, 1986). *Design and evaluation of an air stripping tower for removing vocs from groundwater*. Journal AWWA, p.87-97.

[Kavanaugh, 1980] Kavanaugh, M.C.; Trussell, R.R. (1974). *Design of aeration towers to strip volatile contaminants from drinking water*. Journal AWWA, p.684-692.

[LaGrega, 1994] LaGrega, M.D. (1994). *Hazardous waste management*. McGraw-Hill, International Edition, Civil Engineering Series.

[MATLAB, 1997] *The Math Works Inc. (1997). The Student Edition of MatLab®, version 5.0 - Users Guide. Prentice Hall*

[MATLAB, 1998] *The Math Works Inc. (1998). MatLab®. version 5.0 - Using MatLab*

[MATLAB, 1998] *The Math Works Inc. (1998). MatLab®. version 5.0 - Building GUIs with MatLab*

[MATLAB, 1999] *Enander, E.; Sjoberg, A. (1999). The MatLab®5 handbook. Prentice Hall.*

[McCabe, 1985] McCabe, W. L. (1985). *Unit operations of chemical engineering*. McGraw-Hill, International Edition, 5ª edition.

[Narbaitz, 1996] Narbaitz, R.; Djebbar, Y. (1996). *Nonparametric modelling of mass transfer coefficients for air stripping packed towers*. Canadian Journal of Civil Engineering, nº23, p. 549-559.

[Nguyen, 1978] Nguyen, H. X. (Novembro, 1978). *Computer program expedites packed-tower design*. Chemical Engineering, p.181-184.

[Nguyen, 1979] Nguyen, H. X. (Fevereiro, 1979). *Easy way to size packed towers*. Hydrocarbon Processing.

[Nguyen, 1979] Nguyen, H. X. (Março, 1979). *Quicker answers for packed beds*. Hydrocarbon Processing, p.115-117.

[Onda, 1968] Onda, K. (1968). *Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns*. Journal of Chemical Engineering of Japan, vol.1, nº1, p.56-62.

[Raznjevic, 1976] Raznjevic, K. (1976). *Handbook of thermodynamic tables and charts*. Hemisphere Publishing Corporation, McGraw-

Hill.

[Robbins, 1991] Robbins, L. A. (Maio, 1991). *Improve pressure-drop prediction with a new correlation.* Chemical Engineering Progress, p.87-91.

[Schnoor, 1996] Schnoor, J. (1996) *Environmental modelling - fate and transport of pollutants in water, air and soil.* John Wiley & Sons.

[Seader, 1998] Seader, J.D.; Henley, E. J. (1998). *Separation process principles.* John Wiley & Sons, Inc.

[Perry, 1984] Perry, R.; Green, D. (1984). *Perry's chemical engineers handbook.* McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series, 6ª edition.

[Stichlmair, 1998] Stichlmair, J.G.; Fair, J.R. (1998). *Distillation.* McGraw-Hill, Wiley-VCH.

[Treybal, 1980] Treybal, R.E. (1980). *Mass transfer operations.* McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series, 3ª edition.

[WWW, ASAPTM] *ASAPTM. version 1.0 - Aeration System Analysis Program. Software desenvolvido por CenCITT - MichiganTech - Universidade do Michigan.* http://www.cpas.mtu.edu/etdot/, último acesso em 20 de Maio 2002

[WWW, STEPPTM] *StEPPTM. Version 1.0 - Software to Estimate Physical Properties. Software desenvolvido por CenCITT - MichiganTech - Universidade do Michigan.* http://www.cpas.mtu.edu/etdot/, último acesso em 20 de Maio 2002

Capítulo 4

Desenvolvimento de um modelo matemático representativo da dinâmica espaço-temporal do arrastamento por ar numa coluna com enchimento desordenado

Sumário:

Neste capítulo, apresentam-se os princípios gerais que se devem considerar na modelação da dinâmica espaço-temporal do processo de arrastamento por ar numa coluna com enchimento desordenado e, com maior detalhe, o modelo matemático original concebido por Castro e Fiúza [Castro, 1997] que descreve a dinâmica desta operação unitária sob uma fundamentação teórica com carácter sistémico. Este modelo fenomenológico de parâmetros distribuídos, constituído por um sistema de equações de continuidade (balanço mássico) em termos de derivadas parciais, apresenta um desenvolvimento não linear quando representativo do processo com débitos e concentrações não constantes, e linear quando referente ao processo com débitos constantes e concentrações não constantes. É também feita referência às considerações a efectuar na definição das condições fronteira do sistema modelado. Por fim, e com base na caracterização do sistema associado a este processo, é efectuada a classificação do modelo, a identificação do número de graus de liberdade intervenientes nas diferentes versões de modelação e a apresentação das restrições que lhe foram imputadas.

Índice:

4.1 - Introdução

4.2 - A construção do modelo matemático da dinâmica do arrastamento por ar
- 4.2.1 - A definição da região do espaço-tempo em que o sistema de EDPs deve ser satisfeito
- 4.2.2- A definição do sistema de EDPs
- 4.2.3- A definição das condições iniciais do sistema modelado
- 4.2.4- A definição das condições de fronteira do sistema modelado

4.3 - A classificação do modelo concebido
- 4.3.1 - A classificação do modelo quanto à forma de obtenção e de utilização
- 4.3.2 - A classificação do modelo quanto ao modo de representação (exposição)
- 4.3.3 - A classificação das equações do sistema que definem o modelo quanto à sua geometria
- 4.3.4 - A classificação do modelo quanto ao número de graus de liberdade

4.4 - Restrições ao modelo

4.5 - Conclusões

4.6 - Bibliografia e referências bibliográficas

4.1 - Introdução

O crescente interesse na utilização de colunas com enchimento, como um processo eficiente e económico de tratamento de água subterrânea contaminada com COVs, é, hoje em dia, uma realidade. Nessa perspectiva, tornou-se de sobremodo importante tentar prever e compreender o comportamento desta tecnologia de tratamento como um todo, isto é, como funciona, quais as suas principais características, qual o seu verdadeiro potencial, quais os seus limites de funcionamento e que outro tipo de aplicações poderão ser desenvolvidas a partir desse conhecimento. Esta informação é obtida a partir de uma operação de modelação do processo a qual engloba não só a caracterização do processo em estudo, mas também a definição do sistema e do modelo matemático que lhe está associado, assim como a modelação numérica propriamente dita e a correspondente simulação.

O processo de arrastamento por ar é, em si mesmo, constituído por um conjunto de atributos os quais se denominam de propriedades, quando assumem valores constantes, ou de actividades associadas ao seu comportamento, quando contraem valores variáveis no espaço e/ou no tempo.

A descrição matemática formal das relações entre as diferentes actividades que ocorrem neste processo de engenharia e as suas propriedades, formando um todo não alheado de complexidade intrínseca à sua organização física concreta e de delimitação espacial e temporal, é apresentada através de um conjunto de equações.

No entanto, a descrição dessas diversas actividades, de forma exacta e com incorporação de todas as suas características macroscópicas e microscópicas inerentes, não é praticável sendo pois imperativo considerar uma premissa epistemológica básica, denominada de assumpção de complexidade, que se traduz numa selecção, explícita ou implícita, das propriedades e actividades a representar neste processo particular.

A consideração desta premissa implica, por um lado, uma aproximação ao processo real, limitando o seu conhecimento global e influenciando forçosamente o seu comportamento teórico e operacional e, por outro lado, a criação de hierarquias de processos dentro de um mesmo processo, pelo que tudo aquilo que não é explicitamente incorporado na descrição do processo, dito processo principal, mas que por concepção condiciona ou determina o seu comportamento, passa a constituir um processo secundário denominado de ambiente do processo. Neste contexto, as actividades e propriedades do ambiente relevantes para o comportamento do processo são denominadas por, respectivamente, entradas[1] e condições do processo, enquanto que as actividades do processo que

[1] Também designadas por estímulos, alimentações ou inputs.

afectam o seu ambiente, e que podem ser observadas do seu exterior, se denominam de saídas[2] do processo.

A consideração de que as partes de um processo possuem características que não são intrínsecas, que só é possível estudá-las e, consequentemente, compreender o modo como se relacionam e interagem num contexto mais amplo, ou seja, entender as suas partes a partir da organização do seu todo, traduz a base fundamental do pensamento sistémico[3]. Assim, o pensamento sistémico, enquanto modelo mental para compreensão do modo como as características de cada uma das partes influenciam as restantes que constituem um sistema (isto é, a existência de uma qualquer função implica a sua integração em algo mais vasto caso contrário, verifica-se uma desintegração e não poderá haver estudo da função porque falta o contexto), obriga ao estudo das inter-relações sistemáticas entre as diferentes partes do processo adequadamente organizadas numa estrutura trivialmente designada por sistema.

O conjunto de equações, que definem um determinado processo e o respectivo ambiente, constituem um sistema que suporta a estrutura interpretativa do processo, designada por modelo. Neste contexto, um modelo pode ser considerado como uma representação conceptual, dotada de coerência interna e fechada sobre si, de natureza heurística maleável uma vez que traduz o processo real não só de forma aproximada, como uma abstracção matemática figurativa, mas também de forma completa, num domínio arbitrariamente delimitado no espaço e no tempo.

Ao estabelecer que um modelo expressa uma forma representativa do sistema, das suas fronteiras espaciais, das relações entre o sistema e o ambiente envolvente, da delimitação do tempo a partir do qual o sistema será estudado e ainda das condições

---

2 Também designadas por respostas, produtos ou (outputs).

3 O pensamento sistémico, como tentativa de abordagem para compreensão de fenómenos, surgiu como contraposição ao método de pensamento analítico apresentado no séc. XVII pelo matemático e filósofo Descartes (1596-1650), e que consistia em desmembrar as dificuldades em tantas parcelas quantas as possíveis e, em seguida, hierarquizar o conhecimento científico ao estudar e tentar compreender uma a uma, começando pelas componentes aparentemente mais simples e mais fáceis de compreender para as mais complexas, conduzindo, desta forma, os pensamentos de forma ordenada, estruturada e gradual, ou seja, partindo das partes em direcção - ou como tentativa de chegar - ao todo.

Já no séc. XX, e sobretudo no campo da biologia, começa a ser desenvolvida uma perspectiva holística (o todo tem características que escapam às partes) do estudo dos fenómenos, perspectivando que o estudo dos seres vivos só teria sentido enquanto totalidades integradas. A organização dos seres vivos serviu como suporte à elaboração daquela que é mundialmente aceite como sendo a primeira formalização teórica daquilo que viria a ficar conhecido como o "pensamento sistémico". Esse mérito pertence ao biólogo alemão Ludwing von Bertallanfy (1901-1972), autor da "Teoria Geral dos Sistemas", com a qual tentou dar inicio à criação de uma ciência universal da organização, pese embora se reconheça que o médico e filósofo russo Alexander Bogdanov (1873-1928) tenha, de certa forma, antecipado em muitos aspectos o trabalho de Bertallanfy com o desenvolvimento de uma teoria sistémica de características e alcance semelhantes, à qual deu o nome de Tectologia, e com a qual procurou estabelecer uma "Ciência Universal da Organização" que permitia estudar e explicar os sistemas de relações humanas.

iniciais do sistema, pressupõe-se que o sistema em si e o ambiente envolvente sejam, também, encarados como modelos, ainda que simplificados.

Pelo exposto, e tendo por base uma abordagem sistémica, o projecto de modelação de um processo de engenharia, tal como o arrastamento por ar em colunas com enchimento desordenado, pode então ser organizado de acordo com o seguinte diagrama:

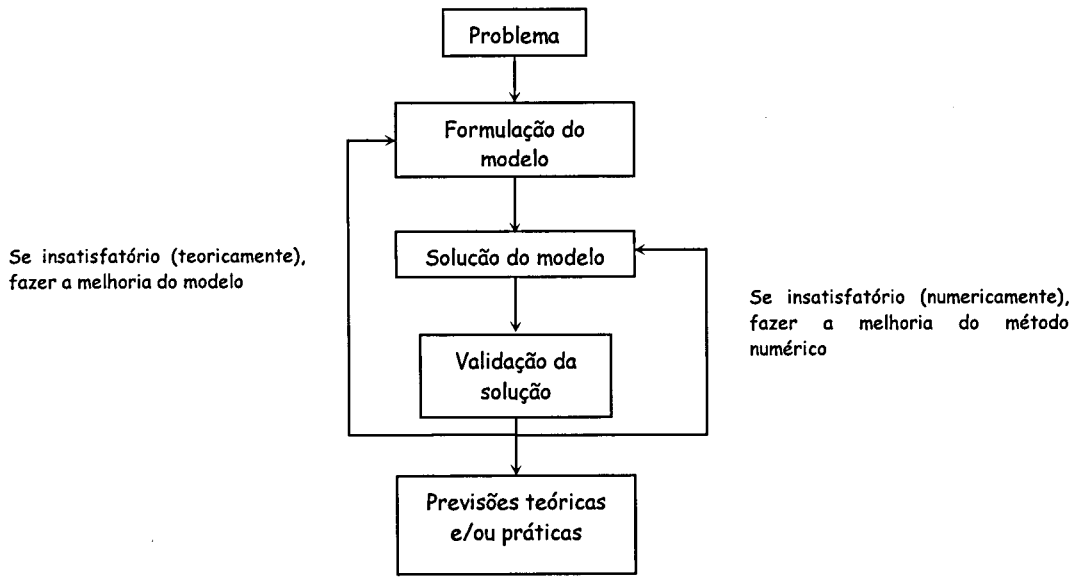


Figura 4.1 - Diagrama das etapas consideradas no projecto de modelação [Golub e Ortega, 1992]

De acordo com esta representação, o desenvolvimento de um modelo conceptual, de cariz matemático-numérico, representa uma indispensável ferramenta de análise e projecto de processos uma vez que permite estruturar e organizar um método de compreensão do processo e suas principais características, utilizar o modelo na simulação da dinâmica do comportamento interno do processo possibilitando o estudo do comportamento da construção teórica intelectual face à realidade externa, projectar a estratégia de controlo do processo assim como a sua lei de controlo, seleccionar os ajustes dos controladores necessários e, ainda, optimizar as condições operatórias do processo.

Neste contexto, uma modelação criativa e engenhosa deverá satisfazer a duas premissas fundamentais: por um lado, o modelo concebido deve suficientemente simples, de forma a possuir apenas o número de equações e de parâmetros necessários para que possa ser resolvido com um nível esforço aceitável, por outro lado, pese embora todas e quaisquer simplificações que seja necessário introduzir, este deverá ser "rico" o bastante para que fenómenos de interesse possam ser simulados com o modelo final e com um razoável grau de aproximação à realidade.

Neste capítulo apenas se abordará os aspectos dedicados à formulação do modelo matemático representativo do arrastamento por ar de COVs dissolvidos na água a partir da construção de um sistema de equações diferenciais capaz de traduzir, com elevado grau de realidade, o comportamento da coluna com enchimento neste processo de remoção, e de permitir a sua simulação numérica de uma forma sistemática e generalista.

Posteriormente, nos capítulos seguintes, será apresentado e testado qual o método numérico para resolver o sistema de equações diferenciais resultantes do modelo, com vista a encontrar a solução do modelo matemático considerado, o qual será validado, isto é, a solução do modelo assim como as suas propriedades conhecidas serão testadas e interpretadas em termos físicos, através de simulações/testes computacionais e, finalmente, numa fase exploratória, serão efectuadas previsões teóricas e/ou práticas. Paralelamente, será desenvolvido trabalho experimental, destinado a validar os modelos, físico-matemáticos e numérico, desenvolvidos.

4.2 - *A construção do modelo matemático da dinâmica do arrastamento por ar*

Considere-se uma função f contínua relativamente à variável independente tempo t que assume valores contínuos. Esta função diz-se causal se for nula em todo o seu domínio excepto a partir de um instante de tempo arbitrário t_0, que corresponde normalmente a um instante privilegiado a partir do qual é interessante estudar a evolução temporal de um fenómeno ou de um processo[4], isto é:

$$f(t)=\begin{cases}0 & , \quad se\ t < t_0 \\ f(t), & se\ t \geq t_0\end{cases} \qquad (4\text{-}1)$$

Se o tempo apenas for definido em instantes discretos t_k, sendo k um inteiro, o sistema (representação conceptual em forma matemática da fenomenologia) diz-se discreto. Assim, uma função f de argumento discreto k, diz-se uma função discreta no tempo, dita também sequência temporal, simplesmente sequência, ou sucessão. Note-se que a função f pode ser contínua numa perspectiva estritamente matemática. É o seu argumento que é discreto; Uma tal função pode ser escrita nas seguintes formas alternativas:

[4] Normalmente adopta-se o instante t_0 de aplicação de uma perturbação para zero da escala, i.e., t_0=0.

$$f(k) = f(t_k) = f(kT) \tag{4-2}$$

Por analogia, um sistema discreto diz-se causal, ou não-antecipatório, se apenas é submetido a perturbações definidas por funções causais, isto é, se apenas responde (ou produz uma saída) a entradas definidas a partir de um instante arbitrário $t = t_0$, sendo a maior parte das vezes $t_0 = 0$.

Esta descrição interna do estado de um sistema dinâmico, sob o ponto de vista de caracterização do conjunto de quantidades físicas que o constituem, assenta no pressuposto básico de definição abstracta da dinâmica newtoniana na qual, na ausência de excitações externas, a evolução futura do sistema é totalmente determinada pelo seu estado presente.

Dado que, numa formulação matemática, as derivadas descrevem fenómenos físicos, tais como velocidade, fluxo ou corrente, a utilização de equações diferenciais com derivadas ordinárias (EDOs), caso a função considerada possua apenas uma variável independente, ou com derivadas parciais (EDPs), caso a função considerada possua mais do que uma variável independente, possibilita, geralmente, a representação teórica da função que constitui um modelo matemático de um determinado processo físico de engenharia. Assim, o modelo que traduz um processo dinâmico é representado por um sistema cuja forma geral, compacta, das equações que o constituem pode ser apresentada da seguinte forma[5]:

$$\dot{\underline{x}} = \frac{d\underline{x}}{dt} = f(\underline{x}, \underline{u}, t) \tag{4-3}$$

O estado do sistema pode, então, ser descrito, em todo o seu domínio de aplicação, através desta representação matricial onde $\underline{x} = [x_1, x_2, \cdots, x_n]^T$, $\underline{u} = [u_1, u_2, \cdots, u_m]^T$ e $f(\underline{x}, \underline{u}, t)$ representam, respectivamente, o vector das variáveis de estado do processo de ordem k no estado inicial (ditas condições iniciais ou entradas no instante t_0) juntamente com as variáveis do estado evolutivo do sistema nas suas fronteiras físicas (ditas condições de fronteira), o vector das variáveis de entrada das perturbações aplicadas ao sistema a partir desse instante e um vector k-dimensional de funções com $(k+1+1)$ argumentos. Estas variáveis de estado, variáveis dependentes temporalmente, podem-se organizar num conjunto de EDOs (ditas equações de estado) cuja resolução traduzirá a evolução futura do sistema. Obviamente que, se as variáveis de estado do sistema considerado forem dependentes temporal e espacialmente, organizar-se-ão num conjunto de EDPs.

---

5 O ponto por cima da variável corresponde à notação de Newton para derivada relativamente ao tempo.

Face ao exposto, um modelo dir-se-á discreto[6] se na sua formulação, as entradas, o estado e as saídas forem funções discretas, isto é, funções definidas em instantes de tempo discretos t_k, sendo k um inteiro e dir-se-á contínuo[7] se na sua formulação, as entradas, o estado e as saídas forem funções contínuas na variável real t. Por sua vez, um modelo diz-se temporalmente invariante se no sistema que o constitui o tempo t não intervém de forma explícita em qualquer das funções f_i do vector $\underline{f}$ e temporalmente variante, no caso contrário. Sob o ponto de vista físico a resposta de um sistema temporalmente invariante a uma determinada perturbação é independente do instante em que esta é aplicada, enquanto que num sistema temporalmente variante tal não acontece.

Neste contexto, o modelo teórico fenomenológico, representativo da dinâmica da operação unitária do arrastamento por ar de COVs dissolvidos na água numa coluna com enchimento desordenado será um modelo contínuo e possuirá, forçosamente, uma formulação em termos de EDPs uma vez que a concepção proposta pressupõe a utilização de variáveis descritoras relevantes variantes no espaço e no tempo.

Assim, a construção do modelo que traduz este processo físico em análise em condições não-estacionárias tem de ser efectuada com base na aplicação dos princípios físicos de conservação da massa (ou matéria) a um elemento de volume com espessura infinitesimal dz localizado numa qualquer posição no interior da coluna à distância z da entrada, relativamente aos seguintes constituintes: concentração de contaminante na fase líquida e concentração de contaminante na fase gasosa.

A formulação de um modelo dinâmico assenta em três componentes principais:

i. A definição da região do espaço-tempo em que o sistema de EDPs deve ser satisfeito;
ii. A definição do sistema de EDPs, com indicação das variáveis de entrada como funções do espaço e do tempo, e a atribuição de valores numéricos aos parâmetros considerados constantes;
iii. A especificação das condições de operação, iniciais e de fronteira, que devem ser satisfeitas.

---

6 Na formulação de um modelo discreto é, geralmente, efectuada com base num sistema de equações às diferenças.

7 Na formulação de um modelo contínuo é, geralmente, efectuada com base num sistema contínuo, de equações diferenciais ordinárias ou parciais, conforme a sua descrição básica seja efectuada a partir de funções contínuas mono ou multi-variável.

Face ao exposto, a sua apresentação será efectuada de acordo com a lógica sequencial que caracteriza este fenómeno de transferência.

4.2.1 - A definição da região do espaço-tempo em que o sistema de EDPs deve ser satisfeito

A caracterização de um sistema compreende, desde logo, uma delimitação espacial, isto é, a definição de uma fronteira e, eventualmente, uma delimitação temporal. Na construção deste modelo matemático considera-se que a variação espacial está limitada a apenas uma só dimensão - a altura da coluna, correspondendo a base da coluna à origem desta coordenada espacial. A variação no tempo é considerada ilimitada.

4.2.2 - A definição do sistema de EDPs

Sejam as variáveis de entrada da coluna com enchimento desordenado onde se realiza o processo de transferência para o ar de um COV parcialmente solúvel na água o conjunto formado pelos débitos volumétricos que flúem em contra-corrente relativos às fases líquida e gasosa, Q_L e Q_G, respectivamente, e pelas correspondentes concentrações mássicas de COV, x e y, respectivamente, tal como apresentado esquematicamente na figura seguinte:

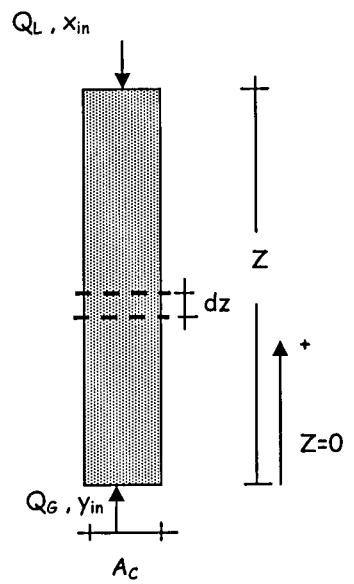


Figura 4.2 - Elementos fundamentais a considerar na construção do modelo dinâmico de arrastamento por ar numa coluna com enchimento desordenado

Nesta representação, os débitos que entram e que saem, no topo e na base da coluna, podem ser convectivos (devidos a caudais) ou moleculares (devidos à difusão), pelo que se exprimirão dimensionalmente em distância percorrida por unidade de tempo, isto é, $\left[L.T^{-1}\right]$. Por conseguinte, as concentrações mássicas do componente na água e no ar serão exprimidas dimensionalmente em massa do componente por unidade de volume, isto é, $\left[M.L^{-3}\right]$.

Admitam-se, ainda, os seguintes pressupostos:

i. Os fluxos, líquido e gasoso, são fluxos pistão, isto é, são fluxos sem dispersão radial quer para a fase líquida quer para a fase gasosa;
ii. O ar que entra pela base da coluna não possui qualquer concentração de contaminante;
iii. O sistema operará com temperatura do meio interior constante (não varia durante o período de laboração a que as simulações se reportarão) e uniforme (não varia, na direcção z, em qualquer ponto da secção transversal), pelo que o valor da constante de Henry adimensional, H'_{cov}, se admite inalterável;
iv. Os parâmetros densidade ρ, viscosidade μ mantêm-se constantes nos dois fluidos, isto é, o sistema labora sob condições de temperatura e pressão constantes;
v. A coluna opera a volume constante (secção transversal e altura de enchimento), sendo portanto invariantes no espaço os débitos mássicos de entrada e de saída para cada uma das fases assim como o coeficiente de transferência de massa;
vi. A transferência de massa é efectuada apenas por difusão na interface, sendo o termo relativo à acumulação desprezável.

Considere-se, na coluna, um elemento de volume infinitesimal com altura dz e secção transversal vazia A_C. Nestas condições, o volume infinitesimal será, então, dado por:

$$A_C dz \tag{4-4}$$

Representando ε a porosidade do enchimento, o volume de vazios no interior da coluna será dado por:

$$A_C \varepsilon dz \tag{4-5}$$

Com base na equação anterior, poder-se-á considerar que o volume ocupado pelo gás é dado por:

$$A_C \varepsilon \, dz \frac{Q_G}{Q_G + Q_L} \tag{4-6}$$

Ao assumir que γ representa a relação volumétrica de débitos (ou relação de fases), isto é:

$$\gamma = \frac{Q_G}{Q_L} \tag{4-7}$$

várias simplificações são imediatas. Assim, sendo a fracção do volume disponível ocupado pela fase gasosa dada por:

$$\frac{Q_G}{Q_G + Q_L} = \frac{1}{1 + \frac{Q_L}{Q_G}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\gamma}} = \frac{\gamma}{1+\gamma} \tag{4-8}$$

então, o volume ocupado pelo gás no interior da coluna, assume um valor constante dado por:

$$A_C \varepsilon \, dz \frac{\gamma}{1+\gamma} \tag{4-9}$$

Do mesmo modo, o volume ocupado pela fase líquida no interior da coluna também se mantém constante e será dado por:

$$A_C \varepsilon \, dz \frac{Q_L}{Q_G + Q_L} \tag{4-10}$$

Sendo a percentagem ocupada pela fase líquida dada por:

$$\frac{Q_L}{Q_G + Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_G}{Q_L} + 1} = \frac{1}{\gamma + 1} \tag{4-11}$$

então o volume ocupado pela fase líquida será dado por:

$$A_C \varepsilon \, dz \frac{1}{1+\gamma} \tag{4-12}$$

Leis fundamentais - equação de continuidade total (balanço mássico) / equação de continuidade dos componentes (balanço dos componentes)

Em regime não-estacionário, transiente ou dinâmico, a aplicação das equações de continuidade, ou de princípio da conservação da matéria (massa) necessárias à construção de um modelo impõem que se tenha em conta a evolução das seguintes quantidades para um determinado componente no interior do sistema[8]:

$$\sum \text{entradas} = \sum \text{saídas} \pm \text{variação do retido} \qquad (4\text{-}13)$$

Esta equação vai revestir, neste caso concreto, a seguinte forma:

> *A velocidade de alteração da massa de um componente no interior de um sistema (variação do retido ou acumulado) é igual ao débito mássico do componente que entra no sistema menos o débito mássico do componente que sai do sistema (termo relativo ao transporte) mais (ou menos) a velocidade de formação (ou destruição) desse componente a partir de reacções ou alterações (termo reactivo).*

Neste caso em concreto, uma vez que se considera que a água contem um único COV, apenas se pode escrever uma equação total de continuidade para o sistema[9].

O termo Cumulativo

A variação da massa do contaminante retido na fase líquida, no volume infinitesimal que constitui o sistema, é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[A_C \varepsilon \frac{1}{1+\gamma} dz\, x \right] \qquad (4\text{-}14)$$

---

8 Em linguagem corrente pode considerar-se que, enquanto a equação de projecto de sistemas estacionários afirma que "o que entra, sai", a versão dinâmica postula que "o que entre, eventualmente sai".

9 As equações de continuidade, total e dos componentes, não são independentes, pelo que se existissem n componentes no sistema só poderão existir n equações de continuidade independentes, uma para cada componente do sistema. De uma forma geral, dever-se-á utilizar o balanço mássico total e $(n-1)$ balanços para os componentes. Por exemplo, num sistema binário (com dois componentes), será apenas necessário o balanço global e o balanço para um dos componentes.

onde, como se referiu, x representa a concentração do contaminante na fase líquida e o termo $A_C \varepsilon \frac{1}{1+\gamma} dz\, x$ representa a concentração do contaminante na fase líquida e no volume ocupado pela água.

A variação da massa do contaminante retido na fase gasosa, no volume infinitesimal que constitui o sistema, é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[A_C \varepsilon \frac{\gamma}{1+\gamma} dz\, y \right] \tag{4-15}$$

onde, como se referiu y representa a concentração do contaminante na fase gasosa e, de modo análogo, o termo $A_C \varepsilon \frac{\gamma}{1+\gamma} dz\, y$ representa a concentração do contaminante na fase gasosa e no volume ocupado pelo gás.

A variação temporal da massa do contaminante retido globalmente no volume infinitesimal de referência corresponde à soma das duas componentes anteriormente referidas, pelo que se terá:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[A_C \varepsilon \frac{1}{1+\gamma} dz.x + A_C \varepsilon \frac{\gamma}{1+\gamma} dz.y \right] \tag{4-16}$$

O termo relativo ao transporte - Balanço de Massas Global

Admita-se que apenas existe transporte convectivo sem dispersão radial. Isto significa que se admite implicitamente os seguintes pressupostos:

- Existe um transporte ideal, ou fluxo de pistão, sendo a velocidade de qualquer uma das fases igual em todos os pontos de qualquer secção transversal. A velocidade pode eventualmente variar no tempo, mas é uniforme nas direcções axial e radial. Isto significa também que os efeitos de parede não são contemplados e que uma alteração imposta do exterior na velocidade se faz imediatamente sentir ao logo de toda a coluna;
- Não existe transporte difusional dentro da mesma fase, nas direcções radial e transversal. Considera-se, no entanto, no termo reactivo um transporte difusional entre as duas fases.

Sendo u_L a velocidade da fase líquida, referida à secção transversal da coluna vazia, a massa de contaminante que entra no volume infinitesimal de secção $(z+dz)$, por transporte convectivo na fase líquida, por unidade de tempo, é dada por:

$$-u_L A_C x \tag{4-17}$$

e a massa de contaminante que sai do mesmo volume infinitesimal, por transporte convectivo na fase líquida, por unidade de tempo, é dada por:

$$-\left[u_L A_C x + \frac{\partial}{\partial z}(u_L A_C x)\right]dz \tag{4-18}$$

Sendo u_G a velocidade da fase gasosa, referida à secção transversal da coluna vazia, a massa de contaminante que entra no volume infinitesimal, por transporte convectivo na fase gasosa, por unidade de tempo, é dada por:

$$u_G A_C y \tag{4-19}$$

e a massa de contaminante que sai do mesmo volume infinitesimal de secção $(z+dz)$, por transporte convectivo na fase gasosa, por unidade de tempo, é dada por:

$$u_G A_C y + \frac{\partial}{\partial z}(u_G A_C y)dz \tag{4-20}$$

Fazendo um balanço de massas global ter-se-á que a variação temporal da massa de contaminante, retido ou acumulado, é igual à diferença entre a entrada e a saída pelo que se poderá escrever:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[A_C\varepsilon\frac{1}{1+\gamma}dz\,x + A_C\varepsilon\frac{\gamma}{1+\gamma}dz\,y\right] = (-u_L A_c x) - \left(-\left(u_L A_C x + \frac{\partial}{\partial z}(u_L A_C x)dz\right)\right) + (u_G A_C y) - \left((u_G A_C y) + \frac{\partial}{\partial z}(u_G A_C y)dz\right) \tag{4-21}$$

Esta equação pode ser escrita, de forma mais simplificada, do seguinte modo:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\varepsilon\frac{1}{1+\gamma}dz\,x + \varepsilon\frac{\gamma}{1+\gamma}dz\,y\right] = \frac{\partial}{\partial z}(u_L x)dz - \frac{\partial}{\partial z}(u_G y)dz \tag{4-22}$$

Esta equação prediz a evolução temporal da composição do efluente se existirem perturbações nos débitos u_L e u_G, ou nas concentrações das fases líquida e gasosa x e y.

O termo Reactivo - Balanço de Massas relativo à Fase Líquida

Postulando que existe transporte difusional deste soluto da água para o ar, ou seja, que existe um gradiente de concentração do COV, a transferência de massa entre as duas fases no volume elementar $A_C dz$ pode ser quantificada com base no coeficiente global de transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa, $K_L a$, da seguinte forma:

$$K_L a(x - x^*) A_C dz \qquad (4\text{-}23)$$

sendo x^* a concentração de contaminante na fase líquida, em equilíbrio com a fase gasosa, K_L o coeficiente global de transferência de massa $\left[L.T^{-1}\right]$ e a a área de transferência interfacial efectiva por unidade de volume de leito de enchimento $\left[L^{-1}\right]$.

Admitindo que a transferência de massa se dá na interface gás-líquido onde se admite que o componente absorvido está em equilíbrio em ambas as fases, que o volume de liquido retido se mantém constante, poder-se-á fazer um balanço mássico não estacionário (dinâmico) para o COV, apenas para a fase líquida, onde o termo cumulativo corresponde à diferença entre a entrada e a saída menos a transferência de massa entre fases, o que matematicamente se traduz por:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[A_C \varepsilon \frac{1}{1+\gamma} dz\, x\right] = (-u_L A_C x) - \left(-\left(u_L A_C x + \frac{\partial}{\partial z}(u_L A_C x) dz\right)\right) - K_L a(x - x^*) A_C dz \qquad (4\text{-}24)$$

Simplificando esta equação, ter-se-á:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\varepsilon \frac{1}{1+\gamma} dz\, x\right] = \frac{\partial}{\partial z}(u_L x) dz - K_L a(x - x^*) dz \qquad (4\text{-}25)$$

Mas, sabendo que a transferência de massa ocorre na interface entre as fases líquida e gasosa sob condições de equilíbrio e que o equilíbrio é traduzido pela Lei de Henry, poder-se-á escrever:

$$x^* = \frac{y}{H'_{cov}} \qquad (4\text{-}26)$$

Nesta equação H'_{cov} representa a constante de Henry adimensional. Logo, poder-se-á escrever:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\varepsilon\frac{1}{1+\gamma}.x\right]=\frac{\partial}{\partial z}(u_L.x)-K_L.a.\left(x-\frac{y}{H'_{cov}}\right) \qquad (4\text{-}27)$$

É redundante fazer um balanço de massas para a fase gasosa.

O sistema de EDPs

O sistema global da dinâmica do arrastamento por ar, de débitos e concentrações não constantes, pode ser modelado por um sistema de duas equações às derivadas parciais do seguinte modo:

$$\begin{cases}\dfrac{\partial}{\partial t}\left[\varepsilon\dfrac{\gamma}{1+\gamma}\,y+\varepsilon\dfrac{1}{1+\gamma}\,x\right]=\left(\dfrac{\partial}{\partial z}(u_L x)\right)-\left(\dfrac{\partial}{\partial z}(u_G y)\right)\\ \dfrac{\partial}{\partial t}\left[\varepsilon\dfrac{1}{1+\gamma}\,x\right]=\dfrac{\partial}{\partial z}(u_L x)-K_L a\left(x-\dfrac{y}{H'_{cov}}\right)\end{cases} \qquad (4\text{-}28)$$

Considerando, a situação particular em que as velocidades de ambas as fases, u_L e u_G, se assumem constantes, isto é, temporalmente invariantes, o modelo dinâmico passa a ser constituído por um sistema diferencial com o seguinte aspecto:

$$\begin{cases}\dfrac{\varepsilon}{1+\gamma}\dfrac{\partial x}{\partial t}+\dfrac{\varepsilon\gamma}{1+\gamma}.\dfrac{\partial y}{\partial t}=u_L.\dfrac{\partial x}{\partial z}-u_G\dfrac{\partial y}{\partial z}\\ \dfrac{\varepsilon}{1+\gamma}.\dfrac{\partial x}{\partial t}=u_L.\dfrac{\partial x}{\partial z}-K_L.a.x+K_L.a\dfrac{y}{H'_{cov}}\end{cases} \qquad (4\text{-}29)$$

Não tem qualquer significado físico considerar uma simplificação ao sistema em que as concentrações sejam constantes e as velocidades variáveis.

O sistema de EDOs

Por fim, a representação do estado estacionário pode ser obtida a partir do sistema que traduz o modelo dinâmico considerando temporalmente constantes a variáveis de saída x e y, ou seja, considerando que são nulas todas as derivadas em ordem ao tempo.

Este novo modelo passa a ser definido em termos de equações diferenciais com derivadas ordinárias (derivada total), no qual a variável dependente concentração é apenas função da posição z que ocupa no interior da coluna de enchimento e não do tempo. Assim, condensando devidamente os parâmetros do sistema (4-28) ter-se-á o seguinte sistema representativo do diferencial de concentrações em cada fase:

$$\begin{cases} u_L \dfrac{dx}{dz} = K_L a x - \dfrac{K_L a}{H'_{cov}} y \\ u_L \dfrac{dx}{dz} - u_G \dfrac{dy}{dz} = 0 \end{cases} \qquad (4\text{-}30)$$

4.2.3 - A definição das condições iniciais do sistema modelado

Seja a seguinte figura aquela que serve de base à definição do referencial utilizado na construção modelo, o qual considera como a origem do espaço a base da coluna de comprimento total Z:

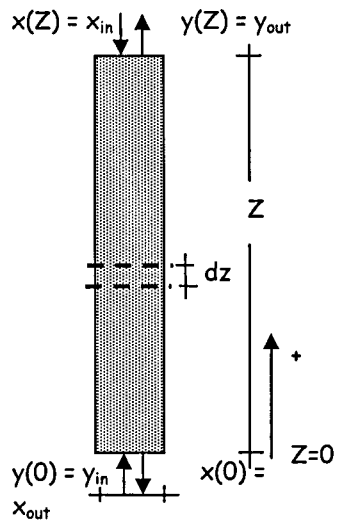


Figura 4.3 - Referencial utilizado na construção do modelo da coluna para arrastamento por

As condições iniciais de arranque deste processo correspondem aos valores das concentrações das fases líquida e gasosa, à entrada da coluna. Estes valores são conhecidos à partida uma vez que são parte integrante da génese do conceito de arrastamento por ar, tal como oportunamente descrito nos capítulos 1 e 2. Assim, ter-se-á:

$$\begin{cases} x(Z) = x_{in} \\ y(0) = y_{in} = 0 \end{cases} \qquad (4\text{-}31)$$

Tendo em conta a equação de transferência apresentada no capítulo 2 na qual é feito um balanço molar do soluto na fase líquida e considerando o modelo HTU-NTU, também aí apresentado, ter-se-á que a altura total de enchimento Z necessária à transferência de massa é dada pelo produto, em termos totais, entre a altura da unidade de transferência e o número de unidades de transferência. Um desenvolvimento semelhante, mas em termos de débitos e concentrações volumétricas pode ser, também, apresentado.

Assim, considere-se o elemento infinitesimal da coluna de espessura dz e de área A_C. O gradiente de concentração de COV, nas fase gasosa e na fase liquida, que se pretende calcular depende da quantidade de massa transferida por unidade de volume de coluna dada por:

$$M = \frac{Q_L}{A_C}.\frac{dx}{dz} \tag{4-32}$$

sendo M a velocidade de transferência de massa $\left[M.L^{-3}.T^{-1}\right]$, Q_L o débito volumétrico de água $\left[L^3.T^{-1}\right]$, A_C a área da secção transversal $\left[L^2\right]$, x a concentração na fase líquida $\left[M.L^{-3}\right]$ e z a altura $\left[L\right]$.

Por outro lado, a transferência de massa também pode ser calculada através do gradiente de concentração patente na seguinte expressão:

$$M = K_L a\left[x - x^*\right] \tag{4-33}$$

Igualando as duas expressões anteriores, ter-se-á:

$$\frac{Q_L}{A_C}.\frac{dx}{dz} = K_L a\left[x - x^*\right] \tag{4-34}$$

donde resulta:

$$dz = \frac{Q_L}{K_L a.A_C}.\frac{dx}{x - x^*} \tag{4-35}$$

O primeiro termo do segundo membro é independente da concentração x e representa a altura de uma unidade de transferência, HTU , isto é:

$$HTU = \frac{Q_L}{K_L a.A_C} \tag{4-36}$$

Sendo o coeficiente global de transferência de massa dado por:

$$\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{H'_{cov}.k_G a} \tag{4-37}$$

ao substituir esta expressão na anterior resulta:

$$HTU = \frac{Q_L}{A_C}\left(\frac{1}{k_L a} + \frac{1}{H'_{cov}.k_G a}\right) = \frac{u_L}{k_L a} + \frac{Q_L}{A_C}\frac{1}{H'_{cov}.k_G a} \tag{4-38}$$

Sendo o factor de extracção (ou "*stripping*") S, anteriormente definido, dado por:

$$S = H'_{cov}\frac{Q_G}{Q_L} \tag{4-39}$$

poder-se-á escrever:

$$Q_L = H'_{cov}\frac{Q_G}{S} \tag{4-40}$$

Substituindo a equação anterior, na expressão que traduz a altura da unidade de transferência, resulta:

$$HTU = \frac{u_L}{k_L a} + \frac{1}{S}\frac{u_G}{k_G a} \tag{4-41}$$

Integrando esta equação desde o fundo até ao topo da coluna, a altura da coluna pode ser determinada, isto é:

$$dz = \left(\frac{u_L}{k_L a} + \frac{1}{S}\frac{u_G}{k_G a}\right)\left(\frac{1}{x - x^*}\right)dx \tag{4-42}$$

o que corresponde a:

$$Z = HTU \times NTU \tag{4-43}$$

sendo NTU o número de unidades de transferência da coluna traduzido por:

$$NTU = \int_{x(0)}^{x(z)} \frac{dx}{(x - x^*)} \tag{4-44}$$

A concentração no equilíbrio x^* pode ser determinada a partir de um balanço de massa desde o fundo até à altura considerada Z. Considerando x e y as concentrações na água e no ar, respectivamente, ter-se-á:

$$Q_G(y - y_{in}) = Q_L(x - x_{out}) \tag{4-45}$$

Mas, sendo o equilíbrio traduzido pela Lei de Henry, ter-se-á $y = x^*.H'_{cov}$. Por outro lado, o ar que entra na coluna é puro logo $y_{in} = 0$. Portanto, a equação anterior poderá ser escrita como:

$$Q_G.x^*H'_{cov} = Q_L(x - x_{out}) \tag{4-46}$$

ou seja:

$$x^* = \frac{Q_L(x - x_{out})}{Q_G.H'_{cov}} \tag{4-47}$$

Sendo S o factor de extracção anteriormente definido, o valor da concentração de equilíbrio do contaminante na fase líquida é, então, dado por:

$$x^* = \frac{x - x_{out}}{S} \tag{4-48}$$

Substituindo esta expressão na equação que calcula NTU e fazendo a sua integração, obter-se-á:

$$NTU = \left(\frac{S}{S-1}\right) \ln \left(\frac{\frac{x_{in}}{x_{out}}(S-1)+1}{S} \right) \tag{4-49}$$

A determinação do valor da concentração de contaminante na fase líquida, à saída da coluna é conseguida através da equação, anteriormente deduzida, de cálculo do número de unidades de transferência, ou seja:

$$x_{out} = \frac{x_{in}(S-1)}{Se^{\left(\frac{S}{S-1}\right)NTU} - 1} \tag{4-50}$$

Fazendo um balanço global entre a base e o topo da coluna, poder-se-á calcular o valor da concentração de contaminante, na fase gasosa, à saída, isto é:

$$Q_L(x_{in} - x_{out}) = Q_G(y_{out} - y_{in}) \tag{4-51}$$

Tendo considerado, à partida, que a concentração de contaminante na fase gasosa na entrada era nula, ter-se-á:

$$Q_L(x_{in} - x_{out}) = Q_G(y_{out} - 0) \tag{4-52}$$

assim, o valor da concentração de contaminante na fase gasosa à saída será dado por:

$$y_{out} = \frac{Q_L(x_{in} - x_{out})}{Q_G} = \frac{u_L(x_{in} - x_{out})}{u_G} \tag{4-53}$$

4.2.4 - A definição das condições de fronteira do sistema modelado

Fisicamente, e em termos genéricos, as condições de fronteira (CF) típicas são aquelas que agora se definem[10]:

Definição: Uma CF é denominada de "condição de Dirichlet" caso o valor da solução (constante ou função de t) da EDP seja especificado nessa fronteira. Esta condição corresponde a fixar o valor de uma das variáveis em estudo e resultam, geralmente, de problemas físicos que envolvem movimentos ondulatórios, vibratórios ou oscilatórios.

Definição: Uma CF é denominada de "condição de Neumann" caso o valor da derivada da solução (constante ou função de t) da EDP seja especificado nessa fronteira. Esta condição representa, portanto, um fluxo na fronteira.

Definição: Uma condição de fronteira é denominada de "condição de Robin" caso seja aí especificada uma combinação linear da solução e da sua derivada.

10 O tipo de CF pode variar, na mesma fronteira, de ponto para ponto. No entanto, em cada ponto só poderá existir uma condição fronteira.

Corresponde sob o ponto de vista físico a uma condição de radiação.

Quando a região na qual a EDP é colocada não possui uma fronteira, estas é substituída por condições de crescimento que limitam o comportamento da solução no infinito.

Neste modelo em concreto, a caracterização do estado dinâmico da operação de arrastamento por ar implica a consideração de condições de fronteira de Dirichlet, traduzida pelos dados operatórios das concentrações das fases, líquida e gasosa, à entrada na coluna, isto é:

$$\begin{cases} x(z_f, t) = x_{in} \\ y(z_i, t) = y_{in} \end{cases} \qquad (4\text{-}54)$$

sendo $z_i = 0$ a altura na base da coluna, e $z_f = Z$ a altura no topo do enchimento da coluna. Naturalmente que a coordenada altura, z, varia entre $0 \leq z \leq Z$.

4.3 - A classificação do modelo concebido

Um sistema é um modelo matemático ou uma abstracção de um processo físico em que se relacionam as entradas ou forças externas com a resposta do sistema. As entradas e as saídas compartilham uma relação de causa-efeito. Neste contexto, o modelo formulado poder-se-á classificar de acordo com os seguintes critérios:

4.3.1 - A classificação do modelo quanto à forma de obtenção e de utilização

Definição: Consoante o modo como são obtidos, os modelos podem ser classificados nas seguintes categorias:

- Modelos teóricos fenomenológicos, obtidos exclusivamente princípios físicos e/ou químicos;
- Modelos empíricos ou regressivos, obtidos por análise estatística de dados operatórios relativos ao processo;
- Modelos semi-empíricos, obtidos por combinação entre as duas formas anteriores.

Definição: Consoante o modo como são utilizados, os modelos podem ser classificados nas seguintes categorias:

- Modelo de representação, com o qual é possível a caracterização do

processo dinâmico como se de uma "caixa negra" se tratasse, isto é, com o qual é possível descrever o comportamento da estrutura interior do modelo e obter valores numéricos de parâmetros apenas com base num certo conjunto de informações contidas nos sinais de entrada e de saída observadas no modelo de um processo e no estabelecimento de uma relação entre eles, não tendo directamente em conta as leis físicas, químicas ou mecânicas de evolução do processo;

- Modelo de conhecimento, com o qual é possível, tendo em conta as leis físicas, químicas e mecânicas que condicionam a evolução do processo, definir parcialmente a estrutura do modelo sem fixar valores numéricos para os parâmetros e efectuar uma análise física para compreensão do processo físico.

Pelo exposto, o modelo anteriormente apresentado, que traduz o processo de arrastamento por ar de COVs dissolvidos em água, numa coluna com enchimento desordenado, permitindo a simulação desta operação unitária com a determinação dos perfis de concentração e coeficientes de transferência de massa a partir do conhecimento prévio de modelos de hidrodinâmica e de transferência de massa, pode ser considerado um modelo com formulação teórica fenomenológica de conhecimento.

4.3.2 - A classificação do modelo quanto ao modo de representação (exposição)

Considerem-se, agora, as seguintes definições aplicadas a modelos contínuos, tal como o apresentado para tradução do arrastamento por ar:

Definição: Considere-se uma função $c(z)=f(z)$ definida sobre um intervalo fechado $[z_0,Z]$ de R e da classe C_p, isto é, continuamente derivável até à ordem p. Define-se EDO de ordem p, na variável dependente c e na variável independente z, toda a equação que pode ser posta na seguinte forma:

$$f\left(z,c(z),c'(z),c''(z),\cdots,c^{(p)}(z)\right)=0 \qquad (4\text{-}55)$$

Nesta equação, $c'(z)$ representa a primeira derivada da função relativamente a z, $c''(z)$ representa a segunda derivada, e assim sucessivamente.

Definição: Considere-se uma função $c(z,t,w,\cdots)=f(z,t,w,\cdots)$ definida sobre o domínio fechado de R^n e da classe C_p, isto é, continuamente derivável

até à ordem p. Define-se EDP de ordem p, na variável dependente c e nas variáveis independentes $z,t,w,\cdots$, toda a equação que pode ser posta na seguinte forma:

$$f\left(z,t,\cdots,c(z,t,\cdots),\frac{\partial c}{\partial z},\frac{\partial c}{\partial t},\cdots,\frac{\partial^2 c}{\partial z^2},\frac{\partial^2 c}{\partial z\partial t},\frac{\partial^2 c}{\partial t^2},\cdots\right)=0 \qquad (4\text{-}56)$$

Definição: As equações diferenciais, ordinárias ou com derivadas parciais, podem ser classificadas de acordo com seguintes critérios básicos que agora se definem:

- A ordem de uma equação diferencial corresponde à ordem da mais elevada derivada que aparece na equação;
- O grau de uma equação diferencial corresponde ao expoente da derivada de ordem mais elevada, quando a equação está escrita sob uma forma semelhante a uma função polinomial na qual as potências fazem o papel das derivadas da ordem respectiva;
- O número de variáveis de uma equação diferencial corresponde ao número de variáveis independentes;
- Uma equação diferencial diz-se linear se a variável dependente c e as suas derivadas aí se apresentarem de um modo linear;
- Uma equação diferencial diz-se homogénea se nela existirem apenas termos descritos em função da variável dependente c e as suas derivadas;
- Uma equação diferencial diz-se com coeficientes constantes se os coeficientes que afectam as derivadas assumirem valores não variáveis, ou com coeficientes não constantes, em caso contrário.

Definição: Sendo um sistema diferencial, um conjunto de equações diferenciais relativas às variáveis independentes intervenientes num processo e de um determinado número de equações c_i com respectivas derivadas, a classificação de um sistema diferencial e, por conseguinte, de um modelo seguirá os critérios básicos considerados na classificação de equações diferenciais.

Assim, um modelo multi-variável, isto é, com várias entradas e várias saídas, traduzido por um sistema onde a relação entre as variáveis de saída, as variáveis de entrada e as perturbações é representada por EDOs (caso o sistema pretenda traduzir uma relação correspondente a um estado estacionário) ou por EDPs (caso o sistema pretenda traduzir uma relação correspondente a um estado transiente) pode ser denominado de, respectivamente, modelo estacionário ou modelo dinâmico.

Definição: Um sistema diz-se invariante se possui parâmetros que não se alteram temporalmente, isto é, aqueles para quem a resposta do sistema não depende da origem do tempo mas apenas da forma da entrada. Neste contexto, se no tempo t qualquer entrada $u(t)$ origina uma saída $y(t)$, no tempo $(t \pm \tau)$ qualquer entrada $u(t \pm \tau)$ origina uma saída $y(t \pm \tau)$.

Neste contexto, é habitual considerar-se que um modelo é invariante se está associado a um sistema invariante, pelo que as equações diferenciais que o compõe não apresentam explicitamente a variável tempo na sua representação.

No caso particular de sistemas lineares verifica-se ainda a "propriedade da sobreposição", ou seja, estes sistemas verificam simultaneamente as propriedades de aditividade[11] e de homogeneidade[12].

Neste contexto, é então possível classificar o modelo concebido, apresentado na sua forma mais genérica pela equação (4-27), constituído por sistema de duas equações diferenciais com derivadas parciais com duas variáveis independentes z e t que representam, respectivamente, a distância à base da coluna e o tempo (duração) da operação. Sendo a função concentração $\underline{c}(z,t)$ uma função matricial, à qual correspondem as funções contínuas no tempo e na posição $x(z,t)$ e $y(z,t)$ associadas às variáveis de saída x e y, este sistema diz-se de contínuo, de parâmetros distribuídos. Dado que as equações elementares que o constituem são de 1ªordem e não são lineares, devido à dependência temporal não só das variáveis x e y, correspondentes às concentrações de contaminante nas fases líquida e gasosa respectivamente, mas também de u_L e u_G, as velocidades das duas fases, o sistema diz-se de 1ªordem não linear. Dado que todos os seus componentes podem ser descritos por um conjunto de valores constantes para os parâmetros, o sistema diz-se temporalmente invariante, ou de coeficientes constantes. Finalmente, dado que são de admitir entradas externas ao sistema, o seu comportamento não é inteiramente determinado pelas suas condições iniciais pelo que o sistema se diz não homogéneo ou não forçado.

O modelo dinâmico representado pelo sistema (4-28) possui equações lineares. No entanto, dado que a variável de saída $[x, y]$ aparece em mais do que uma equação, não é

11 Se num determinado processo duas entradas distintas produzem duas saídas distintas então a entrada, constituída pela soma das duas entradas anteriores, produzirá uma saída constituída pela soma das duas saídas anteriores.

12 Se num determinado processo a entrada produz uma saída, então a ampliação/amortecimento dessa entrada produzirá uma ampliação/amortecimento da respectiva saída.

possível a sua transformação numa só equação de ordem superior. Assim, tendo em conta as considerações anteriores, e dado que as derivadas se encontram multiplicadas apenas por constantes, a classificação deste sistema é em tudo idêntica à anterior alterando a designação de não linear por linear.

O modelo representativo do estado estacionário, no qual são consideradas temporalmente constantes as variáveis de saída x e y, é definido através de um sistema de EDOs, no qual a variável dependente concentração é apenas função da posição z que ocupa no interior da coluna de enchimento. Este sistema diz-se linear e não homogéneo, de coeficientes constantes ou variáveis se os débitos u variarem espacialmente.

4.3.3 - A classificação das equações do sistema que definem o modelo quanto à sua geometria

Definição: Seja a forma geral de um sistema de EDPs, não homogéneo, linear de 1ª ordem e com duas variáveis independentes, escrito na forma matricial:

$$\underline{\underline{A}}_1 . \underline{c}_z + \underline{\underline{A}}_2 . \underline{c}_t = \underline{\underline{A}}_3 . \underline{c} + \underline{\underline{A}}_4 \qquad (4\text{-}57)$$

Nesta equação, $\underline{c}$ representa o vector das variáveis dependentes de z e t (variáveis independentes), $\underline{c}_z$ representa o vector coluna das derivadas parciais do vector incógnita em ordem ao espaço, $\underline{c}_t$ representa o vector coluna das derivadas parciais do vector incógnita em ordem ao tempo, $\underline{\underline{A}}_1$, $\underline{\underline{A}}_2$, $\underline{\underline{A}}_3$ e $\underline{\underline{A}}_4$ representam matrizes de ordem n de coeficientes constantes. Admitindo que a matriz $\underline{\underline{A}}_2$ é não singular, então o seu determinante é não nulo, $\left|\underline{\underline{A}}_2\right| \neq 0$, pelo que o polinómio característico de grau n é definido por:

$$F(\lambda) = \left|\underline{\underline{A}}_1 - \lambda . \underline{\underline{A}}_2\right| \qquad (4\text{-}58)$$

Neste contexto,

- Se $F(\lambda)$ tiver n raízes reais distintas, ou se $F(\lambda)$ tiver n raízes reais e o problema de vectores próprios generalizado $\left|\underline{\underline{A}}_1 - \lambda . \underline{\underline{A}}_2\right| . \underline{c} = 0$ tiver n soluções linearmente independentes, o sistema diz-se hiperbólico;
- Se $F(\lambda)$ não tiver raízes reais, o sistema diz-se elíptico;

- Se $F(\lambda)$ tiver n raízes reais e o problema de vectores próprios generalizado $\left|\underline{\underline{A}}_1 - \lambda.\underline{\underline{A}}_2\right|.\underline{c} = 0$ não tiver n soluções linearmente independentes, o sistema diz-se parabólico;
- Se $F(\lambda)$ tiver simultaneamente raízes reais e complexas, não é possível a sua classificação.

Regra geral, uma equação parabólica surge associada à descrição de sistemas transientes de fluxo de calor e processos de difusão, uma equação hiperbólica surge associada à descrição de problemas físicos que envolvem movimentos ondulatórios, vibratórios ou oscilatórios e uma equação elíptica descreve fenómenos estacionários [Fiúza, 2002].

Sob o ponto de vista geométrico, o sistema linear que representa o modelo de arrastamento por ar, agora concebido, diz-se hiperbólico de primeira ordem, com condições iniciais relativamente à variável independente que traduz o espaço e com condições de fronteira relativamente à variável independente que traduz o tempo.

4.3.4 - A classificação do modelo quanto ao número de graus de liberdade

Definição: Define-se número de variáveis de um processo traduzido por um determinado modelo ou sistema, como sendo o número de variáveis distintas que representam funções do tempo[13].

Definição: Sejam N_V e N_E, respectivamente, o número de variáveis de um modelo e o número de equações (quer diferenciais, quer algébricas) do sistema que lhe está associado. Define-se número de graus de liberdade de um modelo, N_{GL}, como sendo:

$$N_{GL} = N_V - N_E \qquad (4\text{-}59)$$

Esta equação pode apresentar um dos seguintes três desenvolvimentos:

- Se $N_{GL} = 0$, o processo é exactamente determinado ou especificado, isto é, dado que o número de equações diferenciais do sistema associado ao modelo é igual ao número de variáveis nele intervenientes, a relação entre entradas e saídas possui solução única;
- Se $N_{GL} > 0$ ou $N_V > N_E$, o processo é sub-especificado ou sub-determinado, isto é, há um número infinito de soluções uma vez que

13 O tempo t não é uma variável do processo uma vez que não é uma entrada nem é uma saída.

variáveis do processo podem ser especificadas arbitrariamente;

- Se $N_{GL} < 0$ ou $N_V < N_E$, o processo é sobre-determinado ou sobre-especificado, pelo que não existe solução.

Neste modelo matemático, para simulação do processo de arrastamento por ar, as quantidades que são constantes conhecidas ou parâmetros, e que podem ser previamente fixados, são atribuídas às dimensões do equipamento, às constantes físicas e à pressão e temperatura operatórias. Por seu lado as variáveis, quer de entrada no processo quer de saída, podem ser apresentadas como grandezas vectoriais $\underline{c}$ e $\underline{u}$.

O problema representado na equação (4-27), e que traduz o modelo dinâmico não linear, podem ser identificadas cinco variáveis funções do tempo: a concentração da fase líquida na entrada, as velocidades das fases líquida e gasosa, isto é, u_L e u_G, e as concentrações das fases líquida e gasosa nas saídas, isto é, x e y. Como este sistema possui apenas duas equações diferenciais, existem três graus de liberdade e é portanto necessário a especificação de três entradas como função do tempo para que este problema tenha uma solução única. Assim, ter-se-á:

i. Condições de fronteira: $$\underline{c}_{in,t=t} = \begin{cases} x_{in} = x(Z,t) \\ y_{in} = y(0,t) \end{cases} \qquad (4\text{-}60)$$

ii. Perturbações na entrada: $$\underline{c}_{in,t=t} = \{x_{,in} = x(Z,t) \qquad (4\text{-}61)$$

e $$\underline{u}_{in,t=t} = \begin{cases} u_L(t) = u_L(Z,t) \\ u_G(t) = u_G(0,t) \end{cases} \qquad (4\text{-}62)$$

iii. Variáveis de saída: $$\underline{c} = \begin{cases} x = x(z,t) \\ y = y(z,t) \end{cases} \qquad (4\text{-}63)$$

Logo, este problema é exactamente determinado e pode ser resolvido quando se especificam os valores das perturbações $x(Z,t)$, u_L e u_G.

4.4 - Restrições ao modelo

O modelo formulado poder-se-á considerar suficientemente robusto, uma vez que é capaz de capturar os fenómenos mais representativos do processo de arrastamento por ar, que não são óbvias à primeira vista bem além do trivial como é o caso da identificação

do factor de capacidade do equilíbrio dinâmico, dito factor de extracção, como forma de atestar a eficiência da remoção de determinado composto orgânico volátil. No entanto, este modelo apresenta algumas restrições sendo de destacar as seguintes:

- Não existe dispersão radial, o que implica que ambas as fases, líquida e gasosa, são distribuídas uniforme e aleatoriamente no corpo do espaço vazio em cada secção transversal, incluindo as admissões;
- Existe apenas um contaminante a remover;
- A perda de carga da fase gasosa é considerada invariável.

4.5 - Conclusões

Os estudos de transferência de massa em colunas com enchimento desordenado actualmente conhecidos resultam, na generalidade, na apresentação de correlações empíricas de aplicação algo restrita e apontam para a necessidade de um estudo mais aprofundado dos fundamentos do processo, tais como a hidrodinâmica das fases envolvidas e condições nas interfaces.

A modelação do processo de arrastamento por ar em colunas com enchimento desordenado, que possibilitará a análise do seu comportamento evolutivo (a sua dinâmica) e sua resposta a perturbações temporalmente pré-estabelecidas, é uma tarefa algo complexa que exige a concepção de um modelo teórico matemático, paralelamente ao desenvolvimento de um estudo, em laboratório, do sistema que se pretende implementar.

Este capítulo foi, na sua maior parte, dedicado à construção e apresentação de um modelo matemático conceptual que descreve esta operação unitária pressupõe uma abordagem de carácter sistémico de forma a traduzir este processo na plenitude da sua complexidade. O carácter contextual do pensamento sistémico implica que este processo fosse equacionado em função do seu ambiente, do sistema no qual se integra, ou seja no seu contexto espaço-temporal.

O modelo dinâmico concebido é baseado no conceito da teoria dos dois filmes, pelo que assume que a fase líquida não possui dispersão axial, a fase gasosa actua como fluxo pistão e a transferência de massa é descrita por uma relação isotérmica. Este modelo global, desenvolvido a partir de equações fundamentais de continuidade e de conservação de massa, é constituído, na sua forma mais geral, por um sistema de EDPs de primeira ordem não linear com duas variáveis independentes, o tempo t e o espaço da altura da coluna z, sendo o domínio temporal considerado ilimitado e o domínio espacial limitado pela dimensão da coluna.

Pese embora a sua enorme simplicidade matemática, este modelo possui os devidos enquadramentos teóricos necessários e possibilita a quantificação, com um nível de rigor razoável, o valor em qualquer instante da transferência de massa patente em cada perfil de concentrações no interior da coluna, para as fases líquida e gasosa, através de uma relação permite calcular a evolução temporal da variável de saída como consequência de uma variação nas variáveis de entrada do modelo.

4.6 - Bibliografia e referências bibliográficas

[Bertalanffy, 1976] Bertalanffy, L.V. (1976). *Teoria dos sistemas.* Editora da Fundação Getulio Vargas - Rio de Janeiro - Brasil

[Golub, 1992] Golub, G., Ortega, J. (1992). *Computing and differential equations - an introduction to numerical methods.* Academic Press, Inc.

[Fiúza, 1992] Fiúza, A., Madureira, C. e Lopes, C. (1992). *Estratégia de Projecto - lições escritas para um curso realizado sob coordenação da associação Universidade-Empresa para a formação contínua de licenciados em engenharia no âmbito da indústria e dos recursos do subsolo.* FEUP. Porto

[Fiúza, 1994] Fiúza, A. (1994). *Dinâmica dos Sistemas - apontamentos para uma Disciplina do Mestrado em Gestão de Recursos Minerais e para uma disciplina da licenciatura em Engenharia Química.* FEUP. Porto

[Fiúza, 2002] Fiúza, A. (2002). *Noções fundamentais de química ambiental.* Publicação interna da F.E.U.P

[Fiúza, 2002] Fiúza, A. (2002). *Complementos de matemática - equações às derivadas parciais.* Apontamentos do curso de mestrado em ambiente. Publicação interna da F.E.U.P

[Law, 1991] Law, A.M.; (1991). *Simulation, modelling and analysis.* McGraw Hill, Inc. - 2ª edition.

[Madureira, 1992] Madureira, C.M.N. (1992). *A metodologia sistémica.* Geo-Sistemas, nº1, Centro de Valorização de Recursos Minerais - Lisboa - Portugal.

[Madureira, 1993] Madureira, C.M.N. (1993). *Projecto sistémico.* Geo-Sistemas, nº2, Centro de Valorização de Recursos Minerais - Lisboa - Portugal.

[Schnoor, 1996] Schnoor, J.L.; (1996). *Environmental modelling - fate and transport of pollutants in water, air and soil.* John Wiley & Sons, INC.

Capítulo 5

A solução numérica dos modelos matemáticos associados ao modelo global

Sumário:

Neste capítulo, é apresentada a estratégia adoptada para obtenção da solução numérica do modelo matemático global concebido para simulação dos regimes estacionário e transiente traduzido, na sua forma mais geral, através de um sistema de EDPs não lineares. Dada a incapacidade de resolução deste tipo de sistemas, hiperbólicos com condições de fronteira definidas em faces opostas do domínio, através do software disponível (PDECOL e COLNEW), são apresentados, resumidamente, não só os tópicos de aritmética computacional considerados indispensáveis na aplicação de métodos numéricos de resolução de problemas matemáticos em computador, mas também os conceitos gerais que fundamentam a discretização de um sistema equações diferenciais, lineares ou não, através de diferenças finitas, transformando-o num sistema de equações algébricas do tipo $\underline{\underline{A}}.\underline{x} = \underline{b}$ *. É, também, apresentada a teoria relativa à implementação de métodos numéricos de passo único para resolução de problemas lineares com valores iniciais e de fronteira conhecidos e à análise da respectiva consistência, estabilidade e convergência. Por fim, são apresentados os algoritmos matemáticos individuais para obtenção dos perfis de concentração das fases líquida e gasosa ao longo da coluna, e das superfícies de concentração respectivas ao longo do tempo, evidenciando não só a sua interligação e complementaridade mas também a vantagem da organização e tratamento de problemas deste tipo de problemas com base na utilização e matrizes e de técnicas de manipulação esparsas como uma poderosa ferramenta de trabalho quando utilizada com habilidade e destreza.*

Índice do capítulo 5:

5.1 - Introdução

5.2 - Aspectos teóricos, gerais e fundamentais, a considerar na resolução numérica de problemas com equações diferenciais
- 5.2.1 - O domínio de discretização de equações com uma e duas variáveis independentes
- 5.2.2 - Distâncias e normas
- 5.2.3 - Aproximação de funções reais de variável real baseada numa expansão em série de Taylor e equações de diferenças
- 5.2.4 - Álgebra matricial e resolução numérica de um problema diferencial linear
- 5.2.5 - Análise numérica de um problema matemático que envolva equações diferenciais

5.3 - A resolução do problema matemático em regime estacionário
- 5.3.1 - Teoria, geral e fundamental, de suporte à resolução numérica de problemas de EDOs de 1ªordem com condições iniciais conhecidas
- 5.3.2 - A estratégia adoptada para obtenção da solução do problema matemático em regime estacionário

5.4 - A resolução do problema matemático em regime transiente
- 5.4.1 - Teoria geral de suporte à resolução numérica de problemas de EDPs de 1ªordem com condições de fronteira conhecidas
- 5.4.2 - A estratégia adoptada para obtenção da solução do problema matemático linear, em regime transiente
- 5.4.3 - A estratégia adoptada para obtenção da solução do problema matemático não linear em regime transiente

5.5 - Conclusões

5.6 - Bibliografia e referências bibliográficas

5.1 - Introdução

O modelo matemático apresentado no capítulo 4, que traduz o arrastamento por ar numa coluna com enchimento desordenado, é constituído por um sistema de equações definidas em termos de derivadas parciais (EDPs) de primeira ordem, não linear no caso de se considerarem os débitos e as concentrações das fases líquida e gasosa não constantes no tempo, e de primeira ordem linear no caso de se considerem os débitos constantes e as concentrações das fases líquida e gasosa variáveis no tempo. Ambos os sistemas possuem duas variáveis independentes: o tempo, t, e o espaço em toda a altura da coluna, z, sendo o domínio temporal considerado ilimitado superiormente e o domínio espacial limitado pela dimensão da coluna.

Neste capítulo, pretende-se desenvolver um modelo numérico que tem como objectivo fundamental a concretização do modelo matemático anteriormente apresentado, em regime estacionário e regime transiente, através da determinação das grandezas necessárias à descrição física do problema e a obtenção de resultados para a gama de variáveis independentes do sistema de modo o mais alargado possível, dentro dos limites de funcionamento da instalação. Neste contexto, é considerada a possibilidade de criação de uma interface que usufrua dos módulos já testados, dos modelos do comportamento hidrodinâmico e da transferência de massa, e permita a transferência de dados de forma o mais cuidada possível e com um tempo de cálculo reduzido.

Na resolução do problema que caracteriza o estado estacionário, traduzido por um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs), considera-se uma abordagem como se tratasse de um tipo de problema com condições iniciais conhecidas (PCI), dito também, de valores iniciais conhecidos, isto é, admite-se que são conhecidas as concentrações das fases líquida e gasosa que entram, respectivamente, pelo topo e pela base da coluna. Por sua vez, a caracterização do estado dinâmico, traduzido por um sistema de EDPs, admite-se que são conhecidas as concentrações das fases líquida e gasosa no estado estacionário, ao longo da coluna e, também, as concentrações e os débitos das fases líquida e gasosa que entram na coluna ao longo do tempo.

A análise numérica que possibilita o enquadramento dos resultados numéricos entretanto obtidos, isto é, a identificação das condições para as quais as soluções obtidas por determinado método numérico adoptado convergem para a solução exacta, em que medida os erros de arredondamento (e outros) poderão, ou não, afectar a solução final do problema e qual o grau de precisão da solução aproximada obtida, é efectuada de modo relativamente exaustivo, assente na vasta bibliografia consultada que, tal como já era esperado, apesar de bastante abundante no que diz respeito a critérios de consistência, estabilidade e convergência em análise de métodos numéricos para resolução de PCIs constituídos por EDOs, é extremamente pobre quando se trata de EDPs associadas a problemas com equações hiperbólicas, tal como é este caso

concreto. Neste contexto, o tratamento destes pontos é efectuado com o aprofundamento possível, resumindo-se a uma exposição das condições de aplicabilidade dos métodos numéricos considerados, simulações e testes e, quando apropriado, a uma leve análise de erros, não sendo apresentada a demonstração de todos os teoremas utilizados. Essas demonstrações poderão, no entanto, ser vistas nas obras referenciadas na bibliografia enunciada no final deste capítulo.

Os modelos numéricos utilizados na obtenção da solução aproximada das duas vertentes deste problema, estacionária e dinâmica, são traduzidos em algoritmos, sendo a respectiva programação automática levada a cabo em ambiente de programação MatLab.

5.2 - Aspectos teóricos, gerais e fundamentais, a considerar na resolução numérica de problemas com equações diferenciais

Definição: Por solução de uma equação diferencial considera-se toda a função, tantas vezes derivável quanto seja a ordem da equação, que ao ser substituída naquela a converte numa identidade.

Apenas uma classe restrita de equações diferenciais que traduzem modelos matemáticos possui solução matemática simples, sendo o processo de resolução analítico tanto mais complicado quanto maior é a sua ordem, o que corresponde à passagem de uma situação em que a solução é uma função real de variável real para uma situação multi-variável e mais ainda se a equação é apresentada em derivadas parciais. A alternativa encontrada para ultrapassar esta dificuldade consiste em determinar uma solução aproximada através de um método numérico adequado que aproxime a derivada por discretização das equações do sistema e as integre numericamente.

5.2.1 - O domínio de discretização de equações com uma e duas variáveis independentes

Considere-se o caso particular de um domínio finito com duas dimensões (malha ou matriz rectangular), sobre a qual possam ser definidas condições de fronteira (ou de contorno) e condições iniciais que marcarão o ponto de partida para a determinação da solução de um problema concreto. Esta malha é constituída por um conjunto limitado de pontos de interesse (nós da malha) nos quais o sistema de equações diferenciais vai ser discretizado e sobre os quais se pretende conhecer os valores da função incógnita. O

número e a disposição desses nós dependem da exactidão com que se desejam essas soluções, podendo o passo de representação a utilizar para cada eixo ser distinto[1].

Considerando que NPz representa o número de pontos da malha no espaço em que se pretende calcular a função e que NPt corresponde ao número de pontos no tempo (ou no período) em que se pretende calcular a função, a malha de suporte à resolução numérica um sistema de equações diferenciais pode ser ilustrada do seguinte modo:

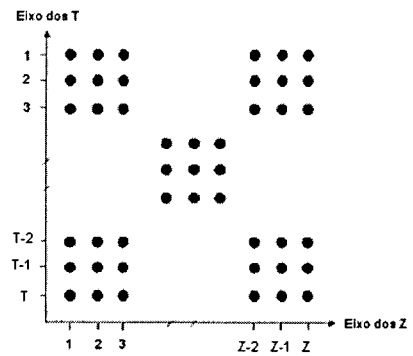


Figura 5.1 - Malha de suporte à resolução numérica um sistema de equações diferenciais com duas variáveis independentes

Definição: Chama-se domínio aberto sobre o qual se define a função ao conjunto Ω de R^n que satisfaz as duas condições seguintes:

- O conjunto Ω é um conjunto aberto, isto é, existe um raio $r > 0$ e pertencente a Ω tal que todo ponto $z \in R^n$ e para todo o ponto $a \in \Omega$ a distância $d(z,a) < r$.
- O conjunto Ω é conexo, isto é, não é possível encontrar dois conjuntos abertos não vazios Ω_i , $i = 1,2$ tais que $\Omega_1 \cap \Omega_2 = \varnothing$ e $\Omega_1 \cup \Omega_2 = \Omega$, isto é Ω se pode dividir em dois sectores separados.

Definição: Chama-se contorno ou fronteira do conjunto Ω ao conjunto $S(\Omega)$ formado pelos pontos $a \in R^n$ tais que, para todo raio $r > 0$, existem pontos z, tanto dentro como fora de R^n, tais que $d(z,a) < r$.

[1] De um ponto de vista estrito, a utilização de malhas rectangulares implica uma restrição nas geometrias analisáveis. De facto, tendo em conta que em geral todos os métodos numéricos conduzem a resultados aproximados, é razoável aproximar a geometria original a outra que se possa representar por nós equidistantes. Outra opção interessante do ponto de vista das aplicações, mas que caem fora do objectivo deste trabalho, consiste em utilizar malhas com distâncias irregulares entre nós ou inclusivamente juntar malhas de distinta densidade para obter maior precisão nas regiões em que as variações da concentração são mais rápidas.

Definição: Chama-se domínio fechado sobre o qual se define uma função ao conjunto união $\overline{\Omega} = \Omega \cup S(\Omega)$ de R^n.

Definição: Diz-se que um conjunto discreto de pontos $\Omega_{\Delta z,\Delta t} = \{z_i\}_{i=1}^{n} \times \{t_j\}_{i=1}^{m}$, geralmente designados por nós da malha, forma uma malha do intervalo $\Omega = [a,b] \times [c,d]$ se:

$$a = z_0 < z_1 < \cdots < z_{n-1} < z_n = b \tag{5-1}$$

e

$$c = t_0 < t_1 < \cdots < t_{n-1} < t_m = d \tag{5-2}$$

Definição: Define-se passo de discretização, ou passo da malha, como sendo a diferença entre dois nós consecutivos, isto é:

$$\Delta z_i = z_i - z_{i-1} \qquad i = 1,2,\cdots n \tag{5-3}$$

e

$$\Delta t_j = t_j - t_{j-1} \qquad j = 1,2,\cdots m \tag{5-4}$$

Caso estas distâncias sejam iguais, diz-se que a malha é uniforme ou de passo constante, caso contrário, diz-se que a malha é de passo variável sendo neste caso o valor do parâmetro passo da malha dado por:

$$\Delta z = \max_{1 \le i \le n} \Delta z_i \tag{5-5}$$

e

$$\Delta t = \max_{1 \le j \le n} \Delta t_j \tag{5-6}$$

No caso de uma malha de passo constante ter-se-á:

$$z_i = z_0 + i.\Delta z, \quad i = 1,2,\cdots Z \tag{5-7}$$

e

$$t_j = t_0 + j.\Delta t, \quad j = 1,2,\cdots T \tag{5-8}$$

Pelo que o passo da malha será dado por:

$$\Delta z = \frac{b-a}{NIz} \tag{5-9}$$

e

$$\Delta t = \frac{d-c}{NIt} \tag{5-10}$$

Sendo NIz e NIt o número de intervalos da malha.

5.2.2 - Distâncias e normas

Ao utilizar métodos numéricos para calcular a solução de um determinado problema, o estudo da aproximação efectuada implica a quantificação da "distância" entre o valor encontrado e o seu valor exacto.

Definição: Define-se métrica como sendo a distância d, entre duas funções f_1 e f_2. Esta aplicação satisfaz as seguintes propriedades:

1. $\forall f_1, f_2 \in F, d(f_1, f_2) = 0 \Rightarrow f_1 = f_2$ (5-11)
2. $\forall f_1, f_2 \in F, d(f_1, f_2) = d(f_2, f_1)$ (5-12)
3. $\forall f_1 \le f_2 \le f_3 \in F, \quad d(f_1, f_3) \le d(f_1, f_2) + d(f_2, f_3)$ (5-13)

Definição: Se o conjunto F, munido de uma métrica, é um espaço métrico, então:

$$\forall f_1, f_2 \in F, d(f_1, f_2) > 0 \tag{5-14}$$

Definição: Considera-se que a norma discreta de uma função definida sobre uma malha $\Omega_{\Delta z}$ é toda a aplicação $\|.\|$ traduzida por:

$$\|f(z)\| = \max_{z \in \Omega_{\Delta z}} f(z) \tag{5-15}$$

E que satisfaz as seguintes condições:

1. $\forall f \in F, \|f\| = 0 \Rightarrow f = 0$ (5-16)

2. $\forall f \in F, \forall \lambda \in R, \|k.f\| = |k|.\|f\|$ (5-17)

3. $\forall f_1, f_2 \in F, \|f_1 + f_2\| \leq \|f_1\| + \|f_2\|$ (5-18)

Definição: Se o espaço linear F, onde está definida uma norma, é um espaço normado, então:

$$\forall f \in F, \|f\| > 0 \quad (5\text{-}19)$$

Pelo exposto, se pode concluir que toda a norma induz uma métrica, isto é, se F é um espaço normado onde está definida uma norma $\|.\|$, então F é um espaço métrico com a métrica definida por:

$$\forall f_1, f_2 \in F, d(f_1, f_2) = |f_1 - f_2| \quad (5\text{-}20)$$

Generalização para R^n

Considere-se o escalar ε positivo pertencente a R e os vectores de R^n, $\underline{x} = \{x_1, x_2, x_3, \cdots\}$, $\underline{y} = \{y_1, y_2, y_3, \cdots\}$, $\underline{z} = \{z_1, z_2, z_3, \cdots\}$.

Definição: Considera-se distância entre dois vectores $\underline{x}$ e $\underline{y}$, do conjunto V, ao valor d que verifica as seguintes propriedades:

1. $\forall \underline{x}, \underline{y} \in R^n, d(\underline{x}, \underline{y}) \geq 0$ (5-21)

2. $\forall \underline{x}, \underline{y} \in R^n, d(\underline{x}, \underline{y}) = 0 \Rightarrow \underline{x} = \underline{y}$ (5-22)

3. $\forall \underline{x}, \underline{y} \in R^n, d(\underline{x}, \underline{y}) = d(\underline{y}, \underline{x})$ (5-23)

4. $\forall \underline{x} \leq \underline{y} \leq \underline{z} \in R^n, d(\underline{x}, \underline{z}) \leq d(\underline{x}, \underline{y}) + d(\underline{y}, \underline{z})$ (5-24)

5. $\forall \underline{x}, \underline{y} \in R^n, d(\underline{x}, \underline{y}) = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \cdots + (x_n - y_n)^n}$ (5-25)

Definição: Esfera aberta, ou bola aberta, de centro em $\underline{a}$, é o conjunto dos pontos de $\underline{x} \in R^n$ cuja distância a $\underline{a}$ é inferior ao raio r, isto é:

$$\forall \underline{a}, \underline{x} \in R^n, \|\underline{x} - \underline{a}\| < r \tag{5-26}$$

Definição: Define-se vizinhança de um vector $\underline{a}$, como sendo o conjunto dos pontos de $\underline{x} \in R^n$ cuja distância a $\underline{a}$ tem amplitude inferior a r, isto é:

$$\forall \underline{a}, \underline{x} \in R^n, V_\delta(\underline{a}) = \left\{ \underline{x} : \underline{x} \in R^n \wedge |\underline{x} - \underline{a}| < r \right\} \tag{5-27}$$

Definição: A norma real de ordem p, de um vector[2] $\underline{x}$ de R^n é uma função definida por[3]:

$$\|\cdot\|_p = \left(\sum_{i=1}^{n} |\underline{x}_i|^p \right)^{\left(\frac{1}{p}\right)} : R^n \rightarrow R_0^+ \tag{5-28}$$

E que satisfaz as seguintes condições:

1. $\forall \underline{x} \in R^n, \|\underline{x}\| = 0 \Rightarrow \underline{x} = 0$ (5-29)

2. $\forall \underline{x} \in R^n, \underline{x} \neq 0 \Rightarrow \|\underline{x}\| > 0$ (5-30)

3. $\forall \underline{x} \in R^n, \forall k \in C, \|k\underline{x}\| = |k| \, \|\underline{x}\|$ (5-31)

---

2 Também denominada de norma de Holder [Valença, 1993]

3 De entre as várias normas de vectores possíveis, as mais utilizadas são as seguintes:

- $\forall \underline{x} \in R^n, \|\underline{x}\|_1 = \sum_{i=1}^{n} |\underline{x}_i|$
- $\forall \underline{x} \in R^n, \|\underline{x}\|_2 = \left(\sum_{i=1}^{n} \underline{x}_i^{\,2} \right)^{\frac{1}{2}}$ (também conhecida como norma euclidiana)
- $\forall \underline{x} \in R^n, \|\underline{x}\|_\infty = \max_{1 \leq i \leq n} |\underline{x}_i|$

4. $\forall \underline{x}, \underline{y} \in R^n, \left\| \underline{x} + \underline{y} \right\| \leq \left\| \underline{x} \right\| + \left\| \underline{y} \right\|$ (5-32)

Definição: Seja $R^{n \times n}$ o conjunto das matrizes quadradas de ordem n com coeficientes reais. Como este conjunto é um espaço vectorial poder-se-á nele definir uma norma. Considerando que $\left\| \cdot \right\|_V$ representar a norma definida em R^n, a norma da matriz $\underline{\underline{A}} \in R^{n \times n}$, subordinada à norma vectorial, é um número dado pela aplicação $\left\| \cdot \right\| : R^{n \times n} \rightarrow R_0^+$ definida por[4]:

$$\left\| \underline{\underline{A}} \right\| = \max_{\|x\| \neq 0} \frac{\left\| \underline{\underline{A}}.\underline{x} \right\|_V}{\left\| \underline{x} \right\|_V} \tag{5-33}$$

Sendo $\underline{0}$ o vector nulo, a norma é uma função que verifica as seguintes propriedades:

1. $\forall \underline{\underline{A}} \in R^{n \times n}, \quad \left\| \underline{\underline{A}} \right\| = 0 \Leftrightarrow \underline{\underline{A}} = 0$ (5-34)

2. $\forall \underline{\underline{A}} \in R^{n \times n}, \underline{\underline{A}} \neq 0 \Rightarrow \left\| \underline{\underline{A}} \right\| > 0$ (5-35)

3. $\forall \underline{\underline{A}} \in R^{n \times n}, \forall k \in R, \quad \left\| k.\underline{\underline{A}} \right\| = \left| k \right|.\left\| \underline{\underline{A}} \right\|$ (5-36)

4. $\forall \underline{\underline{A}}, \underline{\underline{B}} \in R^{n \times n}, \quad \left\| \underline{\underline{A}} + \underline{\underline{B}} \right\| \leq \left\| \underline{\underline{A}} \right\| + \left\| \underline{\underline{B}} \right\|$ (5-37)

5. $\forall \underline{\underline{A}} \in R^{n \times n}, \forall \underline{x} \in R^n, \quad \left\| \underline{\underline{A}}.\underline{x} \right\| \leq \left\| \underline{\underline{A}} \right\|.\left\| \underline{x} \right\|$[5] (5-38)

---

[4] De entre as várias normas de matrizes possíveis, as mais utilizadas são as seguintes:

- Norma do máximo das somas por colunas: $\left\| \underline{\underline{A}} \right\|_1 = \max_{1 \leq j \leq n} \sum_{i=1}^{n} \left\| a_{ij} \right\|$
- Norma do máximo das somas por linhas: $\left\| \underline{\underline{A}} \right\|_\infty = \max_{1 \leq i \leq n} \sum_{ji=1}^{n} \left\| a_{ij} \right\|$
- Norma espectral (norma do máximo valor-próprio): $\left\| \underline{\underline{A}} \right\|_2 = \left[\rho\left(\underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{A}} \right) \right]^{1/2}$

[5] Quando esta propriedade é satisfeita a norma de uma matriz diz-se compatível com uma norma de um vector.

$$6.\quad \forall \underline{\underline{A}}, \underline{\underline{B}} \in R^{n\times n},\quad \left\| \underline{\underline{A}}.\underline{\underline{B}} \right\| \le \left\| \underline{\underline{A}} \right\| \cdot \left\| \underline{\underline{B}} \right\| \tag{5-39}$$

5.2.3 - Aproximação de funções reais de variável real baseada numa expansão em série de Taylor e equações de diferenças

A expansão em série de Taylor

Considere-se o polinómio inteiro em z de grau $n \in N_0$ e coeficientes reais $a_0, a_1, a_2, \cdots, a_n$:

$$P_n(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \cdots + a_n z^n \tag{5-40}$$

O cálculo das derivadas sucessivas até à ordem n é dado por:

$$\begin{aligned}
&P_n'(z) = a_1 + 2a_2 z + 3a_3 z^2 + \cdots + n.a_n z^{n-1} \\
&P_n''(z) = 2!a_2 + 2.3a_3 z + \cdots + n.(n-1)a_n z^{n-2} \\
&P_n'''(z) = 3!a_3 + \cdots + n.(n-1).(n-2)a_n z^{n-3} \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&P_n^{(n)}(z) = n!a_n
\end{aligned} \tag{5-41}$$

Fazendo $z = 0$ na equação em $P_n(z)$ e sucessivas derivadas, ter-se-á:

$$\begin{aligned}
&P_n(0) = a_0 && \Rightarrow && a_0 = P_n(0) \\
&P_n'(0) = a_1 && \Rightarrow && a_1 = P_n'(0) \\
&P_n''(0) = 2!a_2 && \Rightarrow && a_2 = \frac{P_n''(0)}{2!} \\
&P_n'''(0) = 3!a_3 && \Rightarrow && a_3 = \frac{P_n'''(0)}{3!} \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots && && \\
&P_n^{(n)}(0) = n!a_n && \Rightarrow && a_n = \frac{P_n^{(n)}(0)}{n!}
\end{aligned} \tag{5-42}$$

Deste modo, o polinómio das potências de z poderá se escrito do seguinte modo:

$$P_n(z) = P_n(0) + P_n'(0)z + \frac{P_n''(0)}{2!}z^2 + \cdots + \frac{P_n^{(n)}(0)}{n!}z^n \qquad (5\text{-}43)$$

Generalizando, poder-se-á obter o polinómio das potências de $(z-a)$ do seguinte modo:

$$P_n(z) = P_n(a) + P_n'(a)(z-a) + \frac{P_n''(a)}{2!}(x-a)^2 + \cdots + \frac{P_n^{(n)}(a)}{n!}(z-a)^n \qquad (5\text{-}44)$$

Estes dois polinómios são conhecidos por polinómios de Taylor.

A aproximação de funções reais de variável real

Teorema: (dito Teorema da aproximação de Weierstrass) Sejam $f = c(z)$ e $P = P_n(z)$, respectivamente, uma função contínua e um polinómio de z do intervalo $[a,b] \subset R$. Diz-se que um polinómio P aproxima a função f caso exista uma constante de erro e positiva tal que:

$$\forall \varepsilon \in R : |c(z) - P_n(z)| < e \qquad (5\text{-}45)$$

Considere-se a notação $c(z)$ para representar a solução exacta da função regular c no intervalo $[z_0, Z]$ e diferenciável até à ordem n. Esta função pode, também, ser desenvolvida em série de potências de $(z-z_0)$, através da aplicação das fórmulas de Taylor, da seguinte forma:

$$c(z) = c(z_0) + (z-z_0)c'(z_0) + \frac{(z-z_0)^2}{2!}c''(z_0) + \cdots + \frac{(z-z_0)^n}{n!}c^{(n)}(z_0) + \cdots \qquad (5\text{-}46)$$

Na prática, há que limitar o número de termos na expansão em série da função $c(z)$ a um número razoável, para os quais a expansão em série oferece uma boa aproximação.

Teorema: (dito Teorema de Taylor) Se a função c admite derivadas contínuas até à ordem n (inclusive) em $[z_0, Z]$, isto é, se $c \in C^n[z_0, Z]$, e se a derivada $c^{(n+1)}$ existir em $[z_0, Z]$ então, para todo o $z \in [z_0, Z]$, a função definida pela fórmula de Taylor pode ser escrita como uma soma de um polinómio com um resto, isto é:

$$c(z) = T_n(z, z_0) + R_n(z, z_0) \qquad (5\text{-}47)$$

Onde o polinómio de Taylor da função $c(z)$ em torno do ponto z_0 é dado por:

$$T_n(z, z_0) = c(z_0) + (z - z_0)c'(z_0) + \frac{(z - z_0)^2}{2!}c''(z_0) + \cdots + \frac{(z - z_0)^n}{n!}c^{(n)}(z_0)$$
$$= \sum_{k=0}^{n} \frac{c^{(k)}(z_0)}{k!}(z - z_0)^k \qquad (5\text{-}48)$$

E o resto (de Lagrange) de ordem n (ou de grau $(n+1)$) é dado por:

$$R_n(z, z_0) = \frac{(z - z_0)^{n+1}}{(n+1)!}c^{(n+1)}(\xi) \qquad (5\text{-}49)$$

Sendo ξ um ponto do intervalo $[z_0, Z]$ tal que $\xi = [z_0 + \theta(z - z_0)]$ com $0 < \theta < 1$.

Definição: Uma função f cujo resto da sua fórmula de Taylor verifique (5-47), para todo o $z \in [z_0 - e, z_0 + e]$ com e positivo e escolhido de forma adequada, diz-se analítica em z_0. Como a fórmula de Taylor é definida utilizando apenas informação relativa às derivadas da função num único ponto, as equações diferenciais que constituem o modelo de um problema são funções analíticas.

i. Equação de diferença progressiva ("forward difference")

Considere-se, a seguinte mudança de variável:

$$(z - z_0) = \Delta z \Rightarrow z = z_0 + \Delta z \qquad (5\text{-}50)$$

A fórmula de Taylor anteriormente apresentada poder-se-á escrever do seguinte modo:

$$c(z_0 + \Delta z) = c(z_0) + \Delta z.c'(z_0) + \frac{\Delta z^2}{2!}c''(z_0) + \cdots + \frac{\Delta z^n}{n!}c^{(n)}(z_0) + R_n \qquad (5\text{-}51)$$

Sendo $[z_0 + \theta.\Delta z]$ um ponto do intervalo $[z_0, Z]$, o resto de ordem n dado por:

$$R_n = \frac{\Delta z^n}{n!} c^{(n)}(\xi) = \frac{\Delta z^n}{n!} c^{(n)}[z_0 + \theta.\Delta z], \quad \text{com} \quad 0 < \theta < 1 \qquad (5\text{-}52)$$

Dada a dimensão infinitesimal de Δz, se na expansão acima se considerar desprezáveis os termos com a potência superior ou igual a dois, isto é, que o resto é de ordem $O(\Delta z^2)$, a fórmula de Taylor anteriormente apresentada dará origem à equação de diferença progressiva que poderá ser escrita do seguinte modo:

$$c(z) = c(z_0) + \Delta z.c_z(z_0) + O(\Delta z^2) \Rightarrow c_z(z_0) = \frac{c(z) - c(z_0) - O(\Delta z^2)}{\Delta z} \qquad (5\text{-}53)$$

ii. Equação de diferença regressiva ("backward difference")

Quando a série de Taylor é expandida com um incremento negativo $-\Delta z$ a equação de diferença obtida diz-se regressiva e é dada por:

$$c(z,t) = c(z_0,t_0) - \Delta z.c_z(z_0,t_0) + O(\Delta z^2) \Rightarrow c_z(z_0,t_0) = \frac{c(z_0,t_0) - c(z,t) - O(\Delta z^2)}{\Delta z} \qquad (5\text{-}54)$$

iii. Equação de diferença centrada

A equação de diferença centrada (ou simétrica) pode ser obtida por meio da média aritmética das equações de diferença progressiva e regressiva.

A aproximação de funções reais de duas variáveis reais

Seja o desenvolvimento em série de Taylor de uma função real de duas variáveis reais, $c(z,t)$, contínua numa vizinhança R^2 do ponto (z_0,t_0), tem a seguinte forma:

$$c(z,t) = c(z_0,t_0) + (z-z_0).c_z(z_0,t_0) + (t-t_0).c_t(z_0,t_0) + \\ + \frac{1}{2!}\left[(z-z_0)^2.c_{zz}(z_0,t_0) + 2(z-z_0).(t-t_0)c_{zt}(z_0,t_0) + (t-t_0)^2.c_{tt}(z_0,t_0)\right] + \\ + \frac{1}{3!}\left[(z-z_0)^3.c_{zzz}(z_0,t_0) + 3(z-z_0)^2(t-t_0)c_{zzt} + 3(z-z_0).(t-t_0)^2 c_{ztt}(z_0,t_0) + (t-t_0)^3 c_{ttt}(z_0,t_0)\right] + \cdots$$

(5-55)

Considerem-se, as seguintes mudanças de variável:

$$(z-z_0) = \Delta z \Rightarrow z = z_0 + \Delta z \qquad (5\text{-}56)$$

$$(t-t_0) = \Delta t \Rightarrow t = t_0 + \Delta t \qquad (5\text{-}57)$$

A fórmula de Taylor anteriormente apresentada poder-se-á escrever do seguinte modo:

$$c(z,t) = c(z_0,t_0) + \Delta z.c_z(z_0,t_0) + \Delta t.c_t(z_0,t_0) + \\ + \frac{1}{2!}\left[\Delta z^2.c_{zz}(z_0,t_0) + 2\Delta z.\Delta t.c_{zt}(z_0,t_0) + \Delta t^2.c_{tt}(z_0,t_0)\right] + \\ + \frac{1}{3!}\left[\Delta z^3.c_{zzz}(z_0,t_0) + 3\Delta z^2\Delta t c_{zzt}(z_0,t_0) + 3\Delta z.\Delta t^2 c_{ztt}(z_0,t_0) + \Delta t^3 c_{ttt}(z_0,t_0)\right] + \cdots$$

(5-58)

Soluções aproximadas obtidas por métodos numéricos baseados em série de Taylor

Os métodos numéricos baseados em série de Taylor dizem-se progressivos quando a série é expandida com um incremento positivo e, caso o incremento seja negativo, dizem-se regressivos.

Definição: Seja o valor absoluto de $R_n(x,x_0)$, também designado de erro de truncatura global (ou da aproximação), dado por:

$$\left|c(z) - T_n(z,z_0)\right| = \left|R_n(z,z_0)\right| = e_{TG} \qquad (5\text{-}59)$$

Se o valor η é um valor positivo que define a tolerância, previamente fixada, dado pela relação:

$$\max_{\xi \in I\{z,z_0\}} \left|R_n(z,z_0)\right| = \max\left|e_{TG}\right| < \eta \qquad (5\text{-}60)$$

Neste contexto, a aproximação da função, cujo erro de truncatura global não excede η, é dada por:

$$\hat{c}(z) \approx T_n(z, z_0) \tag{5-61}$$

i. Equações de diferenças progressivas

Se, na expansão acima, Δt for substituído por 0 e, dada a dimensão infinitesimal de Δz, considerando desprezáveis os termos com a potência superior ou igual a dois, a equação de diferença progressiva, será:

$$c(z,t) = c(z_0,t_0) + \Delta z.c_z(z_0,t_0) + O(\Delta z^2) \Rightarrow c_z(z_0,t_0) = \frac{c(z,t) - c(z_0,t_0) - O(\Delta z^2)}{\Delta z} \tag{5-62}$$

De modo análogo, se na expansão acima, Δz for nulo e, dada a dimensão infinitesimal de Δt, considerando desprezáveis os termos com a potência superior ou igual a dois ter-se-á:

$$c(z,t) = c(z_0,t_0) + \Delta t.c_t(z_0,t_0) + O(\Delta t^2) \Rightarrow c_t(z_0,t_0) = \frac{c(z,t) - c(z_0,t_0) - O(\Delta t^2)}{\Delta t} \tag{5-63}$$

ii. Equações de diferenças regressivas

A equação de diferença regressiva é obtida por meio da substituição de Δz por $-\Delta z$, no desenvolvimento realizado acima para a equação de diferença progressiva. Um raciocínio semelhante pode também ser efectuado para Δt, isto é:

$$c(z,t) = c(z_0,t_0) - \Delta z.c_z(z_0,t_0) + O(\Delta z^2) \Rightarrow c_z(z_0,t_0) = \frac{c(z_0,t_0) - c(z,t) - O(\Delta z^2)}{\Delta z} \tag{5-64}$$

e

$$c(z,t) = c(z_0,t_0) - \Delta t.c_t(z_0,t_0) + O(\Delta t^2) \Rightarrow c_t(z_0,t_0) = \frac{c(z_0,t_0) - c(z,t) - O(\Delta t^2)}{\Delta t} \tag{5-65}$$

iii. Equações de diferenças centradas

Cada equação de diferença centrada (ou simétrica) pode ser obtida por meio da média aritmética das equações de diferença progressiva e regressiva.

A convergência de uma função com desenvolvimento em série de potências

Seja z uma variável de R, $c(z)$ uma função dotada de derivadas de todas as ordens num intervalo que contem z_0 com desenvolvimento em série de Taylor e $R_n(z)$ o resto desta fórmula de Taylor. Prova-se [Swokowski, 1995] que, quando o valor de n é suficientemente grande, esta função $c(z)$ considerada pode ser aproximada a $\hat{c}(z)$ apenas se o seu polinómio de Taylor, se e só se o seu resto de ordem n for um infinitésimo, e converge para o valor dado pela soma da série de Taylor em z_0, isto é:

$$\lim_{n\to\infty} R_n = 0 \Rightarrow c(z) = \hat{c}(z) = \sum_{k=0}^{n} \frac{c^{(k)}(z_0)}{k!}(z - z_0)^{(k)} \qquad (5\text{-}66)$$

Considerando que sobre esta função $\hat{c}(z)$ pode ser efectuado um estudo análogo ao de uma série de potências[6], o intervalo de convergência da série é obtido a partir de:

---

6 Sabe-se que é válida a seguinte relação entre uma série de potências e o seu módulo:

$$\sum_{n=0}^{\infty} k_n(z-a)^n \le \sum_{n=0}^{\infty} \left|k_n(z-a)\right|^n$$

Pelo critério d'Alembert (ou da razão), esta série de potências é absolutamente convergente num intervalo centrado em a se:

$$\lim_{n\to\infty}\left|\frac{k_{n+1}(z-a)^{n+1}}{k_n(z-a)^n}\right| = |z-a|\lim_{n\to\infty}\left|\frac{k_{n+1}}{k_n}\right| < 1$$

Pelo que:

$$|z-a| < \lim_{n\to\infty}\left|\frac{k_n}{k_{n+1}}\right|$$

Designando por raio de convergência de uma função com desenvolvimento em série de potências de $(z-a)$ como sendo:

$$r = \lim_{n\to\infty}\left|\frac{k_n}{k_{n+1}}\right|$$

O intervalo de convergência desta série é o conjunto de valores de z para os quais se consegue obter uma série convergente e é dado por:

$$|z-a| < r \quad \Rightarrow \quad a - r < z < a + r$$

$$\lim_{n\to\infty}\left|\frac{\frac{c^{(n+1)}(z_0)}{(n+1)!}(z-z_0)^{(n+1)}}{\frac{c^{(n)}(z_0)}{n!}(z-z_0)^{(n)}}\right|<1 \qquad (5\text{-}67)$$

$$|z-z_0|\lim_{n\to\infty}\left|\frac{c^{(n+1)}(z_0)}{(n+1).c^{(n)}(z_0)}\right|<1 \qquad (5\text{-}68)$$

$$|z-z_0|<r \quad \Leftrightarrow \quad \Delta z<r \qquad (5\text{-}69)$$

Atendendo a que a série das derivadas de uma função tem o mesmo intervalo de convergência da série da função, sendo os respectivos intervalos de convergência também iguais, esta série é convergente no intervalo considerado, e a soma de um número finito de termos da série de Taylor é equivalente à solução particular procurada. A representação gráfica do intervalo de convergência é efectuada atendendo à definição de distância entre dois pontos e vizinhança de um ponto, da seguinte forma:

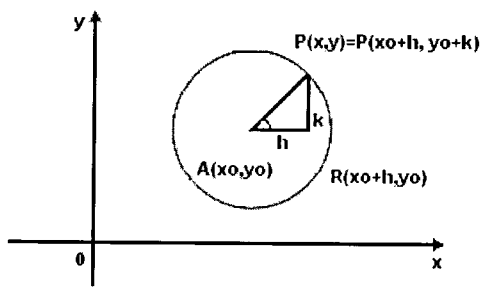


Figura 5.2 - Representação gráfica do intervalo de convergência de uma série de potências

Pela figura, pode ver-se que o triângulo $(P_1P_2P_3)$ é rectângulo em P_2 e existe uma infinidade de pontos na vizinhança de P_1. Considerando que:

$$\Delta y=\Delta x..tg(\alpha) \qquad (5\text{-}70)$$

e que

$$tg(\alpha)=m \qquad (5\text{-}71)$$

obter-se-á:

$$\Delta y=\Delta x..m \qquad (5\text{-}72)$$

A passagem de um ponto $P_1(x_0, y_0)$ para um ponto $P_3(x, y)$ é feita, parcialmente, através do ponto $P_2(x_0 + \Delta x, y_0)$, pois efectuando um acréscimo Δx a x_0, ter-se-á para y_0 um acréscimo $\Delta y = \Delta x..m$. Logo, o ponto $P_3(x, y)$ é, então obtido da seguinte forma:

$$P_3(x, y) = P_3(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) \tag{5-73}$$

O interesse desta demonstração será mais tarde evidenciado na escolha do melhor passo de discretização de um método numérico de passo único dentro de um intervalo de estabilidade absoluta.

Generalização para R^n

Considere-se a função real de n variáveis reais traduzida por um polinómio de Taylor. A convergência pode ser abordada de forma matricial do seguinte modo:

Definição: A sucessão de vectores de R^n dada por $\{\underline{x}_k\}_{k=1,2,\cdots}$ diz-se convergente para $\underline{\hat{x}} \in R^n$ se para todo ε positivo existir uma ordem k_0 tal que para todo $k > k_0$ se tem $\|\underline{x}_k - \underline{\hat{x}}\| < \varepsilon$. Neste contexto poder-se-á escrever:

$$\lim_{k\to\infty} \|\underline{x}_k - \underline{\hat{x}}\| = 0 \tag{5-74}$$

pelo que o limite da sucessão $\underline{x}_k$ considerada, é traduzido por:

$$\lim_{k\to\infty} \underline{x}_k = \underline{\hat{x}} \tag{5-75}$$

Definição: Considerando que a sucessão de matrizes de R^n (de ordem n) é dada por $\{\underline{\underline{A}}_k\}_{k=1,2,\cdots}$, com $\underline{\underline{A}}_k = \lfloor a_{i,j} \rfloor_k$, e admitindo que existem os limites $\lim_{k\to\infty}(a_{i,j})_k = a_{i,j}$ $, i = 1,2,\cdots,n; j = 1,2,\cdots,n$, $\underline{\underline{A}} \in R^n \times R^n$ diz-se convergente para $\underline{\underline{\hat{A}}} \in R^n \times R^n$ se para todo ε positivo existir uma ordem k_0 tal que para todo $k > k_0$ se tem $\|\underline{\underline{A}}_k - \underline{\underline{\hat{A}}}\| < \varepsilon$. Neste contexto poder-se-á escrever:

$$\lim_{k\to\infty} \|\underline{\underline{A}}_k - \underline{\underline{\hat{A}}}\| = 0 \tag{5-76}$$

pelo que o limite da sucessão $\underline{\underline{A}}_k$ considerada, é traduzido por:

$$\lim_{k\to\infty} \underline{\underline{A}}_k = \underline{\underline{\hat{A}}} \qquad (5\text{-}77)$$

5.2.4 - Álgebra matricial e resolução numérica de um problema diferencial linear

A utilização da álgebra de matrizes é praticamente uma necessidade na resolução numérica de problemas lineares, pois permite que sistemas de equações e conjuntos de dados sejam representados de forma compacta e operacional e, no caso de matrizes de grande dimensão, permite ainda o seu armazenamento e processamento tirando partido da sua estrutura, poupando memória e tempo de cálculo.

Matrizes que merecem destaque especial

Um dos aspectos fundamentais a considerar no tratamento de um problema colocado na forma matricial susceptível de resolução por computador é o da organização da memória do computador. De facto, consoante a estrutura e propriedades de uma matriz assim se poderá seleccionar por um esquema de armazenamento adequado, dentro dos possíveis.

Definição: A estrutura de uma matriz corresponde à forma como se organizam os seus elementos (por exemplo, se é ou não simétrica)

Definição: Uma matriz diz-se densa quando apresenta muitos elementos não nulos na sua composição.

Definição: Uma matriz diz-se esparsa quando apresenta muitos elementos nulos na sua composição. Os sistemas com matrizes esparsas são característicos de modelação de problemas onde existem, sobretudo, princípios de influência local.

Definição: Uma matriz esparsa diz-se estruturada se os seus elementos não nulos estão localizados em posições que formam um padrão regular conhecido *a priori*. É o caso das matrizes banda, cujos elementos não nulos se concentram em torno de um pequeno número de diagonais paralelas à diagonal principal ou, em alternativa, agrupados por blocos (sub-matrizes densas) do mesmo tamanho formando um padrão regular em torno de um pequeno número de blocos de diagonais.

Definição: Uma matriz esparsa diz-se não estruturada se os seus elementos não nulos se encontrarem dispostos de forma irregular.

Definição: Define-se o grau de esparsidade de uma matriz como:

$$\text{Grau de esparsidade} = \frac{\text{nº de elementos nulos da matriz}}{\text{nº de elementos total da matriz}} \qquad (5\text{-}78)$$

Definição: Uma matriz $\underline{\underline{A}} = [a_{ij}]_{i,j=1}^{n}$ diz-se simétrica quando coincide com a sua transposta.

Definição: Uma matriz $\underline{\underline{A}} = [a_{ij}]_{i,j=1}^{n}$ diz-se estritamente diagonal dominante (EDD) se for estritamente diagonal dominante por linhas, isto é:

$$|a_{ii}| > \sum_{j=1, j\neq i}^{n} |a_{ij}| \qquad (5\text{-}79)$$

ou se for estritamente diagonal dominante por colunas, isto é:

$$|a_{jj}| > \sum_{i=1, i\neq j}^{n} |a_{ij}| \qquad (5\text{-}80)$$

A resolução numérica de problemas diferenciais lineares de grande dimensão

A forma comum de resolver numericamente EDPs consiste em discretizá-las, isto é, aproxima-las por equações que envolvam um número finito de incógnitas. Existem diversas formas de discretizar EDPs. O método mais simples utiliza aproximações por diferenças finitas. Segue-se o método dos elementos finitos e método dos volumes finitos. O método das diferenças finitas é baseado em aproximações locais das derivadas parciais numa EDP provenientes de uma expansão em série de Taylor. Este método é bastante simples de definir e relativamente fácil de implementar (é também particularmente indicado para regiões simples como por exemplo rectângulos e quando é possível utilizar malhas uniformes). No sistema resultante deste tipo de discretização é frequente a ocorrência de uma matriz dos coeficientes das incógnitas esparsa com uma grande dimensão e bem estruturada.

O tratamento numérico adequado destas matrizes é crucial uma vez que, considerando que o armazenamento e a realização de operações matemáticas com elementos nulos são tarefas desnecessárias, o armazenamento de elementos não nulos da matriz assim como os esforços computacionais a eles associados podem ser poupados.

As técnicas de manipulação esparsas baseiam-se no princípio de que os elementos nulos não necessitam ser armazenados e, uma vez conhecida a estrutura da matriz, utilizar um método standard, directo ou iterativo, para encontrar a solução. Estes métodos numéricos de resolução são também denominados de métodos de variável discreta, uma vez que o seu principal objectivo reside no facto de se pretender calcular aproximações para a solução exacta num conjunto de pontos discretos e distintos de uma malha limitada. Neste contexto, os métodos iterativos são preferencialmente utilizados, na medida em que são métodos competitivos face aos métodos directos estes sim considerados mais vantajosos quando aplicados a matrizes densas ou de pequena dimensão.

i. Métodos directos

Num método directo de resolução a operação principal são os produtos matriz-vector. O desempenho destas operações pode variar significativamente em computadores de elevada performance caso a matriz esteja regularmente estruturada. Para tirar vantagem do elevado número de elementos nulos, devem ser considerados esquemas especiais de armazenamento com o objectivo principal de representar apenas os elementos não nulos e assim executar as operações matriciais mais comuns.

O esquema mais simples de armazenamento de matrizes esparsas é o denominado formato de coordenadas onde a estrutura dos dados é composta a partir de três entradas:

1. uma entrada real que contenha todos dos valores não nulos (reais ou complexos) com qualquer ordem
2. uma entrada inteira contendo os índices correspondentes à linha onde está localizado cada valor
3. uma entrada inteira contendo os índices correspondentes à coluna onde está localizado cada valor

Estes três vectores de entrada possuem o comprimento equivalente ao número de elementos não nulos da matriz dos coeficientes das incógnitas do sistema.

Os métodos directos são aqueles que, admitindo não haver erros de arredondamento ou quaisquer outros, nos permitem obter a solução exacta do problema num número finito de operações aritméticas, baseando-se no processo de eliminação de Gauss que consiste em transformar o sistema $\underline{\underline{A}}.\underline{x} = \underline{b}$ num sistema equivalente $\underline{\underline{U}}.\underline{x} = \underline{c}$, onde $\underline{\underline{U}}$ é uma matriz triangular superior, através de operações elementares efectuadas na matriz ampliada. O método da eliminação de Gauss tem como desvantagem a alteração do valor dos termos independentes $(\underline{c} \neq \underline{b})$. Para ultrapassar esta dificuldade pode utilizar-se o método $L.U$ de triangularização, que consiste em decompor a matriz $\underline{\underline{A}}$ do sistema na forma $\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{L}}.\underline{\underline{U}}$, onde $\underline{\underline{L}}$ é uma matriz triangular inferior e $\underline{\underline{U}}$ uma matriz triangular

superior. A utilização deste método implica a decomposição do sistema e a sua resolução através de duas etapas, em cada uma das quais se resolve um sistema triangular.

A maior parte destes métodos directos para resolução de problemas com matrizes esparsas utilizam uma factorização LU da matriz original e tentam minimizar o custo minimizando os preenchimentos, isto é, os elementos não nulos são introduzidos durante o processo de eliminação em posições que eram inicialmente zeros.

ii. Métodos iterativos

O sistema de equações lineares que se obtém após a aplicação do método de discretização possui tantas incógnitas quantos os pontos (ou nós da malha) que se consideraram no domínio. Um sistema deste tipo poder-se-á resolver directamente mas em determinados casos a quantidade de incógnitas é de tal modo elevada, que a solução directa se torna impossível ou muito dispendiosa. Dado que uma das maiores dificuldades na resolução de sistemas lineares de grande dimensão reside no cálculo da matriz inversa $\underline{\underline{A}}^{-1}$, a melhor opção nestes casos consiste em utilizar métodos iterativos. Os métodos iterativos para resolver um sistema possível e determinado deste tipo consiste em, partindo de uma aproximação inicial $\underline{\hat{x}}_0$ para a solução do sistema $\underline{\hat{x}}$, gerar uma sucessão de vectores de aproximação $\{\underline{x}_i\}$ convergente para $\underline{\hat{x}}$.

Os métodos a considerar pertencem à classe dos métodos do ponto fixo e adoptam, geralmente, uma estratégia de simplificação dos cálculos que consiste em substituir a matriz inversa por outra de fácil inversão, transformando o problema $\underline{\underline{A}}.\underline{x} = \underline{b}$ num outro, equivalente, a partir da decomposição da matriz $\underline{\underline{A}}$ na forma $\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{S}} - \underline{\underline{P}}$, onde se considera $\underline{\underline{S}}$ uma matriz facilmente invertível, mais simples que $\underline{\underline{A}}$. Substituindo no sistema original, ter-se-á:

$$\left(\underline{\underline{S}} - \underline{\underline{P}}\right)\underline{x} = \underline{b} \qquad (5\text{-}81)$$

Deste modo, o sistema passa a ser traduzido por:

$$\underline{\underline{S}}.\underline{x} = \underline{b} + \underline{\underline{P}}.\underline{x} \qquad (5\text{-}82)$$

A partir desta transformação, e considerando uma aproximação inicial dada por $\underline{\hat{x}}_0$ poder-se-á escrever o método iterativo, na forma:

$$\underline{x}_{i+1} = \underline{\underline{S}}^{-1}\left(\underline{b} + \underline{\underline{P}}.\underline{x}_i\right) \quad , i = 0,1,\cdots \qquad (5\text{-}83)$$

Se $\underline{x}$ é a solução procurada, o erro no passo $i+1$ é traduzido por:

$$\left\|\underline{\hat{x}}_{i+1}-\underline{x}\right\| = \left\|\underline{\underline{S}}^{-1}\underline{\underline{P}}\left(\underline{\hat{x}}_i-\underline{x}\right)\right\| \le \left\|\underline{\underline{S}}^{-1}\underline{\underline{P}}\right\|.\left\|\left(\underline{\hat{x}}_i-\underline{x}\right)\right\| \quad ,i=0,1,\cdots \tag{5-84}$$

Pelo que:

$$\left\|\underline{\hat{x}}_{i+1}-\underline{x}\right\| \le \left\|\underline{\underline{S}}^{-1}\underline{\underline{P}}\right\|_{i+1}.\left\|\left(\underline{\hat{x}}_0-\underline{x}\right)\right\| \tag{5-85}$$

Este processo iterativo termina quando se atingem os critérios de paragem estabelecidos, sendo os critérios de paragem mais frequentes o critério do erro absoluto, o critério do erro relativo e o critério do número máximo de iterações. Como exemplos de métodos iterativos mais usuais ter-se-ão o método de Jacobi, o método de Gauss-Seidel e o Método de Super-Relaxamento.

5.2.5 - Análise numérica de um problema matemático que envolva equações diferenciais

Na resolução de um problema matemático que envolve equações diferenciais, o cálculo numérico de integrais consiste em substituir um processo infinito e contínuo por um processo finito e discreto de modo a aproximar a derivada de uma função através de uma equação de diferenças finitas. Ao considerar um número finito e discreto de parcelas na fórmula da soma, o algoritmo de cálculo considera apenas uma sequência finita de operações aritméticas básicas pelo que é cometido um erro de truncatura, ou de discretização, que é necessário estimar. Por outro lado, a implementação do algoritmo de um método de resolução de um problema matemático num computador, para além de implicar a consideração de um domínio finito e discreto, implica a consideração de limitações operacionais da própria máquina. Neste contexto, a produção de uma solução aproximada é inevitável pelo que se impõe de imediato a avaliação da discrepância entre a solução exacta e a solução aproximada calculada.

Os resultados de um problema matemático obtidos a partir de um processo de cálculo numérico realizado num computador, que aparecem como aproximações, são portadores de erros cuja proveniência pode ser traduzida, sucintamente, do seguinte modo:

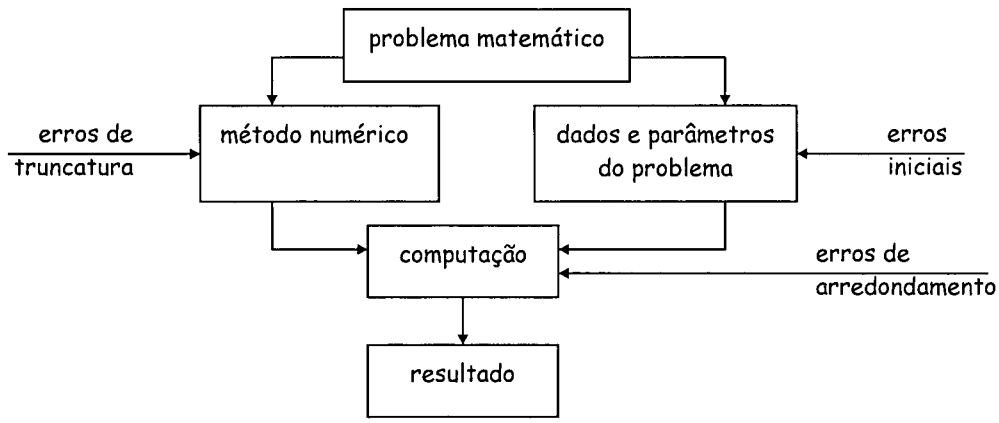


Figura 5.3 - Ocorrência de erros num processo de resolução de um problema matemático num computador [Valença, 1993]

De acordo com esta representação, os erros iniciais são inerentes ao problema matemático propriamente dito, os erros de truncatura são devidos ao método numérico utilizado e os erros de arredondamento são devidos ao processo de cálculo utilizado pela máquina. A acumulação e propagação destes erros afecta, por vezes de forma significativa, o resultado final.

A compreensão e análise dos efeitos provocados ao considerar este tipo de representação e de processo de resolução implicam o estudo centrado em três pontos fundamentais:

i. Análise da aritmética computacional considerada;
ii. Análise da formulação do problema matemático propriamente dito;
iii. Análise do método numérico que possibilita a resolução do problema matemático.

A análise da aritmética computacional

i. Enquadramento

Nas máquinas usualmente utilizadas, a representação de entidades numéricas possui um número finito e fixo de dígitos. O número de símbolos básicos de um sistema de numeração é designado por base desse sistema. Os computadores digitais ao armazenar a informação em dispositivos físicos de memória, designados por "bit", que se associam aos dígitos 0 e 1, utilizam a representação de números na base binária. O número de "bits" disponíveis para a representação de números inteiros determina qual o maior número inteiro que é possível representar num computador, pelo que todos os inteiros entre 0 e este valor possuem representação exacta, assim como são exactas as

operações aritméticas cujos operandos e resultados sejam exactos nesta gama. Neste contexto, k "bits" permitem 2^k configurações.

Considerando b é um inteiro positivo designado por base, t é um inteiro designado por expoente e m um número real não negativo designado por mantissa, a representação de um número real x através de notação científica, possui a seguinte representação normalizada:

$$x = \pm m.b^t \quad em\ que \quad \begin{cases} m = 0 & se\ x = 0 \\ b^{-1} \le m < 1 & se\ x \neq 0 \end{cases} \tag{5-86}$$

Dado que para representar todos os números reais, a mantissa e o expoente exigiriam um número infinito de dígitos, a notação científica, tal como foi apresentada, não é passível de ser implementada em computador. Para ultrapassar esta dificuldade, é considerado o sistema de representação em ponto flutuante de base b, cuja mantissa ocupa um número finito p de dígitos de base b e cujo expoente pode utilizar, no máximo, q de dígitos de base b, pelo que todos os números reais x podem ser representados na forma[7]:

$$x = \pm m.b^t \quad em\ que \quad \begin{cases} b^{-1} \le m \le 1 - b^{-p} \\ |t| \le b^{-q} - 1 \end{cases} \tag{5-87}$$

ii. Erros na aritmética em ponto flutuante

A representação de todos os números reais num sistema $FP(b,p,q)$ implica a consideração de erro de truncatura e de erro de arredondamento[8].

Enquanto que no erro de truncatura, com notação $FP(b,p,q,T)$, apenas se desprezam os dígitos do número real que não cabem na mantissa, no erro de arredondamento o número real é representado pelo número do sistema $FP(b,p,q)$ que lhe está mais próximo em valor absoluto. A técnica de arredondamento que deve ser utilizada é a conhecida por técnica de arredondamento simétrico e a notação utilizada corresponde a $FP(b,p,q,A)$.

---

7 Situações em que o expoente do número excede q são designadas por "overflow" (ou "underflow" se for negativo).

8 A representação de números reais num computador, através da associação de um número real a um elemento do sistema de numeração utilizado pela máquina está regulamentada. A norma IEEE 754, de 1985, especifica as regras que a aritmética de ponto flutuante que uma máquina deve obedecer.

iii. Análise directa de erros

A análise directa de erros consiste em estimar a cada operação (a cada passo) o erro do resultado obtido e, consequentemente, o erro do resultado final. De facto, regra geral, o modo como os números são representados numa máquina, assim como o modo como as operações aritméticas são aí executadas, dão origem a erros de arredondamento, pelo que a solução obtida será seriamente influenciada pela implementação de um qualquer método numérico.

Quando um número real, resultado de operações aritméticas na máquina ou apenas dado introduzido pelo operador, não pertence ao sistema de numeração de um computador então passa a ser representado, por arredondamento, através de um número desse sistema. A discrepância entre o valor real e o valor arredondado é denominada de erro de arredondamento. As duas medidas que podem ser utilizadas para quantificar o erro de arredondamento são o erro absoluto de arredondamento e o erro relativo de arredondamento.

Assim, considere-se $x = m.b^t$ um número real de valor desconhecido e $\hat{x} = \hat{m}.b^t$ um número real num sistema de ponto flutuante, isto é, um valor aproximado de x.

Definição: Seja $\hat{x}$ um valor aproximado de x. Diz-se que o erro absoluto de arredondamento de x é dado por:

$$E(x) = \hat{x} - x = (\hat{m} - m)b^t \tag{5-88}$$

Definição: Seja $\hat{x}$ um valor aproximado de x com $x \neq 0$. Diz-se que o erro relativo de arredondamento de x é dado por:

$$e(x) = \frac{\hat{x} - x}{x} = \frac{E(x)}{x} \tag{5-89}$$

É prática corrente utilizar os valores destes dois tipos fundamentais de erros, os erros absoluto e relativo de arredondamento, em módulo, uma vez que, para a maioria dos problemas, não tem significado relevante saber se o erro de arredondamento foi cometido por defeito ou por excesso.

Assim, ter-se-á como majorantes para o erro absoluto:

$$|E(x)| = |\hat{m} - m| \leq \begin{cases} b^{-p}, FP(b,p,q,T) \\ \frac{1}{2}b^{-p}, FP(b,p,q,A) \end{cases} \quad (5\text{-}90)$$

E como majorantes para o erro relativo:

$$|e(x)| = \left|\frac{\hat{m}.b^t - m.b^t}{m.b^t}\right| = \left|\frac{\hat{m} - m}{m}\right| \leq \begin{cases} b^{1-p}, FP(b,p,q,T) \\ \frac{1}{2}b^{1-p}, FP(b,p,q,A) \end{cases} \quad (5\text{-}91)$$

No entanto, dado que o erro absoluto de arredondamento não é suficiente para aferir a qualidade de uma aproximação, é usual considerar a representação o erro relativo de arredondamento (que é uma quantidade adimensional) sob a forma de percentagem uma vez que este erro permite obter uma maior informação quanto à precisão da aproximação que o erro absoluto oferece.

A estimativa dos erros de arredondamento ou dos seus limites superiores permitem avaliar o efeito dos erros de arredondamento nos resultados do cálculo numérico. A unidade u, de erro de arredondamento do sistema de vírgula flutuante que o computador utiliza é dada pelo segundo membro destas desigualdades, mesmo quando este opera por truncatura. Neste contexto é válida a relação:

$$\hat{x} = (1 + e(x))x \quad , com\ |e(x)| \leq u \quad (5\text{-}92)$$

Dado que na representação de números num computador, a mantissa é limitada ao número de dígitos que a máquina permite armazenar, há necessidade de o aproximar por um outro que aí possa ser representado, devendo essa aproximação ser efectuada através dos processos correntes de arredondamento. Assim, para que todo o número seja obtido a partir de um valor exacto através de um arredondamento adequado que possua todas as suas casas decimais e todos os seus algarismos significativos correctos, dever-se-ão ter em conta as seguintes definições:

Definição: Seja $\hat{x}$ um valor aproximado de x. Diz-se que $\hat{x}$ tem k casas decimais correctas se e só se:

$$|E(\hat{x})| \leq 0.5 \times 10^{-k} \quad (5\text{-}93)$$

Definição: Na representação decimal de um número, um algarismo diz-se significativo se é diferente de zero, sendo o zero um número também considerado significativo, excepto quando utilizado para fixar o ponto

decimal. Seja $\bar{x}$ um valor aproximado de x. Diz-se que $\hat{x}$ tem k algarismos significativos correctos se e só se:

$$|e(\hat{x})| \leq 5 \times 10^{-k} \qquad (5\text{-}94)$$

No que respeita à precisão da máquina utilizada no cálculo, há a referir que uma máquina é tanto mais precisa quanto menor for o seu zero. O chamado zero da máquina, ε, é definido com sendo o menor número que se pode representar de modo a satisfazer a seguinte relação:

$$(1+\varepsilon) > 1 \qquad (5\text{-}95)$$

Os erros de arredondamento estão, de certa forma, relacionados com imprecisões resultantes de medições incorrectas que afectam os dados de um determinado problema, ou com simplificações impostas ao modelo matemático utilizado na descrição do fenómeno físico em questão. Desta forma, este tipo de erros foge, normalmente, ao controlo do analista numérico sem formação específica em engenharia uma vez que não são fáceis de quantificar.

Análise da formulação de um problema matemático

A obtenção de majorantes do erro em expressões com um grau de complexidade elevado é, por vezes, bastante difícil de conseguir, o que inviabiliza uma análise directa do erro, tal como anteriormente apresentada. Neste contexto, a estimativa dos erros cometidos no resultado final é levada a cabo através de uma análise de erros indirecta (regressiva ou inversa).

i. <u>Análise indirecta de erros</u>

A análise de erros indirecta (ou inversa) consiste em considerar o resultado final obtido como resultado exacto do problema que resulta de uma alteração nos dados e parâmetros do problema inicial. Assim, seja o problema traduzido por $c(z) = f(z)$, onde o resultado $c(z)$ é obtido a partir de uma função f que se associa um dado z. Seja Z o conjunto dos valores possíveis de z, isto é, o conjunto dos dados do problema (ou seja, o domínio da função do problema) e C o conjunto dos valores dos resultados possíveis $c(z)$ do problema, ou seja, o contradomínio da função do problema.

Quando se efectuam cálculos em aritmética de precisão finita são obtidos, em vez de valores exactos $c(z)$, valores aproximados $\hat{c}(z)$ através de uma função de

aproximação f_a que representa o algoritmo de cálculo utilizado com os efeitos de todos os erros cometidos, isto é:

$$\hat{c}(z) = f_a(z) \tag{5-96}$$

Sendo desconhecida esta função de aproximação f_a , o relacionamento entre os valores exactos $c(z)$ e os valores aproximados $\hat{c}(z)$ necessário para o cálculo do erro cometido, é conseguido de forma indirecta, isto é, é obtido através da consideração do resultado final obtido $\hat{c}$ como sendo um resultado exacto do problema que resulta da aplicação de uma função a dados ligeiramente perturbados $\hat{z}$, ou seja:

$$\hat{c} = f(\hat{z}) \tag{5-97}$$

Neste contexto, e admitindo que a função $c(z)$é continuamente diferenciável, o erro absoluto poderá ser calculado a partir da aplicação do teorema do valor médio, do seguinte modo:

$$\forall \xi \in]z, \hat{z}[, E(c(z)) = \hat{c}(z) - c(z) = f(\hat{z}) - f(z) = f'(\xi)(\hat{z} - z) \tag{5-98}$$

Nesta expressão, o valor da derivada da função f na vizinhança de z vai determinar a forma como o erro se propaga no resultado final, isto é, se o valor absoluto da derivada for grande, então existe um efeito de ampliação dos erros, caso contrário, os erros são reduzidos.

Se $c(z) \neq 0$ o erro relativo é dado por:

$$e(c(z)) = \frac{\hat{c}(z) - c(z)}{c(z)} = \frac{z.f'(\xi)}{f(z)} . \frac{\hat{z} - z}{z} \tag{5-99}$$

Admitindo que os valores de $\hat{z}$ e z estão muito próximos, poder-se-á escrever:

$$f'(\xi) \approx f'(z) \tag{5-100}$$

Pelo que:

$$e(c(z)) = \frac{\hat{c}(z) - c(z)}{c(z)} \approx \frac{z.f'(z)}{f(z)} . \frac{\hat{z} - z}{z} \tag{5-101}$$

BIBLIOTECA F.E. PORTO

ii. Número de condição de uma função

Dado que a propagação dos erros relativos é determinada por um factor bastante diferente daquele que se verifica aquando da determinação dos erros absolutos, deve considerar-se o número de condição de uma função f no ponto x dado por:

$$cond\,(c(z)) = cond\,(f(z)) = \left|\frac{z.f'(z)}{f(z)}\right| \qquad (5\text{-}102)$$

Definição: Uma função diz-se bem condicionada se o seu número de condição for pequeno e, caso contrário, diz-se mal condicionada.

Neste contexto, existe, sem sombra de dúvida, duas razões fundamentais para analisar a solução, obtida numericamente, de um determinado problema. A primeira razão tem um carácter puramente calculista, uma vez que o número de operações efectuadas e a precisão dos cálculos acumulam erros que se devem minimizar. A segunda razão é intrínseca ao sistema propriamente dito, pois as soluções podem sofrer alterações significativas quando os dados iniciais são significativamente alterados, o que acontece frequentemente quando esses dados provêm de medições físicas as quais acarretam, implicitamente, um certo grau de incerteza.

iii. O condicionamento de um sistema linear

Considere-se o sistema linear, onde $\underline{\underline{A}}$ representa a matriz dos coeficientes do sistema pertencente ao conjunto das matrizes reais de ordem n, $R^{n\times n}$, $\underline{x} \in R^n$ o vector das incógnitas do problema e $\underline{b} \in R^n$ o vector dos termos independentes, traduzido por:

$$\underline{\underline{A}}.\underline{x} = \underline{b} \qquad (5\text{-}103)$$

Definição: Um sistema de equações lineares diz-se possível e determinado se tem solução única.

Definição: Para que um sistema de equações lineares seja determinado é necessário que a matriz $\underline{\underline{A}}$ seja invertível, isto é, não singular.

Teorema: A matriz $\underline{\underline{A}}$ é invertível se e só se existir uma matriz $\underline{\underline{I}}$ com norma $\left\|\underline{\underline{I}}\right\| = 1$, a matriz identidade, tal que satisfaz a seguinte equação:

$$\underline{\underline{I}} = \underline{\underline{A}}^{-1}.\underline{\underline{A}} \tag{5-104}$$

A solução do sistema de equações lineares possível e determinado é dada por:

$$\underline{x} = \underline{\underline{A}}^{-1}\underline{b} \tag{5-105}$$

Considerando que a maior parte dos elementos da matriz dos coeficientes e do vector independente são aplicações inexactas, devido ao facto de serem utilizados dados provenientes de resultados experimentais forçosamente afectados de erro ou devido a erros computacionais que ocorrem através de operações que possuem erros de arredondamento, ou mesmo do próprio armazenamento dos elementos em uma aritmética finita, é necessário analisar previamente o condicionamento de um problema matemático para viabilizar a implementação de um algoritmo.

A análise do condicionamento de um problema matemático consiste em identificar se, perante uma determinada perturbação nos elementos do sistema proposto, se verificam, ou não, alterações significativas na expressão do vector da solução $\underline{x}$ do problema, isto é, se são ou não produzidos grandes resíduos. Essa análise é efectuada a partir do estudo do número de condição da matriz dos coeficientes das incógnitas $\underline{\underline{A}}$.

Definição: A definição de número de condição de uma matriz $\underline{\underline{A}}$ não-singular está relacionada com o conceito de norma de vectores e matrizes, tal como definido em 5.2.2, e pode ser representado por:

$$cond\left(\underline{\underline{A}}\right) = \left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\|.\left\|\underline{\underline{A}}\right\| \tag{5-106}$$

Atendendo à definição de compatibilidade entre normas de uma matriz poder-se-á escrever:

$$\left\|\underline{\underline{I}}\right\| \leq \left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\|.\left\|\underline{\underline{A}}\right\| \tag{5-107}$$

Pelo que se poderá concluir que:

$$cond\left(\underline{\underline{A}}\right) \geq 1 \tag{5-108}$$

Definição: O espectro da matriz $\underline{\underline{A}} \in R^{n\times n}$ é dado por:

$$\sigma\left(\underline{\underline{A}}\right) = \left\{\lambda_i \in R; \lambda_i \text{ é valor próprio da matriz } \underline{\underline{A}}\right\} \tag{5-109}$$

Uma análise semelhante pode, também, ser efectuada de forma a relacionar o número de condição da matriz $\underline{\underline{A}}$ com os seus valores próprios. Assim, considerando o caso particular de um sistema linear, possível e determinado de n equações a n incógnitas, e admitindo que a matriz $\underline{\underline{A}}$ é simétrica, então os seus valores próprios são números reais e verificam a relação:

$$0 \leq |\lambda_1| \leq |\lambda_2| \leq \cdots \leq |\lambda_n| \tag{5-110}$$

Deste modo poder-se-á escrever:

$$\left\| \underline{\underline{A}}.\underline{x} \right\| \leq |\lambda_n| . |\underline{b}| \tag{5-111}$$

Sendo a matriz $\underline{\underline{A}}$ simétrica, então a matriz $\underline{\underline{A}}^{-1}$ também o é e possuirá valores próprios $\frac{1}{\lambda_1}, \frac{1}{\lambda_2}, \cdots, \frac{1}{\lambda_n}$, pelo que se pode considerar a seguinte definição:

Definição: A quantidade que reflecte a máxima mudança relativa possível na solução exacta de um sistema linear com dados perturbados é traduzida pelo número denominado de condição da matriz $\underline{\underline{A}}$, não singular e simétrica, representado por:

$$cond\left(\underline{\underline{A}}\right) = \frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \tag{5-112}$$

A partir das relações anteriores poder-se-á escrever:

- Se $\underline{\underline{D}}$ for uma matriz tridiagonal, então $cond\left(\underline{\underline{D}}\right) = \frac{\max \|d_{ii}\|}{\min \|d_{ii}\|}$ (5-113)
- Se $\underline{\underline{A}}$ for uma matriz não simétrica, então $cond\left(\underline{\underline{A}}\right) \geq \frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}$ (5-114)

iv. Sensibilidade da solução relativamente a perturbações no problema

A sensibilidade da solução relativamente a perturbações no problema será abordada nas três vertentes possíveis:

a) Perturbação no vector $\underline{b}$ dos termos independentes
b) Perturbação na matriz $\underline{\underline{A}}$ dos coeficientes das incógnitas do sistema
c) Perturbação quer no vector $\underline{b}$ dos termos independentes, quer na matriz $\underline{\underline{A}}$ dos coeficientes das incógnitas do sistema

a) Perturbação no vector $\underline{b}$ dos termos independentes

Admitindo que o vector independente dos dados $\underline{b}$ sofre uma pequena perturbação e que a matriz $\underline{\underline{A}}$ permanece inalterada, a solução exacta do problema sofre também uma perturbação, traduzida pelo seguinte sistema alterado:

$$\underline{\underline{A}}\,\hat{\underline{x}} = \hat{\underline{b}} \Rightarrow \hat{\underline{x}} = \underline{\underline{A}}^{-1}\,\hat{\underline{b}} \tag{5-115}$$

A perturbação efectuada nos dados produz uma perturbação na solução cujo tamanho depende da matriz $\underline{\underline{A}}^{-1}$.

Sejam $E(\underline{x})$ e $e(\underline{x})$, respectivamente, os erros absoluto e relativo do vector $\underline{x}$, e $E(\underline{b})$ e $e(\underline{b})$, respectivamente, os erros absoluto e relativo do vector $\underline{b}$. Atendendo às suas definições poder-se-á escrever:

$$\|e(\underline{x})\| = \frac{\|E(\underline{x})\|}{\|\underline{x}\|} = \frac{\left\|\left(\underline{\underline{A}}^{-1}\underline{b}\right) - \left(\underline{\underline{A}}^{-1}\hat{\underline{b}}\right)\right\|}{\|\underline{x}\|} = \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\left(\underline{b} - \hat{\underline{b}}\right)\right\|}{\|\underline{x}\|} = \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}E(\underline{b})\right\|}{\|\underline{x}\|} \tag{5-116}$$

Atendendo à definição de compatibilidade entre uma norma de uma matriz com uma norma de um vector, a estimativa do erro relativo do vector $\underline{x}$, através do erro relativo do vector $\underline{b}$, será dada por:

$$\|e(\underline{x})\| \le \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|E(\underline{b})\|}{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|\underline{b}\|} \tag{5-117}$$

isto é:

$$\|e(\underline{x})\| \le \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|E(\underline{b})\|}{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|\underline{b}\|} = \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|e(\underline{b})\|}{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\|} = \left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \left\|\underline{\underline{A}}\right\| \cdot \|e(\underline{b})\| \tag{5-118}$$

b) Perturbação na matriz $\underline{\underline{A}}$ dos coeficientes das incógnitas do sistema

Admitindo que a matriz $\underline{\underline{A}}$ sofre uma pequena perturbação e que o vector independente dos dados $\underline{b}$ permanece inalterado, a solução exacta do problema sofre, também, uma perturbação, traduzida pelo seguinte sistema alterado:

$$\underline{\underline{\hat{A}}}\,\underline{\hat{x}} = \underline{b} \Rightarrow \underline{\hat{x}} = \underline{\underline{\hat{A}}}^{-1}\,\underline{b} \tag{5-119}$$

Sejam $E(\underline{x})$ e $e(\underline{x})$, respectivamente, os erros absoluto e relativo do vector $\underline{x}$, e $E(\underline{\underline{A}})$ e $e(\underline{\underline{A}})$, respectivamente, os erros absoluto e relativo da matriz $\underline{\underline{A}}$. Atendendo às suas definições poder-se-á escrever:

$$\|e(\underline{x})\| = \frac{\|E(\underline{x})\|}{\|\underline{x}\|} = \frac{\left\|\left(\underline{\underline{A}}^{-1}\,\underline{b}\right) - \left(\underline{\underline{A}}^{-1}\,\underline{\hat{b}}\right)\right\|}{\|\underline{x}\|} = \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\left(\underline{b} - \underline{\hat{b}}\right)\right\|}{\|\underline{x}\|} = \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}E(\underline{b})\right\|}{\|\underline{x}\|} \tag{5-120}$$

Atendendo à definição de compatibilidade entre uma norma de uma matriz com uma norma de um vector, a estimativa do erro relativo do vector $\underline{x}$, através do erro relativo do vector $\underline{b}$, será dada por:

$$\|e(\underline{x})\| \le \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|E(\underline{b})\|}{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|\underline{b}\|} \tag{5-121}$$

isto é:

$$\|e(\underline{x})\| \le \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|E(\underline{b})\|}{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|\underline{b}\|} = \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|e(\underline{b})\|}{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\|} = \left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|\underline{\underline{A}}\| \cdot \|e(\underline{b})\| \tag{5-122}$$

c) Perturbação quer no vector $\underline{b}$ dos termos independentes, quer na matriz $\underline{\underline{A}}$ dos coeficientes das incógnitas do sistema

Admitindo que quer a matriz $\underline{\underline{A}}$, quer o vector independente dos dados $\underline{b}$, sofrem uma pequena perturbação, a solução exacta do problema sofre, também, uma perturbação, traduzida pelo seguinte sistema alterado:

$$\underline{\underline{\hat{A}}}\,\underline{\hat{x}} = \underline{\hat{b}} \Rightarrow \underline{\hat{x}} = \underline{\underline{\hat{A}}}^{-1}\,\underline{\hat{b}} \tag{5-123}$$

Sejam $E(\underline{x})$ e $e(\underline{x})$, respectivamente, os erros absoluto e relativo do vector $\underline{x}$, $E(\underline{\underline{A}})$ e $e(\underline{\underline{A}})$, respectivamente, os erros absoluto e relativo da matriz $\underline{\underline{A}}$ e $E(\underline{b})$ e $e(\underline{b})$, respectivamente, os erros absoluto e relativo do vector $\underline{b}$, poder-se-á escrever [Fernandes, 1998]:

$$\left[\underline{\underline{A}} + E(\underline{\underline{A}})\right].\left[\underline{x} + E(\underline{x})\right] = \underline{b} + E(\underline{b}) \tag{5-124}$$

isto é:

$$\underline{\underline{A}}.\underline{x} + \underline{\underline{A}}.E(\underline{x}) + E(\underline{\underline{A}}).\underline{x} + E(\underline{\underline{A}}).E(\underline{x}) = \underline{\underline{A}}.\underline{x} + E(\underline{b}) \tag{5-125}$$

Multiplicando à esquerda por $\underline{\underline{A}}^{-1}$ e simplificando, obter-se-á:

$$\underline{\underline{A}}^{-1}\underline{\underline{A}}.E(\underline{x}) + \underline{\underline{A}}^{-1}E(\underline{\underline{A}}).\underline{x} + \underline{\underline{A}}^{-1}E(\underline{\underline{A}}).E(\underline{x}) = \underline{\underline{A}}^{-1}E(\underline{b}) \tag{5-126}$$

$$\underline{\underline{I}}.E(\underline{x}) + \underline{\underline{A}}^{-1}E(\underline{\underline{A}}).\underline{x} + \underline{\underline{A}}^{-1}E(\underline{\underline{A}}).E(\underline{x}) = \underline{\underline{A}}^{-1}E(\underline{b}) \tag{5-127}$$

$$E(\underline{x})\left[\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{A}}^{-1}E(\underline{\underline{A}})\right] = \underline{\underline{A}}^{-1}\left[E(\underline{b}) - E(\underline{\underline{A}}).\underline{x}\right] \tag{5-128}$$

$$E(\underline{x}) = \frac{\underline{\underline{A}}^{-1}}{\left[\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{A}}^{-1}E(\underline{\underline{A}})\right]}\left[E(\underline{b}) - E(\underline{\underline{A}}).\underline{x}\right] \tag{5-129}$$

Atendendo à definição de compatibilidade entre uma norma de uma matriz com uma norma de um vector, ter-se-á um limite superior para o erro absoluto:

$$\left\|E(\underline{x})\right\| \le \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\|}{1 - \left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\|.\left\|E(\underline{\underline{A}})\right\|}\left[\left\|E(\underline{b})\right\| + \left\|E(\underline{\underline{A}})\right\|.\left\|\underline{x}\right\|\right] \tag{5-130}$$

Dividindo ambos os membros da inequação por $\left\|\underline{x}\right\|$, ter-se-á uma estimativa do limite superior para o erro relativo do vector $\underline{x}$, através do erro relativo do vector $\underline{b}$ e da matriz $\underline{\underline{A}}$, dado por:

$$\frac{\left\|E(\underline{x})\right\|}{\left\|\underline{x}\right\|} \le \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\|}{\left\{1 - \left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\|.\left\|E(\underline{\underline{A}})\right\|\right\}\left\|\underline{x}\right\|}\left[\left\|E(\underline{b})\right\| + \left\|E(\underline{\underline{A}})\right\|.\left\|\underline{x}\right\|\right] \tag{5-131}$$

$$\frac{\|E(\underline{x})\|}{\|\underline{x}\|} \leq \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|\underline{\underline{A}}\|}{\left\{1 - \left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|E(\underline{\underline{A}})\|\right\}} \frac{\|E(\underline{b})\|}{\|\underline{b}\|} + \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|\underline{\underline{A}}\|}{\left\{1 - \left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|E(\underline{\underline{A}})\|\right\}} \frac{\|E(\underline{\underline{A}})\|}{\|\underline{\underline{A}}\|} \qquad (5\text{-}132)$$

isto é:

$$\|e(\underline{x})\| \leq \frac{\left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|\underline{\underline{A}}\|}{\left\{1 - \left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \cdot \|E(\underline{\underline{A}})\|\right\}} \left\{\|e(\underline{b})\| + \|e(\underline{\underline{A}})\|\right\} \qquad (5\text{-}133)$$

Atendendo a que:

$$cond(\underline{\underline{A}}) = \left\|\underline{\underline{A}}^{-1}\right\| \|\underline{\underline{A}}\| \qquad (5\text{-}134)$$

e tendo em conta as relações anteriores, poder-se-á escrever:

$$cond(\underline{\underline{A}}) \geq \frac{\|e(\underline{x})\|}{\|e(\underline{\underline{A}}^{-1})\|} \quad e \quad cond(\underline{\underline{A}}) \geq \frac{\|e(\underline{x})\|}{\|e(\underline{b})\|} \qquad (5\text{-}135)$$

Neste contexto, poder-se-á concluir que um problema matemático cuja solução é muito sensível a pequenas perturbação nos dados localizados no vector $\underline{b}$ e/ou nos parâmetros localizados na matriz $\underline{\underline{A}}$ diz-se mal condicionado[9], pelo que os erros propagar-se-ão originando uma solução muito distinta da solução do problema posto e os resultados obtidos não terão qualquer interesse. Pode dizer-se, também, que a matriz $\underline{\underline{A}}$ é mal condicionada. Pelo contrário, um problema matemático diz-se bem condicionado se a sua solução for pouco sensível a pequenas variações nos dados localizados no vector $\underline{b}$ e/ou nos parâmetros localizados na matriz $\underline{\underline{A}}$, dizendo-se, neste caso, que a matriz $\underline{\underline{A}}$ é bem condicionada.

Definição: Se o número de condição da matriz $\underline{\underline{A}}$ do sistema for pequeno (preferencialmente próximo de um) pequenas perturbações no vector dos termos independentes $\underline{b}$ e/ou nos parâmetros localizados na matriz

9 O número $cond(\underline{\underline{A}})$ é uma medida mais eficaz para a verificação da singularidade de uma matriz que o determinante. Veja-se o exemplo de uma matriz tridiagonal de ordem 100×100, com todos os elementos iguais a 0.1. O determinante da matriz vale 10^{-100}, que é um número muito pequeno e que pode ser arredondado para zero em computadores digitais. Já o número de condição da matriz é igual a 1. Neste contexto, o mau condicionamento da matriz está associado à proximidade da singularidade da matriz.

$\underline{\underline{A}}$ conduzem a pequenas perturbações no vector solução. Neste contexto, poder-se-á afirmar que o sistema não perturbado é estável e que a matriz $\underline{\underline{A}}$ é bem condicionada. Caso contrário, diz-se que o sistema é instável e $\underline{\underline{A}}$ mal condicionada.

Definição: O raio espectral da matriz $\underline{\underline{A}} \in R^{n\times n}$, $\rho(\underline{\underline{A}})$, é definido pelo o número real ou complexo tal que:

$$\rho(\underline{\underline{A}}) = \max_{i=1,\cdots,n} \{|\lambda_i| : \lambda_i \in \sigma(\underline{\underline{A}})\} \qquad (5\text{-}136)$$

Teorema: A norma de uma matriz diz-se compatível com a norma de um vector se e só se:

$$\rho(\underline{\underline{A}}) \leq \|\underline{\underline{A}}\| \qquad (5\text{-}137)$$

Neste contexto, o pré-condicionamento de uma matriz está associado à redução do raio espectral da mesma, uma vez que sendo a matriz $\underline{\underline{A}}$ simétrica, a sua inversa também o é, pelo que o erro relativo será dado por:

$$\|\underline{e}(\underline{x})\| \leq \frac{|\lambda_n|}{|\lambda_1|} . |e(\underline{b})| \qquad (5\text{-}138)$$

Este desvio do erro relativo ocorre quando o vector $\underline{b}$ está na direcção do espaço-próprio correspondente a λ_1.
Demonstração em [Valença, 1993].

Análise do método numérico que possibilita a resolução de problemas diferenciais

No caso dos métodos numéricos para a resolução de equações diferenciais dever-se-á considerar dois tipos de erros: o erro de truncatura global (ou da aproximação) e o erro de truncatura local.

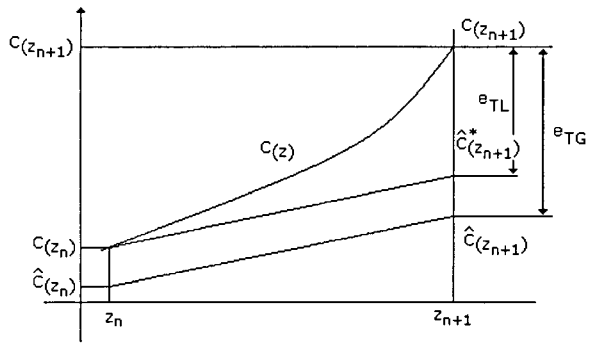


Figura 5.4 - Erro de truncatura local e global de uma função uni variável

Definição: Considere-se um sistema diferencial e um método numérico de passo constante que determine aproximações $\underline{\hat{c}}(z_i,t_i)$ da solução exacta $\underline{c}(z_i,t_i)$. Chama-se erro de truncatura global (ou de discretização global) do método numérico no ponto (z_i,t_i)a:

$$\underline{e}_{TG}(z_i,t_i)=\underline{c}(z_i,t_i)-\underline{\hat{c}}(z_i,t_i) \qquad i=0,1,\cdots,n \tag{5-139}$$

Definição[10]: Chama-se erro de truncatura local (ou erro de discretização local) no ponto (z_i,t_i) a:

$$\underline{e}_{TL}(z_{i+1},t_{i+1})=\underline{c}(z_i,t_i)-[\underline{c}(z_i,t_i)+.\Phi(z_i,t_i,\underline{c}(z_i,t_i);\Delta z,\Delta t)] \tag{5-140}$$

O erro que se comete ao utilizar esta aproximação da equação diferencial original está relacionado com os primeiros termos desprezados do desenvolvimento em série. Este erro pode reduzir-se de duas formas: reduzindo a malha de discretização Δz e/ou Δt, ou tomando em consideração mais termos do desenvolvimento, o que obriga a considerar mais nós para eliminar as derivadas. No entanto, tanto a consideração de mais pontos como a redução da amplitude do passo dos sucessivos intervalos de discretização acarretam, em geral, um menor erro de truncatura mas introduzem mais erros de arredondamento. De facto, num método numérico de passo único, o erro local (cometido em cada passo) para cada é proporcional, respectivamente, a Δz^2, Δz^3, Δz^5 etc.,

10 Uma outra definição de erro local no ponto z_{i+1}, no caso de PCI, é dada por Ferreira e Patrício:

$$e_{TL}(z_{i+1})=\frac{c(z_{i+1})-c(z_i)}{\Delta z}-\Phi(z_i,c(z_i);\Delta z), \qquad i=0,1,\cdots,n-1$$

Esta definição admite que o método numérico de passo único para resolução do PCI tem ordem p se $|e_{TL}(z_{i+1})|=O.(h^p), \qquad i=0,1,\cdots,n-1$ [Araújo, 2002]

enquanto que o erro acumulado nas sucessivas iterações é de ordem Δz, Δz^2 e Δz^4. Tal como seria de esperar, os resultados melhoram ao considerar Δz cada vez mais pequeno mas apenas até um limite, uma vez que o erro de arredondamento que todo o processo computacional acarreta implica que a diminuição excessiva do passo Δz, além de incrementar o tempo de cálculo, pode aumentar o erro.

Neste contexto, considera-se que é preferível, uma vez assegurada a estabilidade numérica, apertar a malha para diminuir o erro de truncatura e utilizar poucos termos no desenvolvimento.

A análise de um método numérico de resolução de problemas diferenciais assenta em quatro pontos fundamentais: consistência, estabilidade-zero, estabilidade absoluta e convergência.

i. A consistência

Seja um sistema algébrico de equações geradas a partir de um processo de discretização. A consistência de um método numérico traduz o conceito de assegurar o anulamento do erro de discretização local à medida que se considera uma malha de discretização com passos Δz e Δt cada vez mais próximos de zero.

Definição: Um método numérico de resolução de equações diferenciais diz-se consistente se o sistema de equações algébricas obtido por discretização é equivalente à equação diferencial em cada ponto da malha, isto é, o erro de truncatura local é um infinitésimo em Δz e Δt:

$$\lim_{\substack{\Delta z \to 0 \\ \Delta t \to 0}} \max_{0 \le i \le n} \left| e_{TL}\left(z_{i+1}, t_{i+1}\right) \right| = 0 \qquad (5\text{-}141)$$

Definição[11]: Um método numérico de resolução de equações diferenciais diz-se consistente de ordem p e q com o problema diferencial se para todos p e q inteiros e positivos se verificar a relação:

---

11 No caso de um PCI, embora o número de vezes que é aplicado um determinado método iterativo seja $NPz = \frac{b-a}{\Delta z}$, pode supor-se que o erro global $e_{TG}\left(z_i\right)$ deverá ser proporcional a $\frac{e_{TL}\left(z_i\right)}{\Delta z}$, isto é, se $e_{TL}\left(z_i\right) = O\left(\Delta z^{p+1}\right)$ tudo leva a crer que $e_{TG}\left(z_i\right) = O\left(\Delta z^{p}\right)$. No entanto, o que se pode concluir é apenas o que vem expresso no próximo teorema.

Teorema: Seja $\underline{c}\left(z\right)$ a única solução do PCI, bem colocado. Um método numérico diz-se consistente com o problema e com ordem p se e só se:

$$e_{TL}(z_{i+1},t_{i+1}) = O(\Delta z^p, \Delta z^q) \qquad (5\text{-}142)$$

A consistência apenas assegura que, para uma precisão de máquina infinita, a solução de uma equação diferencial converge para a solução exacta do problema quando o passo de discretização se aproxima de zero, mas não é condição suficiente para a convergência do método numérico[12].

ii. A estabilidade (estabilidade-zero e estabilidade absoluta)

O'Brien Hyman e Kaplan [Mouro, 1998] definem o conceito de estabilidade relacionando o crescimento de erros de arredondamento. De facto, na resolução de um determinado problema numérico, nem as condições iniciais nem a aritmética utilizada na computação estão isentas de erros pelo que a execução de um grande número de operações irão dar forçosamente origem a uma acumulação de erros de arredondamento que podem afectar significativamente a solução do problema.

Por analogia às considerações efectuadas sobre o condicionamento de um problema, é possível afirmar que num problema bem condicionado, um método numérico é instável caso a acumulação de erros durante o cálculo tenha grande influência no resultado final, produzindo maus resultados. Pelo contrário, um método numérico diz-se estável quando produz sempre bons resultados, isto é, quando pode ser garantida precisão nos resultados obtidos, isto é, um algoritmo diz-se estável se existir um valor aproximado $\hat{c}$ próximo do valor exacto c tal que as funções aproximadas $f_a = \hat{c}$ e $f_a = c$ sejam próximas e, caso contrário diz-se instável[13]. Dado que num determinado problema

---

$$|e_{TL}(z_{i+1})| = k.\Delta z^{p+1}, \qquad i = 0,1,\cdots,n-1, \qquad p \geq 1$$

Se Φ verificar as hipóteses do Teorema de Picard então, sendo L a constante de Lipschitz de Φ:

$$|e_{TG}(z_i)| \leq \frac{k}{L}.\Delta z^p \left[e^{L(z_i-a)} - 1\right], \qquad i = 1,\cdots,n$$

Demonstração [Araújo, 2002].

12 Coimbra apresenta exemplos de métodos numéricos de passo único consistentes mas não convergentes [Coimbra, 1992].

13 Na maior parte dos algoritmos a análise de erros, seja ela efectuada com um método directo, indirecto ou estatístico, é bastante complexa. Neste contexto, a avaliação da influência dos erros de arredondamento nos resultados pode ser efectuada a partir de duas técnicas empíricas. A primeira consiste em resolver o problema com precisão dupla para todas as variáveis, pois se os resultados obtidos forem substancialmente alterados, poder-se-á concluir que o algoritmo utilizado é muito sensível aos erros de arredondamento, sendo por isso necessário averiguar se o problema está mal condicionado e, caso não esteja, modificar o algoritmo. Com a segunda técnica, que consiste em produzir pequenas perturbações aleatórias nos dados e analisar a sua influência nos resultados, poder-se-ão tirar as mesmas conclusões se os resultados obtidos forem substancialmente alterados.

poderão ser utilizados diversos algoritmos, estáveis ou não, é fundamental que o problema seja à partida bem condicionado para que possa produzir bons resultados. Neste contexto, e partindo do princípio que o erro de uma aproximação pode ser tão pequeno quanto se queira sendo o ideal obter um erro nulo no limite, um método numérico diz-se zero-estável se é pouco sensível a pequenas perturbações dos resultados. A denominação zero-estável justifica-se devido ao facto desta propriedade dizer respeito ao comportamento do método numérico no caso limite de $\Delta z, \Delta t \to 0$.
Considere-se o PCI e as duas soluções tais que:

Definição: Um método numérico diz-se zero-estável se para toda a perturbação $\delta(z_i,t_i) \le e_{TL}$ e passos Δz, Δt existir uma constante k positiva e independente de e_{TL} tal que:

$$\forall\, 0 \le i \le N, \forall \delta(z_i,t_i) \le e_{TL}, \forall k > 0 \to \left|\hat{c}_1(z,t) - \hat{c}_2(z,t)\right| < k.e_{TL} \tag{5-143}$$

A estabilidade está directamente ligada à escolha dos parâmetros de discretização, ou passo, h (Δz ou Δt conforme o contexto). Refinar uma discretização significa escolher um passo menor, para com isso se aumentar a resolução do método, uma vez que quanto maior a resolução, maior é a capacidade da solução aproximada em representar adequadamente mudanças rápidas ao longo da solução do problema. No entanto, a escolha do passo de modo que a discretização não seja nem grosseira nem excessivamente refinada é uma tarefa muito pouco óbvia uma vez que, por um lado, o recurso a passos muito pequenos nem sempre é praticável em problemas complexos dado o custo computacional que acarretam e, por outro lado, a consideração de um passos pequenos não é em si mesma garantia de não ocorrência de instabilidades numéricas [Nachbin, 2002].

Definição: Um método numérico de resolução de um sistema de equações diferenciais diz-se absolutamente estável (ou A-estável) se:

$$\lim_{\substack{z_n \to \infty \\ t_n \to \infty}} \left| \underline{c}(z_n,t_n) \right| = 0 \tag{5-144}$$

Considere-se o esquema iterativo $\underline{c}_{n+1} = \underline{\underline{A}}..\underline{c}_n$, baseado no esquema (5-84) e em $\left\|\underline{\underline{A}}\right\| = \left\|\underline{\underline{S}}^{-1}\underline{\underline{P}}\right\|$. Admitindo que a aproximação inicial é dada por $\underline{\hat{c}}_0$, ao utilizar sucessivamente a equação anterior ter-se-á:

$$\underline{\hat{c}}_n = \underline{\underline{A}}..\underline{\hat{c}}_0 \tag{5-145}$$

O limite $\underline{\hat{c}}_n$ é alcançado se:

$$\forall 0 < \Delta t < T, 0 < \Delta z < Z, \exists k \in R : \left\| \underline{\underline{A}} \right\| < k \qquad (5\text{-}146)$$

Neste contexto, a estabilidade de um método numérico de resolução de equações diferenciais está directamente associada à definição de espectro de uma matriz e respectivo raio espectral.

Definição: Atendendo a que a quantidade que reflecte a máxima mudança relativa possível na solução exacta de um sistema linear com dados perturbados é traduzida pelo número de condição da matriz e atendendo a que $cond\left(\underline{\underline{A}}\right) \geq 1$ poder-se-á concluir que a condição suficiente, mas não necessária, para que seja garantida convergência num processo iterativo é independente da aproximação inicial $\underline{\hat{c}}_0$ é dada pela garantia de que o maior valor próprio, em módulo, da matriz $\left\| \underline{\underline{A}} \right\| = \left\| \underline{\underline{S}}^{-1} \underline{\underline{P}} \right\|$ é inferior a um. O que equivale a dizer, atendendo à definição de compatibilidade entre norma de um vector e de uma matriz, que o método iterativo converge, qualquer que seja a aproximação inicial escolhida, se e só se $\rho\left(\underline{\underline{A}}\right) < 1$.

A análise de estabilidade de sistemas diferenciais lineares com coeficientes constantes está amplamente estudada mas apenas para os casos em que a influência das condições de fronteira possam ser desprezadas ou removidas [Mouro, 1998]. A análise da estabilidade absoluta associada a cada método numérico de resolução de problemas diferenciais será oportunamente tratada no seguimento deste texto, após a apresentação, em particular. de cada método numérico considerado.

iii. A convergência

A consistência, por si só, não implica convergência uma vez que existem mais tipos de erros que podem ocorrer para além do erro de truncatura local. A convergência traduz a garantia de que o método numérico oferece uma boa simulação da solução analítica à medida que os passos de discretização se aproximam de zero.

Definição: O método numérico diz-se convergente se a solução numérica do sistema de equações diferenciais se aproxima do valor da solução exacta para cada valor da variável independente à medida os passos da malha tendem para zero. A condição de convergência é dada por:

$$\lim_{\substack{\Delta z\to 0\\ \Delta t\to 0}} \max_{0\le i\le n-1} \left|e_{TG}(z_i,t_i)\right| = 0 \qquad (5\text{-}147)$$

ou seja

$$\lim_{\substack{\Delta z\to 0\\ \Delta t\to 0}} \left\|\hat{\underline{c}}(z,t)-\underline{c}(z,t)\right\| = 0 \qquad (5\text{-}148)$$

Teorema: (dito de equivalência de LAX) Se um problema de valor inicial é bem posto e possui uma aproximação por diferenças finitas que satisfaz a condição de consistência, então a estabilidade do método numérico é a condição necessária e suficiente para a convergência do método.

O Teorema de LAX é uma aplicação marcante, uma vez que a estabilidade de um algoritmo e a sua consistência com a equação diferencial parcial é relativamente simples de demonstrar o mesmo não acontecendo com a convergência [Mouro, 1998].

5.3 - A resolução do problema matemático em regime estacionário

O modelo dinâmico de débitos constantes e concentrações não constantes é constituído por um sistema de equações diferenciais lineares com variáveis dependentes x, concentração da fase líquida, e y, concentração da fase gasosa, e variáveis independentes t, tempo, e z, altura da coluna:

$$\begin{cases} \dfrac{\varepsilon\,\gamma}{1+\gamma}\dfrac{\partial y}{\partial t}+\dfrac{\varepsilon}{1+\gamma}\dfrac{\partial x}{\partial t}=u_L\dfrac{\partial x}{\partial z}-u_G\dfrac{\partial y}{\partial z} \\ \dfrac{\varepsilon}{1+\gamma}\dfrac{\partial y}{\partial t}=u_L\dfrac{\partial x}{\partial z}-K_La\cdot x+K_La\cdot\dfrac{y}{H'} \end{cases} \qquad (5\text{-}149)$$

Considerando nulas as equações que traduzem a dinâmica do sistema, isto é:

$$\frac{\partial y}{\partial t}=\frac{\partial x}{\partial t}=0 \qquad (5\text{-}150)$$

O sistema resultante, que traduz o modelo matemático no estado estacionário, da situação de débitos constantes e concentrações não constantes, passa a ser traduzido por:

$$\begin{cases} u_L \dfrac{dx}{dz} = u_G \dfrac{dy}{dz} \\ u_L \dfrac{dx}{dz} = K_L a x - \dfrac{K_L a}{H'} y \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} u_L \dfrac{dx}{dz} = K_L a x - \dfrac{K_L a}{H'} y \\ u_G \dfrac{dy}{dz} = K_L a x - \dfrac{K_L a}{H'} y \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \dfrac{dx}{dz} = -\dfrac{K_L a}{u_L H'} y + \dfrac{K_L a}{u_L} x \\ \dfrac{dy}{dz} = -\dfrac{K_L a}{u_G H'} y + \dfrac{K_L a}{u_G} x \end{cases} \tag{5-151}$$

Este sistema possui as seguintes condições de iniciais na fronteira:

$$\begin{cases} x_{(z=Z)} = x_{in} \\ x_{(z=0)} = x_{out} \end{cases} \text{ e } \begin{cases} y_{(z=0)} = y_{in} = 0 \\ y_{(z=Z)} = y_{out} \end{cases} \tag{5-152}$$

São, pois, dois sistemas lineares de primeira ordem com uma variável independente, z, e duas variáveis dependentes, x e y, que pode ser tratado como um PCI.

5.3.1 - Teoria, geral e fundamental, de suporte à resolução numérica de problemas de EDOs de 1ª ordem com condições iniciais conhecidas

Considere-se uma função $c(z) = f(z)$ definida sobre um intervalo fechado $[z_0, Z]$ de R e da classe C_P, isto é, continuamente derivável até à ordem p. Define-se equação diferencial ordinária (EDO) de ordem p, na variável dependente c e na variável independente z, toda a equação que pode ser posta na seguinte forma:

$$f\left(z, c(z), c'(z), c''(z), \cdots, c^{(p)}(z)\right) = 0 \tag{5-153}$$

Um sistema de EDOs de primeira ordem, com n variáveis dependentes, $c_i = f_i(z)$ com $i = 1, \cdots, n$, e uma variável independente, z, pode ser representado da seguinte forma:

$$\begin{cases} \dfrac{dc_1}{dz} = f_1\left(z, c_1(z), c_2(z), \cdots, c_n(z), c_1'(z), c_2'(z), \cdots, c_n'(z)\right) \\ \dfrac{dc_2}{dz} = f_2\left(z, c_1(z), c_2(z), \cdots, c_n(z), c_1'(z), c_2'(z), \cdots, c_n'(z)\right) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \dfrac{dc_n}{dz} = f_n\left(z, c_1(z), c_2(z), \cdots, c_n(z), c_1'(z), c_2'(z), \cdots, c_n'(z)\right) \end{cases} \tag{5-154}$$

Este sistema de EDOs lineares de primeira ordem pode ser representado na sua forma normal[14] do seguinte modo:

$$\begin{cases} \dfrac{dc_1}{dz} = a_{11}(z)c_1(z) + a_{12}(z)c_2(z) + \cdots + a_{1n}(z)c_n(z) + f_1(z) \\ \dfrac{dc_2}{dz} = a_{21}(z)c_1(z) + a_{22}(z)c_2(z) + \cdots + a_{2n}(z)c_n(z) + f_2(z) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \dfrac{dc_n}{dz} = a_{n1}(z)c_1(z) + a_{n2}(z)c_2(z) + \cdots + a_{nn}(z)c_n(z) + f_n(z) \end{cases} \qquad (5\text{-}155)$$

Demonstra-se [Farlow, 1994] que resolver um sistema de n EDOs lineares de primeira ordem, equivale a resolver uma EDO linear de ordem n, uma vez que esta pode ser reescrita como um sistema de n EDOs lineares de primeira ordem. A forma como essa passagem se processa é bastante simples. Assim, considere-se a seguinte EDO linear de ordem n na forma normalizada:

$$c^{(n)}(z) + a_n(z)c^{(n-1)}(z) + a_{n-1}(z)c^{(n-2)}(z) + \cdots + a_3(z)c''(z) + a_2(z)c'(z) + a_1(z)c(z) = f(z) \qquad (5\text{-}156)$$

Admitam-se, agora, as seguintes mudanças de variável:

$$\begin{cases} c(z) = c_1(z) \\ c'(z) = c_2(z) \\ c''(z) = c_3(z) \\ \cdots\cdots\cdots \\ c^{(n-2)}(z) = c_{n-1}(z) \\ c^{(n-1)}(z) = c_n(z) \end{cases} \qquad (5\text{-}157)$$

Então, a EDO original pode ser substituída pelo seguinte sistema de n EDOs lineares de primeira ordem apresentado com uma notação compacta, do seguinte modo:

$$\underline{c}'(z) = \underline{\underline{A}}(z).\underline{c}(z) + \underline{\Phi}(z), \quad z \in I = [z_0, Z] \qquad (5\text{-}158)$$

---

14 Um sistema de equações diferenciais diz-se definido na forma canónica, quando o número de funções incógnitas de uma mesma variável é igual ao número de equações e pode ser exposto de forma explícita em relação às derivadas de maior ordem. Todo o sistema canónico de equações de ordem superior pode ser transformado num sistema normal, isto é, um sistema canónico de equações de 1ªordem, quando lhe são acrescentadas equações diferenciais com novas funções incógnitas, que são as derivadas nele contidas, excluídas as de ordem mais elevada para cada função incógnita.

Nesta notação matricial, os vectores $\underline{c}(z)$, $\underline{c}'(z)$ e $\underline{\Phi}(z)$, e a matriz dos coeficientes $\underline{\underline{A}}(z)$, são, respectivamente, representados por:

$$\underline{c}(z)=\begin{bmatrix} c_1(z) \\ c_2(z) \\ c_3(z) \\ \vdots \\ c_{n-1}(z) \\ c_n(z) \end{bmatrix} \tag{5-159}$$

$$\underline{c}'(z)=\begin{bmatrix} \frac{dc_1}{dz} \\ \frac{dc_2}{z} \\ \frac{dc_3}{dz} \\ \vdots \\ \frac{dc_{n-1}}{dz} \\ \frac{dc_n}{dz} \end{bmatrix} \tag{5-160}$$

$$\underline{\Phi}(z)=\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ f(z) \end{bmatrix} \tag{5-161}$$

$$\underline{\underline{A}}(z)=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \\ -a_n(z) & -a_{n-1}(z) & -a_{n-2}(z) & \cdots & -a_2(z) & -a_1(z) \end{bmatrix} \tag{5-162}$$

Considere-se, ainda, que a equação está sujeita às seguintes condições iniciais:

$$\begin{cases} c(z_0)=A_1 \\ c'(z_0)=A_2 \\ c''(z_0)=A_3 \\ \cdots\cdots\cdots \\ c^{(n-2)}(z_0)=A_{n-1} \\ c^{(n-1)}(z_0)=A_n \end{cases} \tag{5-163}$$

De acordo com mudanças de variável efectuadas, as condições iniciais tomarão a forma:

$$\underline{c}(z_0)=\underline{c}_0 \Leftrightarrow \begin{bmatrix} c_1(z_0) \\ c_2(z_0) \\ \cdots \\ c_{n-1}(z_0) \\ c_n(z_0)=A_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \cdots \\ A_{n-1} \\ A_n \end{bmatrix} \tag{5-164}$$

Caso $\underline{\Phi}(z)=0$ o sistema linear de EDOs diz-se homogéneo.

Deste modo, e como seguidamente se verá, toda a teoria de resolução analítica e numérica de equações diferenciais de ordem n pode ser facilmente generalizada para sistemas de n EDOs de primeira ordem, tal como os respectivos casos adaptados ao cálculo da solução aproximada de um PCI.

A definição de um problema de EDOs de 1ªordem com condições iniciais conhecidas[15]

A representação matricial de um sistema de EDOs, não linear e com condição inicial conhecida, é dada do seguinte modo:

$$\underline{f}:[z_0,z]\times R^n \to R^n, \begin{cases} \underline{c}'(z)=\underline{f}(z,\underline{c}(z))=\underline{\underline{A}}(z).\underline{c}(z)+\underline{\Phi}(z) \\ \underline{c}(z_0)=\underline{c}_0 \end{cases}, \quad z\in I=[z_0,Z] \tag{5-165}$$

Neste PCI $\underline{f}$ representa um vector de funções reais definidas em $D=I\times R^n \to R^n$ e contínuas relativamente às duas variáveis. Este sistema de EDOs diz-se autónomo se o vector $\underline{f}$ não depender explicitamente de z.

Neste contexto, as propriedades básicas que se enunciarão para sistemas de n equações lineares de EDOs serão em tudo similares às das equações de ordem n, podendo estas serem consideradas como um caso particular de sistemas.

A solução de um problema de Cauchy

i. Sistemas homogéneos

Seja c uma função de um qualquer número real z e a EDO linear homogénea com a seguinte forma:

$$c'=a(z).c \tag{5-166}$$

Esta equação resolve-se facilmente, na medida em que:

$$\frac{1}{c}dc=a(z).dz \Rightarrow \ln|c|=\int_{z_0}^{z} a(z).dz+k \tag{5-167}$$

Simplificando, ter-se-á:

$$|c|=e^k.e^{\int_{z_0}^{z} a(z).dz} \tag{5-168}$$

15 Geralmente denominado de problema de Cauchy.

Substituindo e^k por uma constante k vão poder-se incluir as soluções positivas e negativas provenientes do valor absoluto e, ainda, a solução $c = 0$ que tinha sido omitida aquando da divisão por c. Assim, a solução geral da EDO linear homogénea é dada por:

$$c_h(z) = k.e^{\int_{z_0}^{z} a(z).dz} \tag{5-169}$$

Se $a(z) = a$ complexo, a EDO linear homogénea $c'(z) = a.c(z)$ possui uma solução geral, para um qualquer número real z, com a seguinte forma:

$$c_h(z) = e^{a.z}.k \tag{5-170}$$

A função exponencial $e^{a.z}$ pode ser expandida como uma série infinita do seguinte modo:

$$e^{a.z} = 1 + a.z + \frac{a^2.z^2}{2!} + \frac{a^3.z^3}{3!} + \cdots = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(a.z)^i}{i!} \tag{5-171}$$

Considere-se, agora, o caso geral de um sistema homogéneo de n EDOs lineares, onde $\underline{c}'$ é o vector das incógnitas do sistema, $\underline{c}$ o vector dos termos independentes, ambos pertencentes a R^n, e $\underline{\underline{A}}(z)$ é uma matriz uma matriz quadrada de ordem n:

$$\underline{c}' = \underline{\underline{A}}(z)\underline{c} \tag{5-172}$$

De acordo com a analogia que é possível efectuar entre equações diferenciais de ordem n pode ser facilmente generalizada para sistemas de n EDOs de primeira ordem, a solução do sistema pode ser dada por:

$$\underline{c}_h(z) = e^{\int_{z_0}^{z} \underline{\underline{A}}(z).dz}.\underline{k} \tag{5-173}$$

No caso particular da matriz $\underline{\underline{A}}$ ser uma matriz quadrada de ordem n, de coeficientes reais ou complexos, constantes (independentes de z), o sistema homogéneo de n EDOs lineares de primeira ordem passa a ser representado por $\underline{c}'(z) = \underline{\underline{A}}\underline{c}(z)$ e a sua solução é dada por:

$$\underline{c}_h(z) = e^{z.\underline{\underline{A}}}\underline{k} \tag{5-174}$$

O cálculo do vector constante $\underline{k}$ pode ser obtido a partir da especificação de uma solução do problema, isto é, considere-se o PCI_h definido pelo sistema homogéneo de equações diferenciais lineares de coeficientes constantes:

$$PCI_h : \begin{cases} \underline{c}'(z) = \underline{\underline{A}}.\underline{c}(z) \\ \underline{c}_h(z_0) = \underline{c}_{h,0} \end{cases} \quad ,\forall z \in R \tag{5-175}$$

Definição: Considerando que em $z = z_0$, a solução do sistema diferencial é dada por $\underline{c}_h(z_0) = e^{z_0 \underline{\underline{A}}}.\underline{k}$ e que se se multiplicar à esquerda esta equação por $\left(e^{z_0 \underline{\underline{A}}}\right)^{-1}$ se obtém o vector $\underline{k} = \left(e^{z_0 \underline{\underline{A}}}\right)^{-1} \underline{c}_h(z_0)$, a solução particular deste PCI_h é dada por[16]:

$$\underline{c}_h(z) = e^{z.\underline{\underline{A}}}.\left(e^{z_0 \underline{\underline{A}}}\right)^{-1} \underline{c}_h(z_0) = e^{(z-z_0).\underline{\underline{A}}}.\underline{c}_{h,0} \tag{5-176}$$

Tal como a função $e^{a.z}$, a exponencial $e^{z.\underline{\underline{A}}}$ pode ser expandida para qualquer número real z como uma série numérica de McClaurin, infinita, (absolutamente) convergente, do seguinte modo:

$$e^{\underline{\underline{A}}.z} = \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{A}}.z + \frac{\underline{\underline{A}}^2.z^2}{2!} + \frac{\underline{\underline{A}}^3.z^3}{3!} + \cdots = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\left(\underline{\underline{A}}.z\right)^i}{i!} \tag{5-177}$$

---

16 Sendo a exponencial $e^{z.\underline{\underline{A}}}$ uma função de variável real, são válidas as seguintes propriedades:

- $e^{0\underline{\underline{A}}} = \underline{\underline{I}}$
- $\left(e^{z.\underline{\underline{A}}}\right)^{-1} = e^{-z.\underline{\underline{A}}}$
- $e^{(z_1+z_2)\underline{\underline{A}}} = e^{z_1.\underline{\underline{A}}} e^{z_2.\underline{\underline{A}}}$
- $e^{\underline{\underline{A}}.z}.e^{\underline{\underline{B}}.z} = e^{\left(\underline{\underline{A}}+\underline{\underline{B}}\right)z} \quad ,\forall \underline{\underline{A}}.\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{B}}.\underline{\underline{A}}$
- $$\frac{d}{dz}\left(e^{\underline{\underline{A}}.z}\right) = \underline{\underline{A}} + \underline{\underline{A}}^2.z + \frac{\underline{\underline{A}}^3.z^2}{2!} + \frac{\underline{\underline{A}}^4.z^3}{3!} + \cdots$$
$$= \underline{\underline{A}}\left(\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{A}}.z + \frac{\underline{\underline{A}}^2.z^2}{2!} + \frac{\underline{\underline{A}}^3.z^3}{3!} + \cdots\right)$$
$$= \underline{\underline{A}}.e^{\underline{\underline{A}}.z}$$

onde $\underline{\underline{I}}$ é a matriz identidade de ordem n.

Dado que o cálculo directo da exponencial da matriz $e^{(z-z_0).\underline{\underline{A}}}$ a partir da série definidora é, em geral, bastante tedioso e, por vezes, impraticável, a não ser em casos muito particulares (matrizes diagonais, por exemplo) é importante dispor de processos práticos para a calcular.

Definição: Se $\underline{c}_{h,0}$ for um vector próprio[17] da matriz $\underline{\underline{A}}$, então o produto $e^{(z-z_0).\underline{\underline{A}}}.\underline{vp}$ passa a designar-se por solução fundamental do PCI_h.

Teorema: Se $\underline{vp}$ é um vector próprio da matriz $\underline{\underline{A}}$, correspondente ao valor próprio λ, então[18]:

$$e^{(z-z_0)\underline{\underline{A}}}\underline{vp} = e^{\lambda.(z-z_0)}\underline{vp} \qquad (5\text{-}178)$$

Esta demonstração é apresentada com detalhe em [Villate, 2001]

---

17 Definição:

Seja $\underline{\underline{A}}$ uma matriz quadrada de ordem n, de coeficientes reais ou complexos, constantes. Qualquer vector de dimensão n que verifique a propriedade

$$\underline{\underline{A}}\,\underline{vp} = \lambda.\,\underline{vp}$$

é designado de vector próprio e $\lambda.$ o valor próprio que lhe está associado.

Definição:

Chama-se equação característica à seguinte equação matricial:

$$\left[\underline{\underline{A}} - \lambda.\underline{\underline{I}}\right]\underline{vp} = \underline{0}$$

Para que este sistema de equações lineares, homogéneo tenha soluções para além da solução trivial, isto é $\underline{vp} = 0$, é necessário que o determinante da matriz $\left[\underline{\underline{A}} - \lambda.\underline{\underline{I}}\right]$ que traduz um polinómio $\pi(\lambda)$ de ordem n, denominado polinómio característico da matriz, seja nulo, isto é:

$$\pi(\lambda) = \left|\underline{\underline{A}} - \lambda.\underline{\underline{I}}\right| = 0$$

18 O resultado deste teorema é importante na medida em que permite substituir uma função matricial $e^{(z-z_0)\underline{\underline{A}}}$, por uma função ordinária $e^{\lambda.(z-z_0)}$. No entanto, é necessário ter em conta que esta substituição só é possível quando a função estiver a multiplicar a um vector próprio da matriz $\underline{\underline{A}}$.

Definição: Se o polinómio característico de grau n possui raízes correspondentes a n valores próprios $\lambda_i \quad i=1,\cdots,n$ da matriz $\underline{\underline{A}}$ aos quais são associados n vectores próprios linearmente independentes $\underline{vp}_i \quad i=1,\cdots,n$, os quais são determinados através da própria equação característica, então a solução geral de um sistema linear homogéneo pode ser construída com base nos valores e vectores próprios da matriz dos coeficientes, $\underline{\underline{A}}$, onde o conjunto $e^{(z-z_0)\underline{\underline{A}}} = \left\{e^{\lambda_1.(z-z_0)}\underline{vp}_1, e^{\lambda_2.(z-z_0)}\underline{vp}_2, \cdots, e^{\lambda_n.(z-z_0)}\underline{vp}_n\right\}$ constituirá um conjunto fundamental de soluções do sistema linear homogéneo um conjunto fundamental de soluções $\left\{\underline{c}_{h,1}(z), \underline{c}_{h,2}(z), \cdots, \underline{c}_{h,n}(z)\right\}$.

Neste contexto, sendo $k_i \quad i=1,\cdots,n$ constantes, torna-se mais prático calcular a solução do sistema se esta for escrita como combinação linear das soluções fundamentais do seguinte modo:

$$\underline{c}_h(z) = k_1\left[e^{\lambda_1.(z-z_0)}\underline{vp}_1\right] + k_2\left[e^{\lambda_2.(z-z_0)}\underline{vp}_2\right] + \cdots + k_n\left[e^{\lambda_n.(z-z_0)}\underline{vp}_n\right] \tag{5-179}$$

isto é:

$$\underline{c}_h(z) = k_1.\underline{c}_{h,1} + k_2.\underline{c}_{h,2} + \cdots + k_n.\underline{c}_{h,n} \tag{5-180}$$

Ou, em forma mais compacta:

$$\underline{c}_h(z) = \underline{\underline{C}}_h.\underline{k} \tag{5-181}$$

onde a matriz $\underline{\underline{C}}_h$ se define como a matriz fundamental do sistema, na qual cada coluna é constituída por uma das soluções fundamentais $\underline{c}_{h,i}$, e as componentes do vector $\underline{k}$ correspondem às constantes k_i.

Sendo $\underline{\underline{VP}}$ a matriz em que cada coluna é um dos vectores próprios $\underline{vp}_i$, as constantes k_i, são encontradas através de[19]:

$$\underline{k} = \underline{\underline{VP}}^{-1}\underline{c}_{h,0} \tag{5-182}$$

pelo que a solução é igual a:

19 Esta demonstração é apresentada com detalhe em [Villate, 2001]

$$\underline{c}_h(z) = \underline{\underline{C}}_h \,.\underline{\underline{VP}}^{-1}\,\underline{c}_{h,0} \qquad (5\text{-}183)$$

Comparando as equações (5-180) e (5-186), que são duas formas diferentes de escrever a solução particular, válidas para qualquer vector $\underline{c}_0$, obtém-se uma equação importante uma vez que permite calcular a exponencial de uma qualquer matriz $\underline{\underline{A}}$, a partir dos seus vectores e valores próprios:

$$e^{(z-z_0).\underline{\underline{A}}} = \underline{\underline{C}}_h \,.\underline{\underline{VP}}^{-1} \qquad (5\text{-}184)$$

No entanto, o polinómio característico pode ter raízes todas distintas, com multiplicidade, complexas ou uma combinação destas três hipóteses. Assim, é atendido o seguinte teorema:

Teorema: Quando existem n raízes do polinómio característico $\pi(\lambda)$, reais e diferentes, os vectores-próprios correspondentes a cada valor-próprio formam sub-espaços de dimensão 1 (não podem ter dimensão maior), e escolhendo um vector próprio por cada valor próprio obtém-se uma base do espaço de dimensão n. No entanto, quando existe uma raiz repetida m vezes, os vectores próprios correspondentes a esse valor próprio formam um sub-espaço com dimensão compreendida entre 1 e m; se a dimensão for m, será ainda possível seleccionar m vectores próprios linearmente independentes e completar a base de vectores próprios para o espaço todo[20]. No caso de valores próprios complexos[21] será ainda possível

---

20 Se o polinómio característico possuir raízes (valores próprios) de multiplicidade superior a 1, os m vectores próprios linearmente independentes não se podem obter directamente, sendo as soluções particulares linearmente independentes que faltam para construir a solução geral geradas através de vectores próprios generalizados, obtidos de acordo com a seguinte expressão $\left(\underline{\underline{A}} - \lambda.\underline{\underline{I}}\right)\underline{u} = \underline{v}$, onde $\underline{u}$ é o vector próprio generalizado associado ao vector próprio $\underline{v}$, apresentando a solução particular correspondente a seguinte forma $\underline{c}(z) = e^{\lambda.z}\left(\underline{u} + z.\underline{v}\right)$. O sistema que define os vectores generalizados poderá ter variáveis livres, dando origem a vários vectores próprios generalizados linearmente independentes, ou poderá não ter solução quando não existirem vectores próprios generalizados correspondentes a um determinado vector próprio. Se depois de procurar vectores próprios generalizados não existirem suficientes vectores para completar uma base, será preciso procurar vectores próprios generalizados, de segunda ordem, que são vectores próprios generalizados, associados a um outro vector próprio generalizado. [Villate, 2001].

21 Se o polinómio característico possuir raízes complexas, os valores próprios obtidos são complexos conjugados, pelo que: $\lambda_1 = \alpha + \beta.i$ e $\lambda_2 = \alpha - \beta.i$
e os vectores próprios correspondentes serão do tipo:
$\underline{vp}_1 = a + b.i$ e $\underline{vp}_2 = a - b.i$

seleccionar um vector por cada valor próprio, só que os vectores seleccionados já não serão vectores próprios.
Assim, se o polinómio característico $\pi(\lambda)$ tem m raízes reais $\lambda_1,\cdots,\lambda_m$ de multiplicidades $r_1,\cdots,r_m$ e $2k$ raízes complexas $a_1+i.b_1,\cdots,a_k+i.b_k$ de multiplicidades $s_1,\cdots,s_k$ então, $r_1+\cdots+r_m+2(s_1+\cdots+s_k)=n$ e as n soluções linearmente independentes do sistema são dadas por:

$$e^{z.\lambda_1},\cdots,z^{r_1-1}.e^{z.\lambda_1},\cdots,e^{z.\lambda_m},\cdots,z^{r_m-1}e^{z.\lambda_m},\cdots,$$
$$e^{z.a_1}\cos(b_1.z),e^{z.a_1}\sin(b_1.z),\cdots,z^{s_1-1}e^{z.a_1}\cos(b_1.z),z^{s_1-1}e^{a_1.z}\sin(b_1.z),\cdots$$
$$e^{z.a_k}\cos(b_k.z),e^{z.a_k}\sin(b_k.z),\cdots,z^{s_k-1}e^{z.a_k}\cos(b_k.z),z^{s_k-1}e^{z.a_k}\sin(b_k.z),\cdots$$

(5-185)

Considerando apenas a solução particular correspondente ao valor próprio λ_1 e ao vector próprio $\underline{vp}_1$, ter-se-á: $e^{\lambda.z}\underline{vp}=e^{(\alpha+\beta.i)z}(\underline{a}+\underline{b}.i)$

Atendendo a que o desenvolvimento da função $f(x)=e^x$ em série de Mc-Laurin é dado por $f(x)=e^x=\sum_0^\infty\frac{x^n}{n!}$ e que o desenvolvimento das funções $f(x)=e^{i.x}$ e $f(x)=e^{-i.x}$ é obtido através da substituição de x por $(i.x)$ e $(-i.x)$, respectivamente, pelo que:

$$e^{i.x}=\sum_0^\infty\frac{(i.x)^n}{n!}=1+i.x-\frac{x^2}{2!}-i\frac{x^3}{3!}+\frac{x^4}{4!}+\cdots=$$
$$=\left(1-\frac{x^2}{2!}+\frac{x^4}{4!}+\cdots\right)+i\left(x-\frac{x^3}{3!}+\frac{x^5}{5!}+\cdots\right)=\cos(x)+i.\sin(x)$$

e

$$e^{-i.x}=\sum_0^\infty\frac{(-i.x)^n}{n!}=1-i.x-\frac{x^2}{2!}+i\frac{x^3}{3!}+\frac{x^4}{4!}+\cdots=$$
$$=\left(1-\frac{x^2}{2!}+\frac{x^4}{4!}+\cdots\right)-i\left(x-\frac{x^3}{3!}+\frac{x^5}{5!}+\cdots\right)=\cos(x)-i.\sin(x)$$

logo: $e^{\pm\beta.i}=\cos(\beta)\pm i.\sin(\beta)$

Esta solução particular poderá ser escrita da seguinte forma:

$$e^{\lambda.z}\underline{vp}=e^{\alpha.z}[\cos(\beta.z)+i.\sin(\beta.i)](\underline{a}+\underline{b}.i)$$

isto é:

$$e^{\lambda.z}\underline{vp}=e^{\alpha.z}[\cos(\beta.z)\underline{a}+i.\cos(\beta.i)\underline{b}+i.\sin(\beta.i)\underline{a}-\sin(\beta.i)\underline{b}]$$

ora:

$$e^{\lambda.z}\underline{vp}=e^{\alpha.z}[\cos(\beta.z)\underline{a}-\sin(\beta.i)\underline{b}+i.(\sin(\beta.i)\underline{a}+\cos(\beta.i)\underline{b})]$$

e, por fim:

$$e^{\lambda.z}\underline{vp}=e^{\alpha.z}[\cos(\beta.z)\underline{a}-\sin(\beta.i)\underline{b}]+i.e^{\alpha.z}[\sin(\beta.i)\underline{a}+\cos(\beta.i)\underline{b}]$$

Esta solução particular é composta pela soma de duas funções, as quais são elas próprias soluções particulares linearmente independentes do sistema, pelo que a solução geral do sistema poderá ser obtida a partir da consideração destas soluções particulares, isto é:

$\underline{c}_{h,1}(z)=e^{\alpha.z}[\cos(\beta.z)\underline{a}-\sin(\beta.i)\underline{b}]$ e $\underline{c}_{h,2}(z)=e^{\alpha.z}[\sin(\beta.i)\underline{a}+\cos(\beta.i)\underline{b}]$

isto é:

$$\underline{c}_h(z)=\underline{c}_{h,1}(z)+i.\underline{c}_{h,2}(z)$$

ii. Sistemas não homogéneos

Seja a EDO linear não homogénea, a equação da forma:

$$c'(z) = a(z).c(z) + f(z) \tag{5-186}$$

A sua solução pode ser obtida substituindo k da solução geral da EDO linear homogénea por uma função $k(z)$. Assim, ter-se-á:

$$c(z) = k(z).e^{\int_{z_0}^{z} a(z).dz} \tag{5-187}$$

Nesta equação, o valor de $k(z)$ é obtido por derivação da equação anterior, pelo que se terá:

$$c'(z) = k'(z).e^{\int_{z_0}^{z} a(z).dz} + k(z).a(z)e^{\int_{z_0}^{z} a(z).dz} \tag{5-188}$$

Substituindo as duas equações anteriores na EDO linear não homogénea inicial, ter-se-á:

$$k'(z).e^{\int_{z_0}^{z} a(z).dz} + k(z).a(z)e^{\int_{z_0}^{z} a(z).dz} = a(z).k(z).e^{\int_{z_0}^{z} a(z).dz} + f(z) \Rightarrow k'(z) = e^{-\int_{z_0}^{z} a(z).dz} f(z)$$

O valor da função $k(z)$ é obtido por integração da equação anterior, ou seja:

$$k(z) = \int_{z_0}^{z} k'(z)dz = \int_{z_0}^{z} e^{-\int_{z_0}^{z} a(z).dz} f(z)dz \tag{5-189}$$

Assim, a solução geral da EDO linear não homogénea pode ser escrita como sendo:

$$c(z) = k.e^{\int_{z_0}^{z} a(z).dz} + e^{\int_{z_0}^{z} a(z).dz} . \int e^{-\int_{z_0}^{z} a(z).dz} . f(z)dz \tag{5-190}$$

Se $a(z) = a$ a EDO linear não homogénea $c'(z) = a.c(z) + f(z)$ possui uma solução geral com a seguinte forma:

$$c(z) = k.e^{a.z} + e^{a.z} . \int e^{-a.z} . f(z)dz \tag{5-191}$$

De facto, pode observar-se que a solução geral de uma equação linear resulta da soma da solução geral da homogénea com a solução particular da equação não homogénea, isto é:

$$c(z)=c_h(z)+c_p(z) \tag{5-192}$$

Considere-se, agora, o sistema de n EDOs lineares e não homogéneas, com $\underline{\underline{A}}(z)$ e $\underline{f}(z)$ funções de $R^n \rightarrow R^n$ contínuas num intervalo I, escrito na forma matricial como sendo:

$$\underline{c}'(z)=\underline{\underline{A}}(z)\underline{c}(z)+\underline{\underline{B}}(z)\underline{f}(z) \tag{5-193}$$

De acordo com a analogia que é possível efectuar entre equações diferenciais de ordem n pode ser facilmente generalizada para sistemas de n EDOs de primeira ordem, a solução do sistema pode ser dada por:

$$\underline{c}(z)=e^{\int_{z_0}^{z}\underline{\underline{A}}(z).dz}.\underline{k}+e^{\int_{z_0}^{z}\underline{\underline{A}}(z).dz}.\int e^{-\int_{z_0}^{z}\underline{\underline{A}}(z).dz}.\underline{f}(z)dz \tag{5-194}$$

Se $\underline{\underline{A}}(z)=\underline{\underline{A}}$ a expressão que traduz a solução geral do sistema de n EDOs lineares não homogéneas, no caso dos coeficientes da matriz $\underline{\underline{A}}$ serem constantes é dada por:

$$\underline{c}(z)=e^{\underline{\underline{A}}.z}\underline{k}+e^{\underline{\underline{A}}.z}\int_{z_0}^{z}e^{\underline{\underline{A}}.z}\underline{f}(z)dz \tag{5-195}$$

isto é:

$$\underline{c}(z)=\underline{c}_h(z)+\underline{c}_p(z) \tag{5-196}$$

onde $\underline{c}_p$ é uma solução particular do sistema não homogéneo definida em todo intervalo I.

A existência e unicidade de solução de problemas de EDOs de 1ªordem com condições iniciais conhecidas

A solução de uma equação diferencial é uma função, tantas vezes derivável quanto a ordem da equação, que ao ser substituída nesta a converte numa identidade. Por analogia, entende-se como solução geral do sistema de n EDOs o conjunto de n funções $c_1(z),c_2(z),\cdots,c_n(z)$ que contém p constantes arbitrárias $(p \leq n)$ definidas no intervalo $[z_0,Z]$ de classe C_p, que constituem o vector $\underline{c}(z)$, que verificam o próprio sistema. No entanto, a solução deste sistema de EDOs, se existir, não é única pois, ao ser integrado, são introduzidas sempre constantes de integração.

Definição: A condição necessária e suficiente para obter a unicidade da solução de um PCI com resolução analítica possível, consiste em especificar $c(z)$ num ponto z_0 do intervalo.

Face ao exposto, como solução particular considerar-se-á o conjunto de funções obtidas quando são atribuídos valores particulares às constantes na solução geral. No entanto, esta condição não é suficiente quando se considera um processo de resolução numérico.

Definição: Seja $\{\underline{c}_k\}_{k=0,1,\cdots}$ uma sequencia de elementos de R^n. A sequencia diz-se definida recursivamente se, sendo c_0 definido explicitamente,

$$\underline{c}_k = \underline{f}(k, c_{k-1}, \cdots), \quad k = 1,2,\cdots \tag{5-197}$$

Se a função $\underline{f}$ não depender de k, a sequencia diz-se definida por iteração, sendo $c_0, c_1, c_2, \cdots$ denominadas de iterações.

Teorema: Considere-se o problema de Cauchy. Diz-se que uma função $\underline{f}(z, \underline{c}(z))$ verifica a condição de Lipschitz (ou é lipschitziana), em relação a $\underline{c}(z)$ se e só se para todo $z \in [z_0, Z]$ e para todo $\underline{c}(z) \in D = [z_0, Z] \times R$, existir uma constante L positiva, denominada constante de Lipschitz, tal que:

$$\forall z \in [z_0, Z], \forall (z, \underline{c}(z)), (z, \underline{\hat{c}}(z)) \in D = [z_0, Z] \times R^n \to R^n, \exists L > 0 :$$
$$\left\| \underline{f}(z, \underline{c}(z)) - \underline{f}(z, \underline{\hat{c}}(z)) \right\| \leq L \left\| \underline{c}(z) - \underline{\hat{c}}(z) \right\| \tag{5-198}$$

O teorema que estabelece as condições suficientes para que um processo iterativo de aproximação da solução de um PCI (quer relativo a um sistema de EDOs quer relativo a uma única EDO) tenha solução única é o teorema de Picard. A demonstração deste teorema pode ser vista em Stoer [Stoer, 1991], Valença [Valença, 1993], Pina [Pina, 1995] e Aranda [Aranda, 2000].

Teorema: (dito Teorema de Picard) Se no PCI definido no domínio $[z_0, Z]$ com $\underline{c}_0 = \underline{c}(z_0)$, a função $\underline{f}(z, \underline{c}(z))$ é contínua em relativamente ao seu primeiro argumento z e lipschitziana relativamente ao seu segundo

argumento $\underline{c}(z)$, então o problema de Cauchy tem solução $\underline{c}(z)$ e esta é única[22].

O cálculo da constante de Lipschitz é baseado no corolário do Teorema de Picard (apresentado igualmente sem demonstração).

Corolário: (dito Corolário do Teorema de Picard) Supondo que a função $\underline{f}(z,\underline{c}(z))$ está definida num conjunto convexo[23] $[z_0,Z]\times R$ e que satisfaz a condição de Lipschitz, na variável $\underline{c}(z)$, e que a derivada parcial de $\underline{f}(z,\underline{c}(z))$ relativamente a $\underline{c}(z)$ é uma função contínua, então existe uma constante L positiva, a constante Lipschitz, tal que o PCI (5-180) tem solução única $\underline{c}(z)$ para $z\in[z_0,Z]$ pelo que:

$$\forall z\in[z_0,Z],\forall(z,\underline{c}(z)),(z,\underline{\hat{c}}(z))\in[z_0,Z]\times R^n\rightarrow R^n,\exists L>0:$$

$$L=\sup\left\{\left[\begin{array}{cccc}\frac{\partial f_1}{\partial c_1} & \frac{\partial f_1}{\partial c_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial c_n}\\ \frac{\partial f_2}{\partial c_1} & \frac{\partial f_2}{\partial c_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial c_n}\\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots\\ \frac{\partial f_n}{\partial c_1} & \frac{\partial f_n}{\partial c_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial c_n}\end{array}\right]\leq L\right\} \qquad \text{(5-199)}$$

A análise da formulação de um PCI - condicionamento e colocação

Considere-se o PCI definido com $\underline{f}$ e $\underline{c}(z)$ continuas em todo intervalo $I=[z_0,+\infty[$ com solução $\underline{c}(z)$ única nesse intervalo:

---

22 Neste teorema da existência e unicidade da solução, a existência de solução resulta do facto da função ser contínua e a unicidade da solução resulta do facto de ser lipschitziana. De salientar, ainda, que a solução C é continuamente diferenciável em $[z_0,Z]$ e, relativamente ao segundo argumento de f, a condição de *Lipschitz* é mais forte do que a condição de continuidade mas mais fraca do que a condição de diferenciabilidade [Abunahman, 1989]; [Azenha, 1995].

A solução única é também designada por ponto fixo da função, valor para o qual a sequência de valores por ela obtidos sobre iteração converge [Valença, 1993].

23 Um conjunto $D\subset IR^2$ diz-se convexo se, para qualquer $(t_1,y_1),(t_2,y_2)\in D$ se verifica a condição: $((1-\theta)t_1+\theta t_2,(1-\theta)y_1+\theta y_2)\in D,\qquad \theta\in[0,1]$

$$\begin{cases} \underline{c}'(z) = \underline{f}(z, \underline{c}(z)), & z \in I = [z_0, +\infty[\\ \underline{c}(z_0) = \underline{c}_0, & \underline{c}_0 \in [z_0, z_0 + d] \end{cases} \tag{5-200}$$

Seja o mesmo PCI perturbado tal que a solução $\underline{c}_1(z_0)$ correspondente também está definida em $[z_0, z_0 + d]$:

$$\begin{cases} \underline{c}_1'(z) = \underline{f}(z, \underline{c}_1(z)) + \underline{\delta}(z), & z \in I = [z_0, +\infty[\\ \underline{c}_1(z_0) = \underline{c}_0 + \underline{\delta}_0 \end{cases} \tag{5-201}$$

Para um sistema de equações lineares tem pois sentido falar da estabilidade do sistema pois ou todas as soluções são estáveis, ou todas são absolutamente estáveis, ou todas são instáveis. Demonstração [Aranda, 2000]

Definição: A solução $\underline{c}(z)$ diz-se estável no intervalo $[z_0, +\infty[$ se, uma vez modificando ligeiramente os dados iniciais, as soluções $\underline{c}(z)$ e $\underline{c}_1(z)$ são parecidas para todo valor de $z \in I$, isto é[24]:

$$\forall \varepsilon > 0, \exists \delta > 0 : |\underline{c}(z_0) - \underline{c}_1(z_0)| < \delta \Rightarrow |\underline{c}(z) - \underline{c}_1(z)| < \varepsilon, \forall z \in [z_0, z_0 + d] \tag{5-202}$$

Definição: Diz-se que a solução $\underline{c}(z)$ é absolutamente estável se, além de ser estável, satisfaz:

$$|\underline{c}(z) - \underline{c}_1(z)| \to 0 \text{ quando } z \to +\infty \tag{5-203}$$

Definição: Uma solução diz-se instável quando não é estável.

Graficamente, que $\underline{c}(z)$ é estável significa que para qualquer banda de altura 2ε existe, em torno dela, um segmento de altura 2δ em torno de c_0 tal que as soluções que partem dele permanecem para todo $z \geq z_0$ dentro da banda.

24 Diz-se que esta estabilidade é definida "da direita" para a distinguir da estabilidade "da esquerda" que se define analogamente para o intervalo $I =]-\infty, z_0]$ [Aranda, 2000]

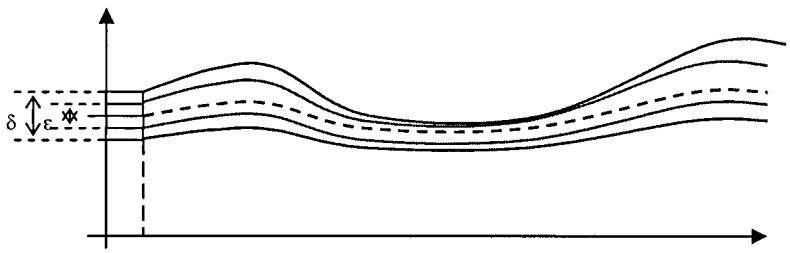


Figura 5.5 - Dependência contínua da solução do PCI dos dados iniciais [Aranda, 2000]

Jacques Hadamard sugeriu duas condições que devem ser verificadas quando se formula um PCI [Araújo, 2002]:

i. A solução deve existir e ser única
ii. Nas condições do teorema de existência e unicidade, se $\underline{f}$ é regular a solução terá sempre dependência contínua de parâmetros e das condições iniciais (z_0, c_0) do problema[25]. Na prática este resultado é importante, pois geralmente os valores iniciais são obtidos através de leituras que podem possuir pequenos erros. Se não houvesse dependência contínua das condições iniciais, uma pequena diferença na leitura das condições iniciais poderia originar grandes alterações no valor da solução.

Definição: Um PCI diz-se bem colocado se possui solução única $\underline{c}(z)$ e se for estável.

Para que o PCI tenha solução única e seja bem colocado, é suficiente que se verifiquem as hipóteses do Teorema de Picard[26]. As hipóteses do Corolário do teorema de Picard anteriormente apresentado são suficientes para garantir que o PCI seja bem colocado no sentido de Hadamard, uma vez que este corolário já estabelece a existência e unicidade da solução.

---

25 Esta demonstração é apresentada com detalhe em [Aranda, 2000].

26 Embora o facto de $c'(z)$ ser limitada nem sempre garante que pequenas perturbações nas condições iniciais impliquem uma pequena perturbação na solução. No entanto, se $\delta(z) = 0$, para todo $z \in [z_0, Z]$, pode concluir-se que se a derivada for negativa então o PCI é bem condicionado, isto é, que pequenas perturbações na condição inicial implicam pequenas variações na solução. Se a derivada for muito negativa, então o problema, apesar de bem colocado, pode trazer problemas na sua resolução aproximada por métodos numéricos. Se a referida derivada for positiva, embora limitada, então o PCI apesar de estável, é mal condicionado [Araújo, 2002]

Métodos de passo único baseados numa expansão em série de Taylor para obtenção da solução numérica de sistemas lineares não homogéneos de EDOs de primeira ordem

Os métodos numéricos de resolução de PCIs podem ser divididos em duas grandes classes: os denominados métodos de passo único, aos quais pertence o método de Euler-Cauchy-Lipschitz, desenvolvido também por Heun, Runge e por Kutta, considerados como generalizações das regras de integração, e os denominados métodos de passo múltiplo, dos quais se destaca o mais conhecido, o denominado método de Adams, também conhecido por método de Adams-Bashforth.

Como exemplos de métodos numéricos de resolução de PCIs optou-se por considerar, apenas, os métodos clássicos mais populares de passo simples, baseados em séries de Taylor, denominados métodos de diferenças finitas, tais como o método de Euler Explicito, o método de Euler Implícito e a Regra do Trapézio. Pese embora estes métodos sejam considerados mais imprecisos e limitativos que os de Heun e de Runge-Kutta [Valença, 1993], esta opção é consciente e os resultados serão devidamente analisados.

Considere-se, novamente, a notação $\underline{c}(z)$, para solução exacta de uma EDO, $\hat{\underline{c}}_n$, para solução aproximada da EDO em $z_n = n.\Delta z$, sendo o acréscimo Δz. Considere-se, ainda, que a solução $\underline{c}(z)$ é susceptível de desenvolvimento em série de Taylor, segundo potências de $(z_{n+1} - z_n)$, pelo que se poderá escrever:

$$\underline{c}(z_{n+1}) = \underline{c}(z_n) + (z_{n+1} - z_n)\underline{c}'(z_n) + \frac{(z_{n+1} - z_n)^2}{2!}\underline{c}''(z_n) + \cdots + \frac{(z_{n+1} - z_n)^k}{k!}\underline{c}^{(k)}(z_n) + \cdots \tag{5-204}$$

A partir desta série, poder-se-á calcular a solução exacta da função $\underline{c}(z)$ até ao ponto final do intervalo, com a precisão que se desejar, usando n passos de tamanho Δz, isto é:

$$\underline{c}(z_{n+1}) = \underline{c}(z_n) + \Delta z.\underline{c}'(z_n) + \frac{\Delta z^2}{2!}\underline{c}''(z_n) + \cdots + \frac{\Delta z^k}{k!}\underline{c}^{(k)}(z_n) + \cdots \tag{5-205}$$

A solução de um problema de Cauchy poderá ser obtida através do desenvolvimento em série de potências, por aplicação das fórmulas de Taylor, da seguinte forma:

$$\underline{c}(z_1) \approx \hat{\underline{c}}_1 = \underline{c}_0 + \Delta z.\underline{c}(z_0, c_0) + \frac{\Delta z^2}{2!}.\underline{c}'(z_0, c_0) + \cdots + \frac{\Delta z^k}{k!}\underline{c}^{(k-1)}(z_0, c_0) \tag{5-206}$$

Assim, para cada $k = 1,2,\cdots$ poder-se-ão definir métodos de passo único explícitos que permitam obter soluções aproximadas de um problema de Cauchy, $\hat{\underline{c}}_i \approx \underline{c}(z_i)$, nos quais a função de iteração, ou função incremento, Φ é dada por:

$$\Phi(z,\underline{c}(z);\Delta z) = \underline{c}(z) + \frac{\Delta z^2}{2!}\underline{c}'(z,\underline{c}(z)) + \cdots + \frac{\Delta z^k}{k!}\underline{c}^{(k-1)}(z,\underline{c}(z)) \qquad (5\text{-}207)$$

Os métodos numéricos de passo único assim definidos são conhecidos por métodos de Taylor explícitos, sendo o método mais simples desta classe o método de Euler explícito, obtido quando $k = 1$ (também referido como método de ordem um).

i. O método de Euler explicito

Tal como anteriormente exposto, a solução exacta $c(z)$ pode ser calculada a partir do desenvolvimento em série de Taylor com a precisão que se desejar, usando n passos de tamanho Δz. Considerando que o termo $O(\Delta z^2)$ representa o erro cometido ao aproximarmos a solução exacta $c(z)$ a um polinómio de Taylor de grau 1, obter-se-á:

$$\underline{c}(z_{n+1}) = \underline{c}(z_n) + \Delta z\underline{c}'(z_n) + \underline{O}(\Delta z^2) \qquad (5\text{-}208)$$

com

$$\underline{O}(\Delta z^2) = 0.5.\underline{c}''(\xi)(z_{n+1} - z_n)^2 \qquad (5\text{-}209)$$

Onde:

$$z_n < \xi < z_{n+1} \qquad (5\text{-}210)$$

Utilizando a EDO definida, obter-se-á:

$$\underline{c}(z_{n+1}) = \underline{c}(z_n) + \Delta z.\underline{f}(z_n,\underline{c}(z_n)) + \underline{O}(\Delta z^2) \qquad (5\text{-}211)$$

Até este ponto nenhuma aproximação foi feita. No entanto, se se ignorar os termos de ordem mais elevada, isto é, $\underline{O}(\Delta z^2)$, obter-se-á a equação de diferenças conhecida como o método de Euler Explicito, também denominado de Euler progressivo:

$$\begin{cases} z_{n+1} = z_n + \Delta z \\ \hat{\underline{c}}_{n+1} = \hat{\underline{c}}_n + \Delta z.\underline{f}(z_n,\hat{\underline{c}}_n(z_n)) \end{cases}, \quad n = 0,1,\cdots,n-1 \qquad (5\text{-}212)$$

Considerando que a função de iteração pode ser escrita na forma:

$$\Phi(z_i,\underline{\hat{c}}_i,\Delta z)=\frac{\underline{\hat{c}}_{i+1}-\underline{\hat{c}}_i}{\Delta z}=\underline{f}(z_i,\underline{\hat{c}}_i(z_i)),\quad i=0,1,\cdots,n \tag{5-213}$$

O valor de $\underline{\hat{c}}_{i+1}$ é determinado apenas à custa de $\underline{\hat{c}}_i$, isto é:

$$\begin{cases} z_{i+1}=z_i+\Delta z \\ \underline{\hat{c}}_{i+1}=\underline{\hat{c}}_i+\Delta z.\Phi(z_i,\underline{\hat{c}}_i;\Delta z)=\underline{\hat{c}}_i+\Delta z.\underline{f}(z_i,\underline{\hat{c}}_i) \end{cases} \qquad i=0,1,\cdots,n-1 \tag{5-214}$$

O método de Euler explicito, o mais simples (e menos preciso [Aranda, 2000]) de todos os métodos de diferenças finitas, permite estimar, com base numa série de Taylor centrada em z_n , o valor da solução $\underline{c}(z)$ desconhecida pela sua tangente conhecida no ponto seguinte z_{n+1}, isto é, se Δz é pequeno é de esperar que o valor da solução $c(z_0+\Delta z)=c(z_1)$ seja próximo do valor da recta tangente nesse mesmo ponto $c_1=c_0+\Delta z.f(z_0,c_0)$, prosseguindo assim até se obter o valor de c_n aproximado. Neste contexto, poder-se-á dizer que a função $\underline{c}(z)$ satisfaz a EDO e a solução aproximada é um vector $[\hat{c}(z_0)\,\hat{c}(z_1)\cdots\hat{c}(z_n)\,]^T$ que satisfaz a equação de diferenças.

Esta interpretação poderá, também, ser representada sob o ponto de vista geométrico, para a situação mais simples, isto é em R:

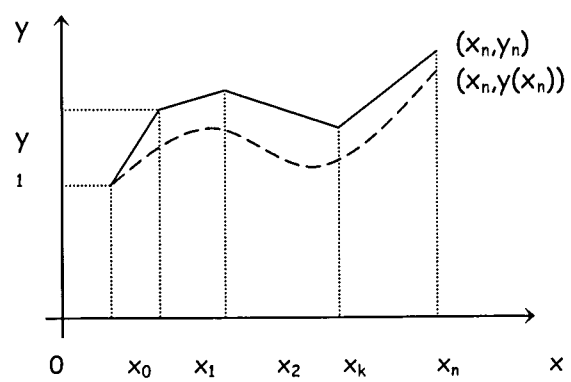


Figura 5.6 - Representação geométrica do método de Euler progressivo, em R

A solução numérica, pelo método de Euler, vai mudando de uma curva integral para outra. Se unirmos todos esses pontos, teremos segmentos de recta. No entanto, para acréscimos Δz suficientemente pequenos, a solução numérica (interpretada graficamente como uma poligonal) estará próxima da solução exacta.

ii. O método de Euler Implícito

Se se expandir a série de Taylor com passo negativo, a solução exacta $\underline{c}(z)$ poderá ser obtida a partir de um polinómio de Taylor de grau 1:

$$\underline{c}(z_n) = \underline{c}(z_{n+1}) - \Delta z.\underline{c}'(z_{n+1}) + \underline{O}(\Delta z^2) \qquad (5\text{-}215)$$

Ignorando os termos de ordem mais elevada, isto é, $\underline{O}(\Delta z^2)$, obter-se-á a equação de diferenças conhecida como o método de Euler Implícito, também chamado de Euler retroactivo:

$$\begin{cases} z_{i+1} = z_i + \Delta z \\ \hat{\underline{c}}_{n+1} = \hat{\underline{c}}_n + \Delta z.\underline{f}(\hat{\underline{c}}_{n+1}, z_{n+1}) = \hat{\underline{c}}_n + \Delta z.\Phi(z_i, z_{i+1}\hat{\underline{c}}_i, \hat{\underline{c}}_{i+1}; \Delta z) \end{cases} \quad i = 0,1,\cdots,n-1 \qquad (5\text{-}216)$$

Os métodos implícitos são utilizados uma vez que, regra geral, são mais precisos e menos sensíveis a erros que os métodos explícitos. Por outro lado, o esforço computacional exigido no cálculo de $\underline{c}_{i+1}$ é, para os métodos implícitos, muito maior. Neste contexto, estes métodos só deverão ser utilizados quando há necessidade de uma precisão muito elevada em problemas sensíveis a erros.

De referir que, por vezes, enquanto o método implícito se aproxima da solução o método explícito oferece um resultado completamente disparatado. Os problemas que não podem ser resolvidos por métodos explícitos são chamados stiff e ocorrem com muita frequência em problemas de Engenharia Química, tal como apresentado em Hairer e Wanner (1991) [Araújo, 2002].

iii. A regra do trapézio

Um outro método implícito é a regra do trapézio:

$$\hat{\underline{c}}_{n+1} = \hat{\underline{c}}_n + 0.5.\Delta z\left[\underline{f}(\hat{\underline{c}}_{n+1}, z_{n+1}) + \underline{f}(\hat{\underline{c}}_n, z_n)\right] \qquad (5\text{-}217)$$

E o método dos trapézios, dado por:

$$\begin{cases} z_{i+1} = z_i + \Delta z \\ \underline{\hat{c}}_{i+1} = \underline{\hat{c}}_i + \dfrac{\Delta z}{2}.\left[\underline{f}\left(z_i, \underline{\hat{c}}_i\right) + \underline{f}\left(z_{i+1}, \underline{\hat{c}}_{i+1}\right)\right], \qquad i = 0,1,\cdots,n-1 \end{cases} \tag{5-218}$$

A análise de um método numérico de passo único que possibilita a resolução do PCI

A análise de um método numérico de resolução de PCI assenta em quatro pontos fundamentais: consistência, estabilidade-zero, convergência e estabilidade absoluta. Os três primeiros pontos foram já anteriormente tratados e sendo agora apresentadas as regiões de estabilidade características de cada método numérico.

Corolário: Supondo que o PCI é aproximado por um método numérico. Se existir $\Delta z_0 > 0$ tal que $\Phi\left(z, c(z); \Delta z\right)$ é contínua e lipschitziana, na variável $c(z)$, no conjunto $D = \left\{\left(z, \underline{c}; \Delta z\right) : a \le z \le b, \forall \underline{c} \in R^n, 0 \le \Delta z \le \Delta z_0\right\}$ então:

- O método é estável;
- O método é convergente se e só se é consistente.

Demonstração em Valença [Valença, 1993]

Pelo anteriormente exposto, o problema de resolver o sistema homogéneo de EDOs lineares reduz-se ao cálculo da exponencial de uma matriz e o seu cálculo é substancialmente facilitado se a matriz dos coeficientes das incógnitas for diagonizável. Dado que cada método numérico de resolução de um problema de Cauchy possui regiões distintas de estabilidade, claramente relacionadas com o espectro da matriz $\underline{\underline{A}}$, $\sigma\left(\underline{\underline{A}}\right)$, ao pretender que para um determinado passo de discretização de um PCI, a propagação do erro se faça de modo controlado, é usual considerar-se um PCI-teste sobre o qual se poderá identificar a região na qual o passo de discretização é absolutamente estável. Neste contexto, pese embora o processo de diagonalização de matrizes não esteja no âmbito deste trabalho, justifica-se efectuar a seguinte introdução à obtenção de um verdadeiro campo de provas para o estudo da estabilidade do método numérico a aplicar.

Definição: A matriz $\underline{\underline{A}}$, constante e com dimensões $(n \times n)$, diz-se diagonizável se puder ser decomposta em:

$$\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{P}}\,\underline{\underline{D}}\,\underline{\underline{P}}^{-1} \tag{5-219}$$

Onde as matrizes $\underline{\underline{D}}$ e $\underline{\underline{P}}$, com dimensão $(n \times n)$, representam respectivamente uma matriz diagonal dos valores próprios e a matriz que

contem os vectores próprios correspondentes a cada valor próprio, organizados por colunas, isto é, $\underline{\underline{P}} = \left[\underline{vp}_1(z), \cdots, \underline{vp}_n(z)\right]$. Assim:

$$\left[\underline{vp}_1(z), \cdots, \underline{vp}_n(z)\right] \times \begin{bmatrix} e^{\lambda_1 . z} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2 . z} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & e^{\lambda_n . z} \end{bmatrix} \times \left[\underline{vp}_1(z), \cdots, \underline{vp}_n(z)\right]^{-1} \tag{5-220}$$

Sendo $\underline{\underline{A}}$ uma matriz diagonizável, o sistema inicial pode ser transformado em:

$$\frac{d\underline{c}}{dz} = \underline{\underline{P}}\,\underline{\underline{D}}\,\underline{\underline{P}}^{-1}\underline{c} \tag{5-221}$$

Como a matriz $\underline{\underline{P}}$ é constante, pode ser incorporada dentro da derivada no espaço z, e o sistema pode ser rearranjando, através da multiplicação à esquerda pela inversa $\underline{\underline{P}}^{-1}$:

$$\frac{d\left(\underline{\underline{P}}^{-1}\underline{c}\right)}{dz} = \underline{\underline{D}}\left(\underline{\underline{P}}^{-1}\underline{c}\right) \tag{5-222}$$

Considerando que:

$$\underline{u} = \underline{\underline{P}}^{-1}\underline{c} \tag{5-223}$$

O sistema diferencial anterior passa a ser:

$$\frac{d\underline{u}}{dz} = \underline{\underline{D}}\,\underline{u} \tag{5-224}$$

A solução que satisfaz o sistema de equações diferenciais com valor inicial apresentado é dada por:

$$\underline{u}(z) = e^{\underline{\underline{A}}.z}\,\underline{u}_0 = \underline{\underline{P}}e^{\underline{\underline{D}}.z}\,\underline{\underline{P}}^{-1}\underline{u}_0 \tag{5-225}$$

Onde $e^{\underline{\underline{D}}.z}$ é uma matriz triangular superior. Assim, sendo a matriz $\underline{\underline{A}}$ diagonizável, poder-se-á dizer que é semelhante a uma matriz $\underline{\underline{D}}$ tal que:

$$\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{P}}^{-1}\,\underline{\underline{A}}.\underline{\underline{P}} \tag{5-226}$$

No entanto, caso a matriz $\underline{\underline{A}}$ não seja diagonizável, a exponencial é facilmente calculável a partir da matriz $\underline{\underline{J}}$ com forma canónica de Jordan associada à matriz dada[27].

Definição: Seja $\underline{\underline{J}}$ uma matriz de ordem n que tem no máximo s vectores próprios linearmente independentes, sendo $(s < n)$. Diz-se que $\underline{\underline{J}}$ está na forma canónica de Jordan se é uma matriz diagonal formada pelos blocos matriciais $\underline{\underline{J}}_1, \underline{\underline{J}}_2, \cdots, \underline{\underline{J}}_s$. Cada bloco matricial $\underline{\underline{J}}_i$ diz-se um bloco de Jordan e possui os seus elementos dispostos da seguinte forma:

$$\underline{\underline{J}}_i = \begin{bmatrix} \lambda_i & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_i & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 1 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \lambda_i \end{bmatrix} \tag{5-227}$$

Onde λ_i é um valor próprio de $\underline{\underline{J}}$ associado ao vector próprio v_i tal que:

$$\lambda_i = \begin{bmatrix} \alpha & -\beta \\ \beta & \alpha \end{bmatrix} \tag{5-228}$$

Neste contexto, qualquer matriz quadrada $\underline{\underline{A}}$ é semelhante a uma forma de Jordan se é válida a relação:

$$\underline{\underline{J}} = \underline{\underline{P}}^{-1}\,\underline{\underline{A}}.\underline{\underline{P}} \tag{5-229}$$

ou seja, a decomposição espectral da matriz é dada por[28]:

$$\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{P}}.\underline{\underline{J}}.\underline{\underline{P}}^{-1} \tag{5-230}$$

---

27 Um outro método geral para o cálculo da exponencial de matrizes é o método de Putzer. Exposição em [Aranda, 2000]

28 O procedimento geral para obtenção da forma canónica de Jordan assenta em quatro lemas auxiliares, cuja apresentação e demonstração pode ser vista em Luz [Luz, 2001].

A matriz $e^{\underline{\underline{A}}.z}$ está relacionada com a matriz $e^{\underline{\underline{J}}.z}$ da mesma forma que a $\underline{\underline{A}}$ estava com $\underline{\underline{J}}$, isto é:

$$e^{\underline{\underline{A}}.z} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\left(\underline{\underline{A}}.z\right)^i}{i!} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\underline{\underline{A}}^i.z^i}{i!} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\underline{\underline{P}}.\underline{\underline{J}}^i.\underline{\underline{P}}^{-1}.z^i}{i!} = \underline{\underline{P}} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\underline{\underline{J}}^i.z^i}{i!} \underline{\underline{P}}^{-1} = \underline{\underline{P}}.e^{\left(\underline{\underline{J}}.z\right)}.\underline{\underline{P}}^{-1} \tag{5-231}$$

Se se considerar o sistema diferencial (5-223), totalmente desacoplado, ter-se-á n Problemas-Teste independentes, do tipo:

$$\frac{du_i}{dz}(z) = \lambda_i\, u_i(z) \qquad i = 1, \cdots, n \tag{5-232}$$

Considerando o valor-próprio λ, real ou complexo, com maior valor absoluto a identificação da região de estabilidade absoluta de um método numérico para obtenção da solução deste Problema-Teste, o intervalo de discretização máximo dos "Δz-permissíveis", será específica para cada abordagem, pelo que métodos numéricos diferentes irão gerar forçosamente regiões de estabilidade distintas, tal como de seguida se verá:

<u>A estabilidade do método de Euler Explicito aplicado ao problema teste</u>

$$\begin{aligned}
&\underline{\hat{c}}_n = \underline{\hat{c}}_{n-1} + \Delta z.\underline{\hat{c}}'_{n-1} = \underline{\hat{c}}_{n-1} + \Delta z.\left(\lambda.\underline{\hat{c}}_{n-1}\right) = \left(1 + \Delta z.\lambda\right)\underline{\hat{c}}_{n-1} \\
&\underline{\hat{c}}_n = \left(1 + \Delta z.\lambda\right)\left[\underline{\hat{c}}_{n-2} + \Delta z\left(\lambda.\underline{\hat{c}}_{n-2}\right)\right] = \left(1 + \Delta z.\lambda\right)^2 \underline{\hat{c}}_{n-2} \\
&\underline{\hat{c}}_n = \left(1 + \Delta z.\lambda\right)^2 \left[\underline{\hat{c}}_{n-3} + \Delta z\left(\lambda.\underline{\hat{c}}_{n-3}\right)\right] = \left(1 + \Delta z.\lambda\right)^3 \underline{\hat{c}}_{n-3} \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&\underline{\hat{c}}_n = \left(1 + \Delta z.\lambda\right)^n \underline{\hat{c}}_0
\end{aligned} \tag{5-233}$$

Se chamarmos factor de amplificação para o método de Euler a:

$$r(\Delta z) = \left|1 + \Delta z.\lambda\right| \tag{5-234}$$

A condição de estabilidade é dada por:

$$r(\Delta z) < 1 \tag{5-235}$$

Se se definir o número complexo

$$z \equiv \Delta z.\lambda \tag{5-236}$$

Ter-se-á que a região de estabilidade $r(\Delta z)<1$ é representada por um disco unitário aberto centrado em $z_0=-1$:

$$\begin{aligned} |1+z|<1 &\Leftrightarrow (1+z<1) \wedge (1+z>-1) \\ &\Leftrightarrow (z<0) \wedge (z>-2) \end{aligned} \qquad (5\text{-}237)$$

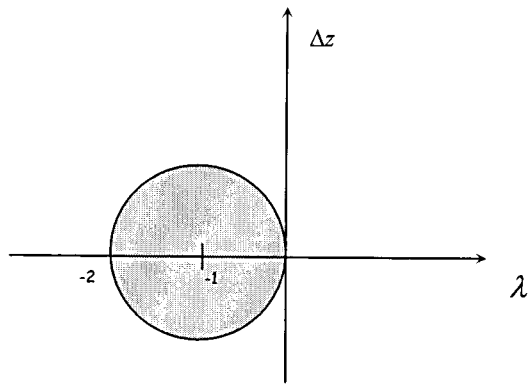


Figura 5.7 - **Região de estabilidade absoluta (cor cinza) para o método de Euler explícito, no plano complexo ($z=\lambda\ \Delta z$)**

A estabilidade do método de Euler Implícito aplicado ao problema teste

$$\underline{\hat{c}}_{n+1}=\underline{\hat{c}}_n+\Delta z.\underline{\hat{c}}'_{n+1}=\underline{\hat{c}}_n+\Delta z.\lambda\ \underline{\hat{c}}_{n+1} \qquad (5\text{-}238)$$

Esta relação poderá ser reescrita como:

$$\underline{\hat{c}}_{n+1}=\left(\frac{1}{1-\Delta z.\lambda}\right)\underline{\hat{c}}_n \qquad (5\text{-}239)$$

E, de modo análogo ao considerado anteriormente para o método de Euler explicito ter-se-á:

$$\underline{\hat{c}}_{n+1}=\left(\frac{1}{1-\Delta z.\lambda}\right)^{n+1}\underline{\hat{c}}_0 \qquad (5\text{-}240)$$

A condição de estabilidade é dada por:

$$r(\Delta z)=\left|\frac{1}{1-\Delta z.\lambda}\right|<1 \qquad (5\text{-}241)$$

Pelo que a região de estabilidade $r(\Delta z)<1$ é dada por $|1-\Delta z.\lambda|>1$, que corresponde à região representada pela zona exterior ao disco unitário centrado em $z=1$

$$\begin{aligned} |1-z|>1 &\Leftrightarrow (1-z>1) \vee (1-z<-1) \\ &\Leftrightarrow (z<0) \quad \vee \quad (z>2) \end{aligned} \qquad (5\text{-}242)$$

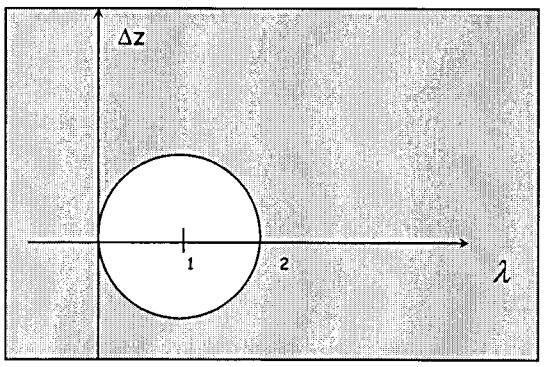


Figura 5.8 - Região de estabilidade absoluta (cor cinza) para o método de Euler Implícito, no plano complexo ($z=\lambda\,\Delta z$)

A estabilidade do método da regra do trapézio aplicada ao problema teste

$$\underline{\hat{c}}_{n+1}=\underline{\hat{c}}_n+0.5.\Delta z.\left(\underline{\hat{c}}'_{n+1}+\underline{\hat{c}}'_n\right)=\underline{\hat{c}}_n+0.5.\Delta z.\left(\lambda.\underline{\hat{c}}_{n+1}+\lambda.\underline{\hat{c}}_n\right) \qquad (5\text{-}243)$$

Esta relação poderá ser reescrita como:

$$\underline{\hat{c}}_{n+1}=\left[\frac{(1+0.5.\Delta z.\lambda)}{(1-0.5.\Delta z.\lambda).}\right]\underline{\hat{c}}_n \qquad (5\text{-}244)$$

E, de modo análogo ao considerado anteriormente para o método de Euler explicito ter-se-á:

$$\underline{\hat{c}}_{n+1}=\left[\frac{(1+0.5.\Delta z.\lambda)}{(1-0.5.\Delta z.\lambda).}\right]^{n+1}\underline{\hat{c}}_0 \qquad (5\text{-}245)$$

A condição de estabilidade é imposta pelo facto do factor de ampliação ser inferior à unidade, isto é:

$$r(h)=\left|\frac{(1+0.5.\Delta z.\lambda)}{(1-0.5.\Delta z.\lambda).}\right|<1 \qquad (5\text{-}246)$$

, Pelo que a região de estabilidade $r(\Delta z)<1$ corresponde ao semi-plano esquerdo, o que facilmente se verifica quando se considera a borda da região absoluta, que corresponde a $r(\Delta z)=1$, isto é, corresponde aos pontos z tais que $|1+0.5.z|=|1-0.5.z|$, o que só é possível para valores de z imaginários.

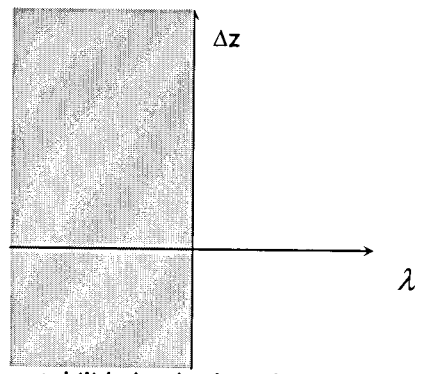


Figura 5.9 - Região de estabilidade absoluta (cor cinza) para a regra do trapézio, no plano complexo ($z=\lambda\ \Delta z$)

5.3.2 - A estratégia adoptada para obtenção da solução do problema matemático em regime estacionário

No estado estacionário, consideram-se nulas as variações no tempo das concentrações na fase líquida e gasosa $\left(\frac{\partial y}{\partial t}=\frac{\partial x}{\partial t}=0\right)$, pelo que o modelo de EDPs anteriormente apresentado no capítulo 4 fica reduzido a um sistema de EDOs traduzido por:

$$\begin{cases} u_L\dfrac{dx}{dz}=K_L ax-\dfrac{K_L a}{H'_{cov}}y \\ u_L\dfrac{dx}{dz}=u_G\dfrac{dy}{dz} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} u_L\dfrac{dx}{dz}=K_L ax-\dfrac{K_L a}{H'_{cov}}y \\ u_G\dfrac{dy}{dz}=K_L ax-\dfrac{K_L a}{H'_{cov}}y \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \dfrac{dx}{dz}=\dfrac{K_L a}{u_L}x-\dfrac{K_L a}{u_L H'_{cov}}y \\ \dfrac{dy}{dz}=\dfrac{K_L a}{u_G}x-\dfrac{K_L a}{u_G H'_{cov}}y \end{cases} \qquad (5\text{-}247)$$

Seja o modelo matemático, anteriormente definido, reescrito na forma matricial do seguinte modo:

$$\begin{cases} \dfrac{d\underline{c}(z)}{dz} = \underline{\underline{A}}\,\underline{c}(z) \\ \underline{c}(z_0) = \underline{c}_0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \begin{bmatrix} \dfrac{dx}{dz} \\ \dfrac{dy}{dz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{K_L a}{u_L} & -\dfrac{K_L a}{u_L H'_{cov}} \\ \dfrac{K_L a}{u_G} & -\dfrac{K_L a}{u_G H'_{cov}} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} x_0 \\ y_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{in} \\ y_{in} \end{bmatrix} \end{cases} \qquad (5\text{-}248)$$

Neste sistema homogéneo de EDOs lineares, a matriz dos coeficientes é constante, pelo que é fácil verificar que o espectro desta matriz $\underline{\underline{A}}$ apenas possui dois valores próprios $\{\lambda_1, \lambda_2\}$. A solução exacta deste sistema de EDOs ser escrita na forma:

$$\underline{c}(z) = \begin{bmatrix} x(z) \\ y(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{x_{in}}{(m_{11}+m_{12})}\left[m_{11}e^{(\lambda+z)} + m_{12}e^{(\lambda-z)}\right] \\ \dfrac{y_{in}}{(m_{21}+m_{22})}\left[m_{21}e^{(\lambda+z)} + m_{22}e^{(\lambda-z)}\right] \end{bmatrix} \qquad (5\text{-}249)$$

onde m_{ij} são os coeficientes da matriz $\underline{\underline{M}}$, com os vectores próprios organizados em colunas. Dado que os dois valores próprios estão presentes nas duas componentes do vector solução e dado que ao valor do parâmetro de discretização, ou passo Δz, poderão estar associados fenómenos de instabilidade numérica, isto é, fenómenos que levam à determinação de uma solução numérica com formas completamente distintas da solução exacta é fundamental satisfazer a condição de estabilidade absoluta para todos os valores próprios [Nachbin, 2001]. Neste contexto, a escolha do melhor espaçamento e do método numérico a utilizar (Euler explicito, Euler Implícito ou regra do trapézio) na resolução deste PCI, isto é, na determinação numérica dos perfis de concentração, das fases líquida e gasosa, ao longo da coluna em estado estacionário, irá estar directamente relacionada com a identificação da região de estabilidade absoluta associada ao problema-teste para o valor-próprio de maior valor absoluto deste problema.

Algoritmo – escolha do método numérico de resolução de um PCI e cálculo do respectivo passo de discretização

Objectivo: obter o parâmetro de discretização Δz do método numérico de passo único que proporcione estabilidade numérica
Definir as condições operatórias a utilizar
Definir os valores iniciais da função
Chamar as rotinas de cálculo dos coeficientes da matriz $\underline{\underline{A}}$
Calcular os valores próprios de $\underline{\underline{A}}$

Identificar o valor-próprio, λ, de $\underline{\underline{A}}$, com maior valor absoluto

Para o valor-próprio, λ, encontrado

Identificar qual o método numérico escolhido (Euler explícito, Euler implícito ou regra do trapézio)

Calcular o passo $\Delta z_{máx}$ a partir da condição de estabilidade para o método seleccionado

Tendo como objectivo a obtenção de uma solução aproximada deste problema de Cauchy com um erro aceitável (pequeno e controlável), isto é, $c_n \approx \hat{c}(z_n)$ o passo de discretização, Δz, foi refinado. O custo computacional associado poderá ser estimado a análise do erro do resultado numérico entretanto obtido.

Algoritmo - cálculo da solução numérica de um PCI com base num método de passo único baseado em série de Taylor

Objectivo: calcular numericamente, através do método de Euler explícito, Euler implícito ou regra do trapézio, o perfil de concentrações ao longo da coluna em regime estacionário

Importar os dados e resultados do algoritmo que permite escolha do método numérico e respectivo passo de discretização

Identificar o método escolhido

Definir número de pontos NPz

Iniciar contagem de tempo

Calcular passo na altura da coluna em metros $\Delta z = \dfrac{Zf - Zi}{NPz}$

Para i de 1 até n fazer

$\Phi = 0$;

Para j de 1 até k fazer

Calcular função incremento $\Phi = \Phi + f^{(j)}(z,c)\dfrac{h^j}{j!}$

$c = c + \Delta z.\Phi$

$z = z + \Delta z$

Calcular a solução de $c_{n+1} = c_n B$ em $z = b$

Escrever a matriz da concentração c.

Finalizar contagem de tempo

Imprimir duração da corrida

Executar a representação gráfica da solução no domínio considerado

5.4 - A resolução do problema matemático em regime transiente

5.4.1 - Teoria geral de suporte à resolução numérica de problemas de EDPs de 1ª ordem com condições de fronteira conhecidas

A teoria sobre sistemas de EDPs lineares e suas propriedades é tão específica que não existem teorias gerais como as apresentadas anteriormente para sistemas de EDOs lineares pelo que, normalmente, não é possível determinar analiticamente a sua solução geral. No entanto, algumas destas equações podem resolver-se se for possível integrar uma EDO de primeira ordem, cujas curvas integrais são chamadas características do sistema de EDPs[29].

Métodos de diferenças finitas para obtenção da solução numérica de sistemas não homogéneos de EDPs de primeira ordem com condições de fronteira

A obtenção da solução aproximada de um sistema de EDPs com condições de fronteira baseia-se na discretização e integração numérica das equações do sistema através de métodos numéricos devidamente implementados um algoritmo de pesquisa de solução. A escolha do método numérico a utilizar está directamente relacionada com a definição dos valores iniciais do sistema e das condições fronteira do fenómeno físico descrito pelas equações. Os métodos mais populares são os Métodos de Diferenças Finitas nas versões de Diferenças Finitas Implícitas, de Diferenças Finitas Explícitas e de Diferenças Finitas de Crank-Nicholson, podendo este último ser considerado como uma média dos esquemas implícito e explícito. Todos estes métodos utilizam equações de diferenças, ou seja, fórmulas de recorrência que traduzem uma relação entre termos de uma solução.

O método das diferenças finitas é um método que permite a resolução aproximada de equações diferenciais definidas num recinto finito sobre o qual são definidas condições de contorno (ou de fronteira) e condições iniciais que assinalarão o ponto de partida para a resolução de um problema concreto. Este método aproxima a função incógnita em cada nó através do seu desenvolvimento em série de Taylor, sendo o número de elementos a considerar no desenvolvimento o suficiente para que, juntamente com as condições de contorno e as condições iniciais que se tenham imposto ao domínio, seja possível substituir todas as derivadas por aproximações ditas aproximações por

---

29 Definição: Chama-se equação característica da EDP de 1ª ordem não homogénea à seguinte EDO de primeira ordem obtida a partir daquela:

$$\frac{dt}{dz} = \frac{A_1(z,t)}{A_2(z,t)}$$

Apresentação de demonstração em [Alonso, 2003] e [Aranda, 2000].

diferenças finitas (divididas), e obter, deste modo, equações que permitem dar a conhecer o valor da função em cada nó. A principal característica deste tipo de métodos reside no facto das equações resultantes relacionarem, como se verá mais adiante, o valor da função num nó com o valor da função nos nós adjacentes.

A malha de suporte à resolução numérica um sistema de EDPs através de um método de diferenças finitas é ilustrada na seguinte figura:

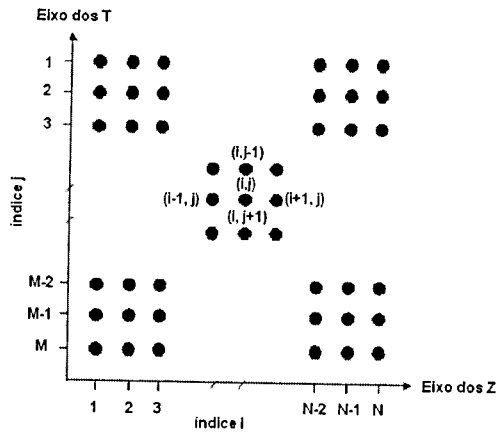


Figura 5.10 - Representação de uma malha rectangular para diferenças finitas

Nesta figura, o número de pontos da malha da altura em que se pretende calcular a função corresponde a $NPz = NIz + 1$ com $NIz = \frac{b-a}{\Delta z}$, ou seja, é o valor máximo que a função pode assumir dividido pela distância entre dois pontos consecutivos da altura Δz. De modo análogo ter-se-á o número de pontos da malha no tempo em que se pretende calcular a função dado por $NPt = NIt + 1$, com $NIt = \frac{d-c}{\Delta t}$.

Considere-se a notação $\underline{c}(z,t)$, para solução exacta de um sistema de EDPs, e a notação $\underline{\hat{c}}(z,t)$, para solução aproximada desse sistema em $z_n = n.\Delta z$ e $t_m = m.\Delta t$. Admitindo que a função está definida num domínio linear, homogéneo e isotrópico poder-se-á distinguir dois tipos de nós: os que estão sujeitos a algum tipo de condição, e os que não o estão. As condições na fronteira (ou de contorno) podem ser de três tipos: de Direchlet, de Neumann ou de Robim, tal como apresentado no capítulo anterior.

A obtenção do sistema de equações lineares

Nós sujeitos a condições iniciais e de contorno

No caso do nó ter impostas condições iniciais, o valor da função será designado directamente por estas. No caso em que são definidas condições de contorno, o valor da função é calculado tendo em conta as particularidades que essas condições impõem.

Quando as condições de fronteira são "condições de Neumann", o cálculo do valor da função nesse nó deverá ser efectuado utilizando a expressão seleccionada que traduz o valor da função no nó (i,j), mas como neste caso não se conhece o valor de $c(i+1,j)$, uma vez que o nó $(i+1,j)$ está fora da região de computação, é utilizada a condição de Neumann devidamente adaptada à fronteira onde é definida (margem superior, inferior, esquerda ou direita).

Por sua vez, quando as condições de fronteira são "condições de Dirichlet", o valor da função sobre nos nós que formam a fronteira da malha rectangular $(M \times N)$, é dado por:

- Contorno superior: $c(i,1) \quad ,i=1,\cdots,N$ (5-250)
- Contorno inferior: $c(i,M) \quad ,i=1,\cdots,N$ (5-251)
- Contorno esquerdo: $c(1,j) \quad ,j=1,\cdots,M$ (5-252)
- Contorno direito: $c(N,j) \quad ,j=1,\cdots,M$ (5-253)

Seja qual for o tipo de condição fronteira identificada, o sistema de equações final possuirá tantas incógnitas quantos os nós existentes na malha, sendo os termos independentes deste sistema os valores da função que sejam definidos pelas condições iniciais e de contorno.

Nós não sujeitos a condições

Para um nó que não tenha imposto nenhum tipo de restrições, a solução $\underline{c}(z,t)$ é susceptível de desenvolvimento em série de Taylor, segundo potências de $(z_{n+1}-z_n)$ e $(t_{m+1}-t_m)$ pelo que se poderá escrever a aproximação da função $c_z(z_0,t_0)$ como uma equação de diferença progressiva (ou regressiva) com apenas um termo do desenvolvimento em série de Taylor da função $\underline{f}=\underline{c}(z,t)$, o que significa obter um erro de truncatura de ordem 2, isto é, $O(\Delta z^2,\Delta t^2)$. Como consequência da discretização do problema poder-se-á definir $c_{i,j}$ como sendo o valor da função no nó (i,j), isto é:

$$c_{i,j}=f(i.\Delta z, j.\Delta t) \quad i=1,2,\cdots n \quad j=1,2,\cdots n \qquad (5\text{-}254)$$

As fórmulas que seguidamente serão deduzidas designam-se por fórmulas de 3 pontos.

i. Método de Diferenças Finitas Implícitas

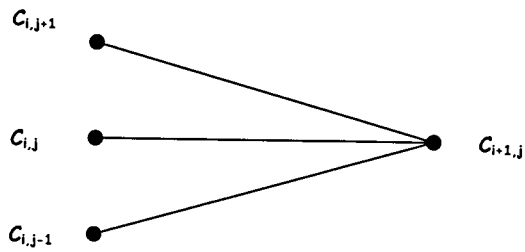


Figura 5.11 - Representação do esquema de diferenças finitas implícitas

O esquema desta figura evidencia como este método escreve as três variáveis desconhecidas em função de uma conhecida. Assim, para um ponto qualquer (i,j) pertencente à malha de discretização, a derivada parcial $c_z = \frac{\partial c}{\partial z}$ pode ser aproximada por um dos três esquemas:

- Aproximação progressiva:

$$c_{i+1,j} \cong c_{i,j} + \Delta z.c_z(i,j) \Rightarrow c_z(i,j) \cong \frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{\Delta z} \quad (5\text{-}255)$$

- Aproximação regressiva:

$$c_{i-1,j} \cong c_{i,j} - \Delta z.c_z(i,j) \Rightarrow c_z(i,j) \cong \frac{c_{i-1,j} - c_{i,j}}{\Delta z} \quad (5\text{-}256)$$

- Aproximação centrada (ou simétrica):

$$c_z(i,j) \cong \frac{c_{i,j+1} - c_{i,j-1}}{2.\Delta z} \quad (5\text{-}257)$$

De igual modo, a derivada parcial $c_t = \frac{\partial c}{\partial t}$ pode ser aproximada por um dos três esquemas:

- Aproximação progressiva:

$$c_{i,j+1} \cong c_{i,j} + \Delta t.c_t(i,j) \Rightarrow c_t(i,j) \cong \frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\Delta t} \quad (5\text{-}258)$$

- Aproximação regressiva:

$$c_{i,j-1} \cong c_{i,j} - \Delta t.c_t(i,j) \Rightarrow c_t(i,j) \cong \frac{c_{i,j} - c_{i,j+1}}{\Delta t} \quad (5\text{-}259)$$

- Aproximação centrada (ou simétrica):

$$c_t(i,j) \cong \frac{c_{i+1,j} - c_{i-1,j}}{2.\Delta t} \quad (5\text{-}260)$$

onde:

$$c_{i,j} = c(t,z) \tag{5-261}$$
$$c_{i,j+1} = c(t,z+\Delta z) \tag{5-262}$$
$$c_{i,j-1} = c(t,z-\Delta z) \tag{5-263}$$

$$c_{i+1,j} = c(t+\Delta t,z) \tag{5-264}$$
$$c_{i-1,j} = c(t-\Delta t,z) \tag{5-265}$$
$$c_{i+1,j+1} = c(t+\Delta t,z+\Delta z) \tag{5-266}$$
$$c_{i+1,j+1} = c(t-\Delta t,z-\Delta z) \tag{5-267}$$

Com estas equações, pode iniciar-se o cálculo dos valores da função $c_{i,j}$ partindo-se de $c_{i+1,j} = c_{N,j}$, sendo este ponto equivalente ao valor de $c(z,t)$ que pertence à condição de contorno e N o tempo de operação sobre o intervalo de tempo Δt. As $M-1$ equações simultâneas que entretanto se obtêm permitem calcular os $c_{i,j}$, a partir dos $c_{i+1,j}$, onde M é um número inteiro. Ao repetir o processo anterior para cada um dos nós, é obtido um sistema de equações cuja resolução conduz à obtenção da solução aproximada procurada. A solução do sistema de equações é pois um processo iterativo que se pode resolver utilizando diferentes métodos numéricos sendo a escolha do método assim como o número de iterações consideradas os factores que mais influem no resultado final.

Ao revolver o sistema com a forma $\underline{\underline{A}}.\underline{c}_i = \underline{c}_{i+1}$, observa-se que o processo tem início em $(i+1=N)$, onde $\underline{c}_{i+1}$ é determinado pela condição de contorno para, a partir daí, ser obtido $\underline{c}_i$. Assim, ter-se-á:

$$\begin{bmatrix} b_1 & c_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_2 & b_2 & c_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & a_3 & b_3 & c_3 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_4 & b_4 & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & a_{M-1} & b_{M-1} & c_{M-1} \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & a_M & b_M \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} c_{i,1} \\ c_{i,2} \\ c_{i,3} \\ \vdots \\ c_{i,M-2} \\ c_{i,M-1} \\ c_{i,M} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{i+1,1} \\ c_{i+1,2} \\ c_{i+1,3} \\ \vdots \\ c_{i+1,M-2} \\ c_{i+1,M-1} \\ c_{i+1,M} \end{bmatrix} \tag{5-268}$$

Uma vez resolvido o sistema $\underline{c}_i$, poder-se-á substituir $\underline{c}_{i+1}$ por $\underline{c}_i$, para então repetir o procedimento anteriormente apresentado até i igual a zero (que representa o início do processo).

ii. Diferenças Finitas Explícitas

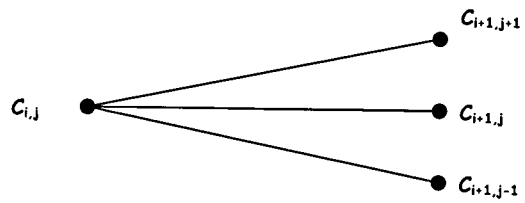


Figura 5.12 - Representação do esquema de diferenças finitas explícitas

O método de diferenças finitas explícitas é uma simplificação do esquema implícito. Neste método, assume-se que as derivadas parciais $c_z = \frac{\partial c}{\partial z}$ um ponto qualquer (i, j) pertencente à malha de discretização, são as mesmas que as no ponto $(i+1, j)$ da malha e pode ser aproximada pelo esquema:

- Aproximação progressiva:

$$c_z \cong \frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{\Delta z} \qquad (5\text{-}269)$$

- Aproximação regressiva:

$$c_z \cong \frac{c_{i,j} - c_{i,j-1}}{\Delta z} \qquad (5\text{-}270)$$

- Aproximação centrada (ou simétrica):

$$c_z = \frac{\partial c}{\partial z} \cong \frac{c_{i+1,j+1} - c_{i+1,j-1}}{2.\Delta z} \qquad (5\text{-}271)$$

Com estas equações, pode iniciar-se o cálculo dos valores da função $c_{i,j}$ em toda a malha, partindo-se de $(i+1) = N$ até zero, conforme o mesmo procedimento do esquema implícito.

Ao contrário do método de diferenças finitas implícitas, o esquema explícito relaciona uma variável desconhecida $c_{i,j}$ com três variáveis diferentes $(c_{i+1,j+1}, c_{i+1,j}, c_{i+1,j-1})$, mas conhecidas no ponto N (equivalente à condição de contorno), eliminando a necessidade de cálculo de $M-1$ equações simultâneas, tal como acontece com o esquema implícito.

Feitas as substituições das derivadas parciais pelas aproximações de diferenças finitas na equação diferencial, esta pode ser resolvida de uma forma recursiva, repetindo-se o processo anterior para cada um dos nós, obtendo-se um sistema de equações, cuja resolução conduz à obtenção da solução aproximada procurada em cada nó.

5.4.2 - A estratégia adoptada para obtenção da solução do problema matemático linear, em regime transiente

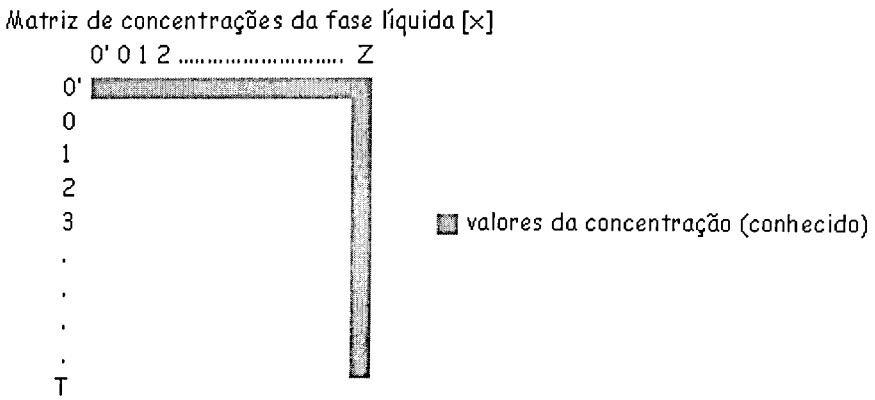
Seja o modelo de débitos constantes anteriormente definido:

$$\begin{cases} \dfrac{\varepsilon}{1+\gamma}\dfrac{\partial x}{\partial t}+\dfrac{\varepsilon\,\gamma}{1+\gamma}\dfrac{\partial y}{\partial t}=u_L\dfrac{\partial x}{\partial z}-u_G\dfrac{\partial y}{\partial z} \\ \dfrac{\varepsilon}{1+\gamma}\dfrac{\partial x}{\partial t}=u_L\dfrac{\partial x}{\partial z}-K_La\cdot x+K_La\cdot\dfrac{y}{H'_{\text{cov}}} \end{cases} \qquad (5\text{-}272)$$

Aplicação do método numérico de diferenças finitas ao modelo

A solução deste sistema de EDP de primeira ordem foi já anteriormente apresentada por Castro [Castro, 1997] que recorreu a métodos numéricos de pesquisa da solução, baseados numa discretização do sistema de equações definidas em termos de derivadas parciais utilizando diferenças finitas. A sua resolução implicou a consideração uma malha de discretização no domínio temporal com n unidades de medida Δt e, no domínio espacial m unidades de medida Δz. Esta dimensão da malha corresponde, evidentemente aos valores máximos possíveis que o tempo de maturidade da opção de tratamento e a altura da coluna podem assumir. Um ponto na malha pode, então, ser escrito na forma (i,j), onde i indica o período de tempo $t=i.\Delta t$, e altura da coluna $z=j.\Delta z$.

Castro, adoptou uma representação matricial para as concentrações na qual as alturas constituíam as colunas e o tempo as linhas, podendo a matriz de cálculo das concentrações ao longo da coluna em determinado período de tempo ser representada do seguinte modo:



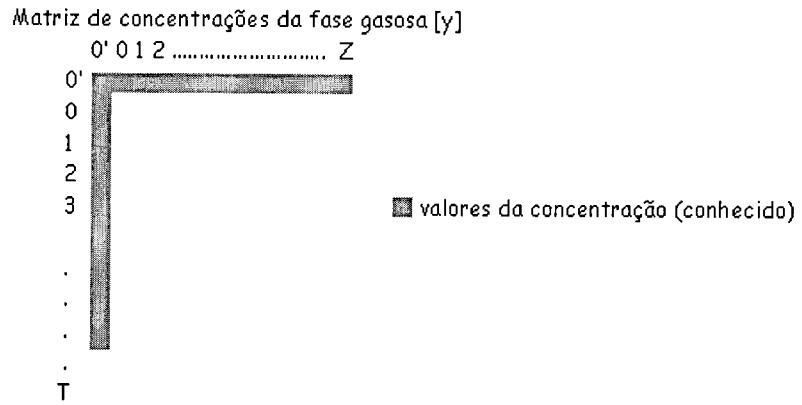


Figura 5.13 - Representação matricial das condições de fronteira e iniciais para arranque do cálculo do sistema de EDPs

De acordo com esta representação das condições iniciais conhecidas e das condições fronteira calculadas previamente, Castro considerou oportuno encarar o método explícito com diferenças regressivas em ambas as fases com evolução temporal t, e espacial z, o método explícito com diferenças progressivas, quando relativo à fase líquida, e com diferenças regressivas quando relativo à fase gasosa.

Assim, a função concentração $f = c(x, y)$, onde x representa a concentração da fase líquida, e y, representa a concentração da fase gasosa, será estudada ao longo de um determinado tempo de execução do processo, de acordo com o seguinte referencial:

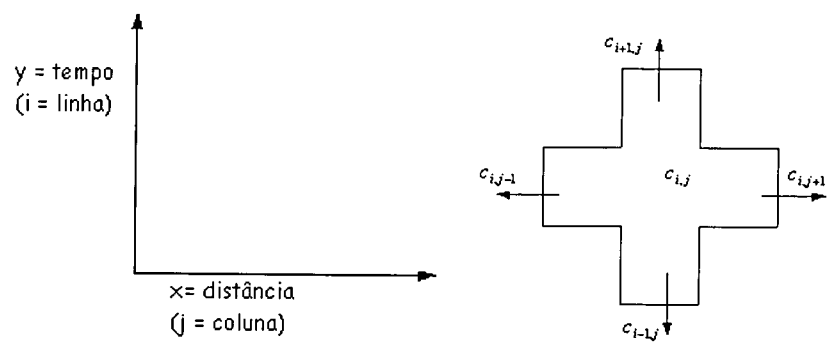


Figura 5.14 - Referencial utilizado na discretização das EDPs

Em 1996, Castro [Castro, 1996] simulou as superfícies de concentração de contaminante das fases, líquida e gasosa, em regime transiente, ou seja, os valores de $x_{i,j}$ e $y_{i,j}$ em qualquer ponto da coluna e em qualquer instante. Uma vez que a discretização dos

primeiros 15 minutos em períodos de 0.5 minutos, e utilizando uma discretização da altura da coluna de 0.5 decímetros exige a resolução simultânea de 1980 equações a 1980 incógnitas, o que é incomportável sob o ponto de vista de cálculo, a simulação de Castro foi levada a cabo através de um procedimento de cálculo computacional iterativo em EXCEL obtido a partir da resolução directa do sistema de Cramer em estudo.

Uma nova solução numérica em MatLab com recurso à manipulação de matrizes esparsas

Dado que o modelo matemático de débitos constantes e concentrações não constantes que caracteriza a operação de arrastamento por ar em regime transiente é um exemplo típico de um sistema linear de EDPs cuja matriz de coeficientes das incógnitas, após discretização, possui características francamente esparsas, Fiúza [Fiúza, 1998] apresenta um novo modelo numérico para obtenção da solução para este problema linear mas efectuando um tratamento computacional iterativo de cálculo em MatLab através de manipulação de matrizes esparsas. Nesta nova abordagem, bem mais sofisticada, o factor "custo computacional" foi consideravelmente melhorado.

Da discretização do sistema de equações, de acordo com o esquema adoptado, e considerando $F = \left(\frac{\gamma}{1+\gamma}\right)$ e $G = \left(\frac{1}{1+\gamma}\right)$, resulta:

$$\begin{cases} \varepsilon.F\dfrac{\left[y_{i,j}-y_{i-1,j}\right]}{\Delta t}+\varepsilon.G\dfrac{\left[x_{i,j}-x_{i-1,j}\right]}{\Delta t}=u_L\dfrac{\left[x_{i,j+1}-x_{i,j}\right]}{\Delta z}-u_G\dfrac{\left[y_{i,j}-y_{i,j-1}\right]}{\Delta z} \\ \varepsilon.G\dfrac{\left[x_{i,j}-x_{i-1,j}\right]}{\Delta t}=u_L\dfrac{\left[x_{i,j+1}-x_{i,j}\right]}{\Delta z}-K_L a\cdot x_{i,j}+\dfrac{K_L a}{H'_{\mathrm{cov}}}\cdot y_{i,j} \end{cases} \quad (5\text{-}273)$$

O sistema anterior pode ser re-arranjado como:

$$\begin{cases} (\varepsilon.G.\Delta z+u_L.\Delta t)x_{i,j}+(\varepsilon.F.\Delta z+u_G.\Delta t)y_{i,j}=(\varepsilon.G.\Delta z)x_{i-1,j}+(\varepsilon.F.\Delta z)y_{i-1,j}+(u_L.\Delta t)x_{i,j+1}+(u_G.\Delta t)y_{i,j-1} \\ (\varepsilon.G.\Delta z+u_L.\Delta t+K_L a.\Delta t.\Delta z)x_{i,j}-\left(\dfrac{K_L a}{H'_{\mathrm{cov}}}.\Delta t.\Delta z\right)y_{i,j}=(\varepsilon.G.\Delta z)x_{i-1,j}+(u_L.\Delta t)x_{i,j+1} \end{cases}$$

(5-274)

Considerando um método explícito para resolver a equação em ordem a $c_{i,j}$, o sistema anterior será re-arranjado de forma matricial do seguinte modo:

$$\begin{bmatrix} (\varepsilon.G.\Delta z + u_L.\Delta t) & (\varepsilon.F.\Delta z + u_G.\Delta t) \\ (\varepsilon.G.\Delta z + u_L.\Delta t + K_L a.\Delta t.\Delta z) & -\left(\frac{K_L a}{H'_{cov}}.\Delta t.\Delta z\right) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i,j} \\ y_{i,j} \end{bmatrix} =$$
$$+ \begin{bmatrix} (u_L.\Delta t) & 0 \\ (u_L.\Delta t) & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i,j+1} \\ y_{i,j+1} \end{bmatrix} +$$
$$+ \begin{bmatrix} 0 & (u_G.\Delta t) \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i,j-1} \\ y_{i,j-1} \end{bmatrix} +$$
$$+ \begin{bmatrix} (\varepsilon.G.\Delta z) & (\varepsilon.F.\Delta z) \\ (\varepsilon.G.\Delta z) & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i-1,j} \\ y_{i-1,j} \end{bmatrix} \quad (5\text{-}275)$$

Considerando que:

$$\underline{\underline{AUX}}_1 = \begin{bmatrix} aux1 & aux2 \\ aux3 & aux4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\varepsilon.G.\Delta z + u_L.\Delta t) & (\varepsilon.F.\Delta z + u_G.\Delta t) \\ (\varepsilon.G.\Delta z + u_L.\Delta t + K_L a.\Delta t.\Delta z) & -\left(\frac{K_L a}{H'_{cov}}.\Delta t.\Delta z\right) \end{bmatrix} \quad (5\text{-}276)$$

$$\underline{\underline{AUX}}_2 = \begin{bmatrix} aux5 & 0 \\ aux5 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(u_L.\Delta t) & 0 \\ -(u_L.\Delta t) & 0 \end{bmatrix} \quad (5\text{-}277)$$

$$\underline{\underline{AUX}}_3 = \begin{bmatrix} 0 & aux6 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -(u_G.\Delta t) \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5\text{-}278)$$

$$\underline{\underline{AUX}}_4 = \begin{bmatrix} aux7 & aux8 \\ aux7 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(\varepsilon.G.\Delta z) & -(\varepsilon.F.\Delta z) \\ -(\varepsilon.G.\Delta z) & 0 \end{bmatrix} \quad (5\text{-}279)$$

Ter-se-á:

$$\underline{\underline{AUX}}_1 \begin{bmatrix} x_{i,j} \\ y_{i,j} \end{bmatrix} + \underline{\underline{AUX}}_2 \begin{bmatrix} x_{i,j+1} \\ y_{i,j+1} \end{bmatrix} + \underline{\underline{AUX}}_3 \begin{bmatrix} x_{i,j-1} \\ y_{i,j-1} \end{bmatrix} + \underline{\underline{AUX}}_4 \begin{bmatrix} x_{i-1,j} \\ y_{i-1,j} \end{bmatrix} = 0 \quad (5\text{-}280)$$

A obtenção do sistema esparso de equações lineares

Nós não sujeitos a quaisquer condições - a ordenação e o armazenamento na matriz esparsa

O valor da função concentração nos nós não sujeitos a qualquer tipo de condições iniciais ou de contorno atendem à seguinte expressão:

$$\underline{\underline{AUX}}_1 \cdot \underline{c}_{i,j} + \underline{\underline{AUX}}_2 \cdot \underline{c}_{i,j+1} + \underline{\underline{AUX}}_3 \cdot \underline{c}_{i,j-1} + \underline{\underline{AUX}}_4 \cdot \underline{c}_{i-1,j} \qquad (5\text{-}281)$$

Esta equação pode ser simplificada ao considerar a seguinte matriz global $\underline{\underline{AUX}}$:

$$\underline{\underline{AUX}} = \begin{bmatrix}
\underline{\underline{AUX}}_1 & \underline{\underline{AUX}}_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\underline{\underline{AUX}}_3 & \underline{\underline{AUX}}_1 & \underline{\underline{AUX}}_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \underline{\underline{AUX}}_3 & \underline{\underline{AUX}}_1 & \underline{\underline{AUX}}_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_3 & \underline{\underline{AUX}}_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\underline{\underline{AUX}}_4 & 0 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_1 & \underline{\underline{AUX}}_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \underline{\underline{AUX}}_4 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_3 & \underline{\underline{AUX}}_1 & \underline{\underline{AUX}}_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_4 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_3 & \underline{\underline{AUX}}_1 & \underline{\underline{AUX}}_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_4 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_3 & \underline{\underline{AUX}}_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_4 & 0 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_1 & \underline{\underline{AUX}}_2 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_4 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_3 & \underline{\underline{AUX}}_1 & \underline{\underline{AUX}}_2 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_4 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_3 & \underline{\underline{AUX}}_1 & \underline{\underline{AUX}}_2 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_4 & 0 & 0 & \underline{\underline{AUX}}_3 & \underline{\underline{AUX}}_1
\end{bmatrix} \qquad (5\text{-}282)$$

Nesta aplicação de engenharia verifica-se que a matriz dos coeficientes das concentrações $\underline{\underline{c}}$ possui uma grande parte de seus elementos nulos, podendo ser denominada de matriz esparsa. Esta esparsidade diminui à medida que diminui o intervalo de discretização no espaço e/ou no tempo.

O tratamento numérico adequado desta matriz é crucial uma vez que, considerando o armazenamento e a realização de operações matemáticas com elementos nulos desnecessário, o armazenamento de elementos não nulos da matriz assim como os esforços computacionais a eles associados podem ser poupados.

A matriz esparsa possui uma dimensão $(n \times m)$ na qual o número de linhas n é obtido pelo produto do número de variáveis independentes, VI, pelo número de intervalos de discretização no espaço e no tempo, NIz e NIt, em que se pretende calcular o sistema e o número de colunas m é dado pelo produto do número de variáveis dependentes, VD, pelo número de intervalos de discretização, no espaço e no tempo. Neste caso

concreto considerar-se-ão duas variáveis independentes, z e t, e duas variáveis dependentes, a concentração na fase líquida, x, e a concentração na fase gasosa, y, respectivamente. De referir que o número de pontos a escolher NPz deve ser um número inteiro, escolhido de forma que um ponto i (entre 0 e NPz) multiplicado por Δz seja igual à altura actual da coluna Z.

À volta da diagonal são colocadas as matrizes $\underline{\underline{AUX}}_{\#}$ que constituem a matriz global $\underline{\underline{AUX}}$, não sendo representada a $\underline{\underline{AUX}}_{\#}$ correspondente a um período de tempo inferior a zero[30]. O armazenamento da matriz esparsa $\underline{\underline{AUX}}$ é efectuado utilizando matrizes auxiliares (blocos de matrizes) com dimensão (2×2) que serão armazenadas, numa primeira fase individualmente e posteriormente, para cada instante, por linhas encadeadas, na qual fica muito simples a introdução de novos elementos. Este enchimento ordenado da matriz permite tirar partido dos benefícios obtidos com a utilização de técnicas de esparsidade.

Nós sujeitos a condições iniciais e de contorno - a ordenação e o armazenamento no vector dos termos independentes

O valor da função concentração nos nós sujeitos a condições iniciais atende à seguinte equação de evolução no espaço, para o instante $t = 0$:

$$\underline{\underline{AUX}}_4 \cdot \underline{c}_{i-1,j} \tag{5-283}$$

O valor da função concentração nos nós sujeitos a condições de contorno atende à seguinte equação de evolução no tempo, para a base e topo da coluna, isto é, $z = 0$ e $z = Z$:

$$\underline{\underline{AUX}}_2 \cdot \underline{c}_{i,j+1} + \underline{\underline{AUX}}_3 \cdot \underline{c}_{i,j-1} \tag{5-284}$$

Os termos independentes TI são constituídos pelos valores resultantes das duas expressões anteriores. Uma vez os calculados termos independentes TI, a resolução do sistema linear pode ser concretizada pela equação:

$$c_{ij} = \frac{AUX_{ij}}{TI_{ij}} \tag{5-285}$$

30 De facto a matriz $\underline{\underline{AUX}}_4$ só é representada na matriz $\underline{\underline{AUX}}$ a partir do instante $t = 1$, não aparecendo portanto referenciada no regime estacionário do sistema.

Nesta equação c representa a concentração ao longo da coluna e do tempo, AUX o coeficiente da matriz esparsa na posição (i, j) e TI_{ij} termos independentes em (i, j).

A divisão matricial à esquerda corresponde aproximadamente ao produto da inversa da matriz AUX pelo vector dos termos independentes TI. A factorização é efectuada por eliminação Gaussiana, a qual vai gerando o preenchimento da matriz.

Embora método numérico apresentado por Fiúza se tenha revelado bastante promissor quer relativamente ao elevadíssimo número de equações que permite calcular em simultâneo quer relativamente à rapidez com que os cálculos são efectuados, não foi, até à data, significativamente explorado e analisado sob o ponto de vista numérico. Nesse contexto, Castro propõe-se efectuar uma implementação numérica semelhante para este mesmo problema para então explorar a vertente da análise numérica relativamente apítica e pouco investigada como é o caso deste tipo de problemas hiperbólicos. Os resultados serão oportunamente apresentados no capítulo 6 desta tese.

O algoritmo de pesquisa da solução numérica do problema

O algoritmo considerado para calcular a solução do problema é agora apresentado. A simulação foi desenvolvida em ambiente MatLab. A complexidade deste algoritmo, obtida pela contagem (ou estimativa) do número de flops "floating point operation" gastos a executar o mesmo, é relativamente baixa, uma vez que permite um baixo esforço computacional envolvido na execução do código de simulação.

O código MatLab desenvolvido é robusto, uma vez que permite ter uma gama de aplicações não muito restrita, além de ser capaz de detectar dados de entrada que estejam errados ou situações às quais o modelo não se aplica e permite uma fácil manutenção, podendo ser facilmente modificado.

Algoritmo - cálculo da solução numérica de um PCI com base num método de diferenças finitas

Objectivo: calcular numericamente, através de manipulação de matrizes esparsas a superfície de concentrações ao longo da coluna em regime transiente

Definir condições operatórias e respectivos passos de discretização
Definir as condições de fronteira
    Calcular as concentrações no estado estacionário de acordo com algoritmo anterior
    Definir o tipo de perturbação no tempo
Gerar a matriz esparsa
Gerar os termos independentes

Resolver o sistema de equações directamente
Representação gráfica da solução nos intervalos considerados

5.4.3 - A estratégia adoptada para obtenção da solução do problema matemático não linear, em regime transiente

O sistema dinâmico de parâmetros distribuídos formulado no capítulo 4, que traduz o arrastamento por ar numa coluna com enchimento desordenado, é, na sua forma mais genérica, um modelo constituído por um sistema de equações diferenciais não lineares com derivadas parciais, para o qual não existe solução analítica conhecida nem é susceptível de resolução directa com as toolboxes disponíveis no MatLab ou em outro programa conhecido.

A linearização de sistemas não lineares

Qualquer função não-linear pode ser representada por um polinómio multi-dimensional: a soma de uma constante com um número fixo de termos lineares, de termos quadráticos, cúbicos, etc. É possível linearizar esta função numa certa região de linearização, em torno do ponto estacionário. Nesta região, os desvios deverão ser de tal modo pequenos para que os termos quadráticos, cúbicos e de ordem superior possam ser desprezados relativamente aos termos lineares, ou seja, as características de uma superfície não-linear são representadas por um hiperplano numa vizinhança suficientemente pequena do ponto de interesse. A determinação da região onde a aproximação é aceitável, isto é, onde a superfície não-linear é suficientemente representada por um (hiper)plano é muito pouco abordado nos livros sobre sistemas dinâmicos. A utilização de uma expansão em série de Taylor e do método das diferenças finitas permite a obtenção de uma aproximação linear deste sistema[31].

Neste contexto, o tratamento numérico deste modelo matemático não linear terá uma abordagem exclusiva que engloba a linearização do problema e, à semelhança do sistema de EDPs linear, a discretização das equações que o constituem através do método de diferenças finitas e a sua resolução com recurso a técnicas de manipulação esparsa.

---

[31] A teoria do controlo clássica foi desenvolvida para processos lineares e apenas permite atingir aproximações aos processos não-lineares. Uma aproximação linear de qualquer modelo estacionário não linear é apenas relativamente precisa numa vizinhança do ponto de linearização. O mesmo se passa com os modelos de processos dinâmicos. Se existirem grandes amplitudes na variação das condições operatórias de um processo não-linear este não pode ser aproximado de um modo satisfatório por um modelo linear. Em muitas situações, os processos não-lineares permanecem na vizinhança de um estado operatório particular. Nestas condições uma linearização do processo pode ser suficientemente precisa [Fiúza, 1994].

Assim, seja o modelo não linear anteriormente definido:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}\left[\varepsilon\dfrac{\gamma}{1+\gamma}\,y+\varepsilon\dfrac{1}{1+\gamma}\,x\right]=\left(\dfrac{\partial}{\partial z}(u_L x)\right)-\left(\dfrac{\partial}{\partial z}(u_G y)\right) \\ \dfrac{\partial}{\partial t}\left[\varepsilon\dfrac{1}{1+\gamma}\,x\right]=\dfrac{\partial}{\partial z}(u_L x)-K_L a\left(x-\dfrac{y}{H'_{\text{cov}}}\right) \end{cases} \tag{5-286}$$

Neste sistema, as velocidades das fases líquida e gasosa, u_L e u_G, assumem um valor constante ao longo de toda a altura da coluna embora sejam temporalmente variáveis, com uma relação entre fases a cada instante dada por $\gamma=\left(\dfrac{u_G}{u_L}\right)$. As concentrações nas duas fases, x e y, são temporal e espacialmente variáveis.

Considerando $F=\left(\dfrac{\gamma}{1+\gamma}\right)$ e $G=\left(\dfrac{1}{1+\gamma}\right)$, o sistema não linear poder-se-á escrever, após derivação, do seguinte modo:

$$\begin{cases} \varepsilon.F\dfrac{\partial y}{\partial t}+\varepsilon.\,y\dfrac{\partial F}{\partial t}+\varepsilon.G\ \dfrac{\partial x}{\partial t}+\varepsilon.x\ \dfrac{\partial G}{\partial t}=u_L\dfrac{\partial x}{\partial z}+x\dfrac{\partial u_L}{\partial z}-u_G\dfrac{\partial y}{\partial z}-y\dfrac{\partial u_G}{\partial z} \\ \varepsilon.G\dfrac{\partial x}{\partial t}+\varepsilon.x\dfrac{\partial G}{\partial t}=u_L\dfrac{\partial x}{\partial z}+x\dfrac{\partial u_L}{\partial z}-K_L a.x+\dfrac{K_L a}{H'_{\text{cov}}}y \end{cases} \tag{5-287}$$

No entanto, dado que não são de admitir gradientes de velocidade na coluna num mesmo instante de tempo t, as velocidades de ambas as fases são espacialmente invariáveis pelo que $\dfrac{\partial u_L}{\partial z}=\dfrac{\partial u_G}{\partial z}=0$. Assim, o sistema anterior pode ser reescrito como sendo:

$$\begin{cases} \varepsilon.G\ \dfrac{\partial x}{\partial t}+\varepsilon.F\dfrac{\partial y}{\partial t}+\varepsilon.\,y\dfrac{\partial F}{\partial t}+\varepsilon.x\ \dfrac{\partial G}{\partial t}-u_L\dfrac{\partial x}{\partial z}+u_G\dfrac{\partial y}{\partial z}=0 \\ \varepsilon.G\dfrac{\partial x}{\partial t}+\varepsilon.x\dfrac{\partial G}{\partial t}-u_L\dfrac{\partial x}{\partial z}+K_L a.x-\dfrac{K_L a}{H'_{\text{cov}}}y=0 \end{cases} \tag{5-288}$$

ou seja:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon.G & \varepsilon.F \\ \varepsilon.G & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial t} \\ \frac{\partial y}{\partial t} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon.y & \varepsilon.x \\ 0 & \varepsilon.x \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \frac{\partial F}{\partial t} \\ \frac{\partial G}{\partial t} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -u_L & u_G \\ -u_L & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial z} \\ \frac{\partial y}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -K_L a & \frac{K_L a}{H'_{\text{cov}}} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \tag{5-289}$$

Aplicação do método numérico de diferenças finitas ao modelo

Tal como no sistema de EDPs linear, e admitindo uma malha rectangular com uma matriz de nós $(m \times n)$, um ponto na malha pode, então, ser escrito na forma (i, j), onde i indica o período de tempo $t = i.\Delta t$, e altura da coluna $z = j.\Delta z$. Utilizando um método explícito e uma discretização por diferenças regressivas para a variação de todas as funções no tempo, assim como para a variação espacial da concentração da fase gasosa, ter-se-á:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= \frac{\left[x_{i,j} - x_{i-1,j}\right]}{\Delta t} \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= \frac{\left[y_{i,j} - y_{i-1,j}\right]}{\Delta t} \\ \frac{\partial F}{\partial t} &= \frac{\left[F_{i,j} - F_{i-1,j}\right]}{\Delta t} \\ \frac{\partial G}{\partial t} &= \frac{\left[G_{i,j} - G_{i-1,j}\right]}{\Delta t} \end{aligned} \tag{5-290}$$

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \frac{\left[y_{i,j} - y_{i,j-1}\right]}{\Delta z} \tag{5-291}$$

Para a variação espacial z da concentração da fase líquida será utilizado um método explícito com diferenças progressivas, isto é:

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \frac{\left[x_{i,j+1} - x_{i,j}\right]}{\Delta z} \tag{5-292}$$

Da discretização do sistema de equações, de acordo com o esquema adoptado, o sistema anterior pode ser re-arranjado como:

$$
\begin{aligned}
0 = &\begin{bmatrix} \left(-u_{Li,j}\Delta t\right) & 0 \\ \left(-u_{Li,j}\Delta t\right) & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i,j+1} \\ y_{i,j+1} \end{bmatrix} + \\
&\begin{bmatrix} 0 & \left(-u_{Gi,j}\Delta t\right) \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i,j-1} \\ y_{i,j-1} \end{bmatrix} + \\
&\begin{bmatrix} \left(-\varepsilon.G_{i,j}\Delta z\right) & \left(-\varepsilon.F_{i,j}\Delta z\right) \\ \left(-\varepsilon.G_{i,j}\Delta z\right) & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i-1,j} \\ y_{i-1,j} \end{bmatrix} + \\
&\begin{bmatrix} 2\times\left(\varepsilon.G_{i,j}\Delta z\right)+\left(-\varepsilon.\Delta z.G_{i-1,j}\right)+\left(u_{Li,j}\Delta t\right) & 2\times\left(\varepsilon.F_{i,j}\Delta z\right)+\left(-\varepsilon.\Delta z.F_{i-1,j}\right)+\left(u_{Gi,j}\Delta t\right) \\ 2\times\left(\varepsilon.G_{i,j}\Delta z\right)+\left(-\varepsilon.\Delta z.G_{i-1,j}\right)+\left(u_{Li,j}\Delta t\right)+\left(K_L a\Delta z.\Delta t\right) & -\left(\dfrac{K_L a}{H'_{\mathrm{cov}}}\Delta z.\Delta t\right) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i,j} \\ y_{i,j} \end{bmatrix}
\end{aligned}
\qquad (5\text{-}293)
$$

Considerando que:

$$
\underline{\underline{AUX}}_1 = \begin{bmatrix} 2\times\left(\varepsilon.\Delta z.G_{i,j}\right)+\left(-\varepsilon.\Delta z.G_{i-1,j}\right)+\left(u_{Li,j}\Delta t\right) & 2\times\left(\varepsilon.\Delta z.F_{i,j}\right)+\left(-\varepsilon.\Delta z.F_{i-1,j}\right)+\left(u_{Gi,j}\Delta t\right) \\ \left(\varepsilon.G_{i,j}\Delta z\right)+\left(-\varepsilon.\Delta z.G_{i-1,j}\right)+2\times\left(u_{Li,j}\Delta t\right)+\left(K_L a\Delta z.\Delta t\right) & -\left(\dfrac{K_L a}{H'_{\mathrm{cov}}}\Delta z.\Delta t\right) \end{bmatrix}
$$

$$
\underline{\underline{AUX}}_2 = \begin{bmatrix} \left(-u_{Li,j}\Delta t\right) & 0 \\ \left(-u_{Li,j}\Delta t\right) & 0 \end{bmatrix}
$$

$$
\underline{\underline{AUX}}_3 = \begin{bmatrix} 0 & \left(-u_{Gi,j}\Delta t\right) \\ 0 & 0 \end{bmatrix}
$$

$$
\underline{\underline{AUX}}_4 = \begin{bmatrix} \left(-\varepsilon.G_{i,j}\Delta z\right) & \left(-\varepsilon.F_{i,j}\Delta z\right) \\ \left(-\varepsilon.G_{i,j}\Delta z\right) & 0 \end{bmatrix}
\qquad (5\text{-}294)
$$

ter-se-á

$$
\begin{bmatrix} aux_1 & aux_2 \\ aux_3 & aux_4 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i,j} \\ y_{i,j} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} aux_5 & 0 \\ aux_5 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i,j+1} \\ y_{i,j+1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & aux_6 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i,j-1} \\ y_{i,j-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} aux_7 & aux_8 \\ aux_7 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i-1,j} \\ y_{i-1,j} \end{bmatrix}
\qquad (5\text{-}295)
$$

ou seja:

$$
\underline{\underline{AUX}}_1 \times \begin{bmatrix} x_{i,j} \\ y_{i,j} \end{bmatrix} + \underline{\underline{AUX}}_2 \times \begin{bmatrix} x_{i,j+1} \\ y_{i,j+1} \end{bmatrix} + \underline{\underline{AUX}}_3 \times \begin{bmatrix} x_{i,j-1} \\ y_{i,j-1} \end{bmatrix} + \underline{\underline{AUX}}_4 \times \begin{bmatrix} x_{i-1,j} \\ y_{i-1,j} \end{bmatrix} = 0
\qquad (5\text{-}296)
$$

Considerando as necessárias actualizações, na especificação dos elementos da matriz $\underline{\underline{AUX}}_1$ e na indexação de todas as variáveis dependentes da velocidade relacionando-as com as correspondentes alterações introduzidas ao longo da evolução temporal do processo, o sistema anterior poderá ser resolvido de modo análogo ao considerado no modelo linear tirando partido, novamente, da ordenação e armazenamento na matriz esparsa para resolução de sistemas por eliminação Gaussiana.

O algoritmo de pesquisa da solução numérica resolução deste sistema dinâmico é em tudo semelhante ao considerado no modelo linear. A simulação foi igualmente desenvolvida em ambiente MatLab.

5.5 - Conclusões

Neste capítulo, após apresentados os aspectos teóricos, gerais e fundamentais, a considerar na resolução numérica de problemas com equações diferenciais, foi efectuada a apresentação das soluções numéricas consideradas para o sistema de equações diferenciais lineares de primeira ordem que traduz a operação de arrastamento por ar de compostos orgânicos voláteis em regime estacionário e em regime transiente.

Dependendo do sistema de equações a tratar, regime estacionário ou dinâmico, os métodos standards mais comuns são susceptíveis de tratamento fácil em MatLab, através de bibliotecas de programação apropriadas. No entanto, embora sendo este procedimento seja preferível a reescrever um código de raiz com performance não previsível e, muito provavelmente, com algumas falhas ou incorrecções, foi efectuada programação específica para este problema matemático concreto, sendo os critérios de escolha do melhor e o mais eficaz método numérico para resolução deste problema de equações diferenciais, quer na versão estado estacionário quer na versão estado dinâmico oportunamente apresentados.

Dada a sua simplicidade conceptual e os escassos conhecimentos matemáticos necessários para a sua aplicação, a escolha do método numérico para tradução do regime de operação estacionário no tempo recaiu sobre o método de Euler explícito. Por seu lado, quando considerado o regime transiente, que é um exemplo típico de um sistema linear cuja matriz de coeficientes esparsa, o método numérico seleccionado foi o método de diferenças finitas com esquema explícito.

A consideração de um sistema linear esparso foi encarada como uma ferramenta útil no planeamento e na operação deste tipo de sistemas de remoção, permitindo calcular a

superfície de concentrações ao longo da coluna com enchimento e ao longo do tempo com economia de custos computacionais, constituindo um mecanismo idóneo para a resolução deste problema hiperbólico.

Constatou-se que, no que diz respeito ao métodos numéricos para resolução de sistemas de EDOs lineares a informação disponível sobre a análise numérica a efectuar, nomeadamente critérios de consistência, estabilidade e convergência, é significativa mas o mesmo não acontece na pesquisa efectuada aos métodos numéricos para resolução de sistemas de EDPs lineares e em particular nos sistemas de equações hiperbólicas sendo, por este motivo, os critérios de análise numérica deste problema hiperbólico apresentados de forma bastante contida.

Foram expostos os algoritmos para implementar em MatLab, permitindo o cálculo deste tipo de sistemas esparsos de forma fácil e sistemática, comparar os resultados obtidos com os esperados, quer em simulação quer em implementação laboratorial.

5.6 - Bibliografia e referências bibliográficas

[Abunahman, 1989] Abunahman, S.A. (1989). *Equações diferenciais*. Editora Didáctica e Científica Ltda.

[Alonso, 2003] Alonso, L.; Baema, M. (2003). *Ecuaciones diferenciales II*. www.ucm.es/info/metodos/programas, último acesso em Dezembro 2003

[AMES, 1967] AMES, W.F. (1967). *Nonlinear partial differential equations - Two-phase flow through porous media*. Academic Press.

[Aranda, 2000] Aranda, P. (2000). *Apuntes de ecuaciones diferenciales ordinarias*. www.ucm.es/info/metodos/pdf/apuntes/mii-pepe, último acesso em Dezembro 2003

[Araújo, 2002] Araújo, A. (2002). *Análise numérica*. FCTUC

[Azenha, 1995] Azenha, A., Jerónimo, M.A. (1995). *Elementos de cálculo diferencial e integral em R e R^n*. McGraw-Hill de Portugal

[Brameller, 1976] Brameller, A. (1976). *Sparsity. Its practical application to systems analysis*. Pitman Publishing Limited

[Castro, 1997] Castro, A.C.M. (1997). *Projecto, modelagem e simulação de colunas de arrastamento por ar para tratamento de água subterrânea contaminada por compostos orgânicos voláteis*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Portugal.

[Chatelin, 1988] Chatelin, F. (1988). *Valeures propres de matrices*. Masson

[Coimbra, 1992] Coimbra, M.C.C.P. (1992). *Contractividade e estabilidade em métodos de passo múltiplo.* Trabalho de síntese para as provas, de aptidão pedagógica e capacidade cientifica, apresentadas à FEUP - departamento de engenharia civil - secção de matemática e física

[Dantas, 1969] Dantas, E.M. (1969). *Elementos de equações diferenciais.* Ao Livro Técnico S.A.

[Daydé, 2003] Daydé, M. (2003). *Introduction to graph and sparse linear algebra.* www.enseeiht.fr/lima/~amestoy

[Farlow, 1982] Farlow, S.J. (1982). *Partial differential equations for scientists & engineers.* John Wiley & Sons.

[Farlow, 1994] Farlow, S. J. (1994). *An introduction to differential equations and their applications.* McGraw-Hill, International Editions - Mathematical Series.

[Fernandes, 1998] Fernandes, E.M.G.P. (1998). *Computação numérica.* Edições da U.M.

[Fiúza, 1992] Fiúza, A., Madureira, C. e Lopes, C. (1992). *Estratégia de Projecto - lições escritas para um curso realizado sob coordenação da associação Universidade-Empresa para a formação contínua de licenciados em engenharia no âmbito da indústria e dos recursos do subsolo.* FEUP. Porto

[Fiúza, 1994] Fiúza, A. (1994). *Dinâmica dos Sistemas - apontamentos para uma Disciplina do Mestrado em Gestão de Recursos Minerais e para uma disciplina da licenciatura em Engenharia Química.* FEUP. Porto

[Fiúza, 1998] Fiúza, A. (1998). *Sparse matrices as a practical way to solve systems of partial equations when boundary conditions are in opposite locations.* 2nd Meeting on Numerical Methods for Differential Equations. Departamento de Matemática da Universidade de Coimbra.

[Golub, 1992] Golub, G., Ortega, J. (1992). *Computing and differential equations - an introduction to numerical methods.* Academic Press, Inc.

[Golub, 1993] Golub, G., Loan, C. (1993).*Matrix computation.* The Johns Hopkins University Press. 3rd edition.

[Hamming, 1986] Hamming, R. W. (1986). *Numerical methods for scientists and engineers.* Dover Edition.

[Kelley, 1995] Kelley, C.T. (1995). *Iterative Methods for Linear and Nonlinear Equations.* Siam, Philadelphia

[Kress, 1998] Kress, R. (1998). *Numerical analysis.* Springer-Verlag, New York.

[Luz, 2001] Luz, C.J. (2001). *Uma introdução à forma canónica de Jordan.* http://www.est.ips, último acesso em Outubro 2001

[Magalhães, 1993] Magalhães, L.T. (1993). *Álgebra linear como introdução à matemática aplicada*. Texto Editora 5ªedição

[Mouro, 1998] Mouro, A.P.; Vreugdenhil, C. (1998). *Numerical methods for advection-dominated problems*. Departamento de Matemática da F.C.T.U.C - Textos de Matemática - série B - nº13

[Nachbin, 2002] Nachbin, A.; Tabak, E. (2002). *Introdução à modelagem matemática e computacional*. IMPA - Brasil

[NR, 2003] *Numerical Recipes - chapter 19 - Partial differential equations*. www.library.cornell.edu/nr/nr_index.cgi, último acesso em 8 Abril 2003

[Pina, 1995] Pina, H. (1995). *Métodos numéricos*. McGraw-Hill

[Rice, 1980] Rice, J. R. (1983). *Numerical methods, software and analysis*. Springer-Verlag, Berlin.2.edition

[Seader, 1998] Seader, J.D.; Henley, E. J. (1998). *Separation process principles*. John Wiley & Sons, Inc.

[Stoer, 1980] Stoer, J.; Bulirsch, R. (1980). *Introduction to numerical analysis*. Springer-Verlag, Berlin.2.edition

[Strang, 1986] Strang, G. (1986). *Introduction to Applied Mathematics*. Wellesley Cambridge Press.

[Valença, 1993] Valença, M. R. (1993). *Métodos numéricos*. Livraria Minho, Braga

[Villate, 2001] Villate, J.E. (2001) *Equações diferenciais e equações de diferenças*. FEUP.

[Zachmanoglou, 1986] Zachmanoglou, E. C.; Thoe, Dale W. (1986). *Introduction to partial differential equations with applications*. Dover Publications

Capítulo 6

A validação dos resultados do modelo global

Sumário:

Neste capítulo, é efectuada a validação do modelo global, nas suas vertentes numérica, física e matemática. Numa primeira fase, é descrito o dispositivo experimental, concebido de raiz, para suporte da validação que se pretende efectuar e apresentados os critérios sob os quais se organizaram os ensaios e se adquiriram as respectivos amostras laboratoriais. Numa segunda fase, são apresentados os resultados das simulações laboratoriais deste processo de transferência. Posteriormente, são apresentadas algumas das simulações numéricas realizadas, cuja base teórica matemática de suporte se encontra exposta no capítulo 5. É efectuada referência à eficiência, à precisão dos resultados obtidos, à aplicabilidade e limitações dos métodos numéricos de resolução utilizados assim como à resposta do modelo face a perturbações padrão. Por fim, é aferida a qualidade do modelo global com base numa análise crítica dos resultados provenientes quer da simulação numérica efectuada quer de uma instalação laboratorial particular que, inevitavelmente, apresenta sempre parâmetros de difícil controlo e manipulação.

Índice do capítulo 6:

6.1 - Introdução

6.2 - A organização da investigação laboratorial
6.2.1 - A aquisição de dados de perda de carga ao longo da coluna
6.2.2 - A aquisição de dados de transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa

6.3 - A validação do modelo numérico que traduz o regime estacionário
6.3.1 - A solução analítica do sistema diferencial
6.3.2 - A solução numérica do sistema diferencial

6.4 - A validação do modelo numérico que traduz o regime transiente
6.4.1 - A solução numérica do sistema diferencial linear
6.4.2 - A solução numérica do sistema diferencial não linear

6.5 - A validação do modelo físico e matemático
6.5.1 - Resultados do modelo linear
6.5.2 - Resultados do modelo não linear

6.6 - Aferição da qualidade do modelo global
6.6.1 - Concordância entre a teoria e a pratica, em regime estacionário
6.6.2 - Concordância entre a teoria e a pratica, em regime transiente

6.7 - Conclusões

6.8 - Bibliografia e referências bibliográficas

6.1 - Introdução

A validação é um dos pontos cruciais a considerar num projecto de modelação fenomenológica. Na verdade são três as vertentes de um modelo a serem validadas: a similitude dos resultados físicos, a adequabilidade do modelo matemático e a estratégia algorítmica computacional considerada.

Assim, e dado que o sistema de EDPs de 1ª ordem do tipo hiperbólico associado ao modelo conceptual apresentado no capítulo 4, cujas estratégias de resolução em regime estacionário e transiente foram apresentadas no capítulo 5, representa um processo físico, a validação a efectuar, em todas as suas vertentes, deverá assentar, essencialmente, em dois pontos fundamentais:

i. na análise numérica da solução do problema
ii. na análise do rigor com que o problema é formulado

Esta análise pressupõe não só a simulação numérica exaustiva do processo (nomeadamente a verificação da existência da solução em si, a verificação da sua unicidade, e da sua dependência contínua dos dados iniciais do problema), mas também a conveniente interpretação dos resultados obtidos para detecção de eventuais erros associados à sua implementação (sempre que possível recorrendo a comparação dos resultados obtidos numericamente com os correspondentes obtidos em laboratório).

As situações de teste consideradas

Na vasta pesquisa bibliográfica efectuada sobre o processo de arrastamento de compostos orgânicos voláteis (COVs) por ar numa coluna com enchimento desordenado foram apenas algumas as publicações encontradas com apresentação de dados e resultados desta operação em regime estacionário, sendo de salientar os trabalhos referentes a determinações laboratoriais publicados por Onda [Onda, 1968], Roberts [Roberts, 1985] e Billet [Billet, 1994] e o trabalho desenvolvido à escala industrial por Lamarche [Lamarche, 1989]. Não sendo vasta a oferta de situações de referência deste tipo de operação em regime estacionário, com dados e resultados credíveis, o cenário consegue ainda ser ainda mais aquém do desejado quando se trata de simulações em regime transiente. De facto, não foi nunca, até hoje, encontrada qualquer publicação que retratasse este regime operatório, quer laboratorialmente, quer teoricamente, através de EDPs do tipo hiperbólico, ou outro.

Neste contexto, as validações das soluções numéricas do modelo global foram efectuadas através de testes sobre situações concebidas artificialmente e, sempre que possível, através de comparações com resultados obtidos numa instalação laboratoriais

de referência, concebida de raiz para o estudo deste processo de transferência. Esta instalação encontra-se localizada no Laboratório de Tecnologia Química do ISEP.

A organização do modelo de validação

A estratégia de análise numérica considerada baseou-se nos critérios comuns e triviais de análise de problemas linearizados na forma $\underline{\underline{A}}.\underline{u}_z + \underline{\underline{B}}.\underline{u}_t = \underline{c}$, com $\underline{\underline{A}} = [a_{ij}]$, $\underline{\underline{B}} = [b_{ij}]$, $\underline{u} = [u_1, u_2, \cdots, u_n]^T$, $\underline{c} = [c_1, c_2, \cdots, c_n]^T$, e $\underline{u}_z$ e $\underline{u}_t$ correspondendo a matrizes colunas de derivadas parciais em ordem ao espaço e ao tempo respectivamente, isto é, no estudo da convergência, consistência e estabilidade das soluções numéricas face aos erros introduzidos pela discretização das equações do modelo formulado.

A estratégia de análise da formulação conceptual exigiu o delineamento de simulações laboratoriais em estado estacionário e em estado transiente, com e sem remoção de contaminante. Nestas experiências, que de certa forma se completam, os processos hidrodinâmico e de transferência de massa desta operação unitária puderam ser estudados de forma o mais abrangente possível e de acordo com as limitações de ordem prática que, inevitavelmente, se verificam num laboratório escolar.

Neste contexto, o modelo dinâmico de parâmetros distribuídos pôde ser explorado, isto é, pôde ser efectuada uma análise da evolução das variáveis do modelo (concentração na fase líquida e na fase gasosa) no espaço (altura da coluna) e no tempo (de operação).

6.2 - A organização da investigação laboratorial

O trabalho laboratorial desenvolvido foi precedido de um conjunto de ensaios em regime estacionário que tiveram como principal objectivo o estudo de alguns parâmetros dependentes das condições operatórias em presença, nomeadamente os parâmetros do enchimento específicos do fabricante (ver capítulo 2) e os parâmetros do específicos do contaminante considerado (garantia de total homogeneização e estanquicidade dos reservatórios utilizados), para que posteriormente fosse possível analisar os resultados obtidos com maiores garantias. Assim, na primeira fase destas simulações, pretendeu-se identificar os pontos da instalação que efectivamente demonstram maior sensibilidade e limitações de ordem prática, efectuar a análise da influência das variações das condições operatórias no comportamento desta coluna, para então poder quantificar o desvio verificado entre os valores dos resultados obtidos laboratorialmente com os estimados através da simulação numérica correspondente. Esta análise foi efectuada partindo do princípio de que, tal como em qualquer outra instalação laboratorial, existem sempre

parâmetros de difícil controlo e manipulação que, inevitavelmente, induzem a desfasamentos entre os valores obtidos e os esperados, não sendo no entanto este um motivo para concluir ausência de coerência e credibilidade nos resultados obtidos nestas ou em quaisquer outras simulações numéricas que utilizem dados e/ou resultados provenientes desta instalação laboratorial particular.

A coluna a utilizada nesta instalação foi construída em vidro acrílico com 0.15 metros de diâmetro externo (0.1375 metros de diâmetro interno), preenchida de forma desordenada até 1.10 metros com anéis Raflux de 15 milímetros de calibre, em polipropileno, com área superficial específica 313 metros quadrados por metros cúbicos de volume, e porosidade 91%. O caudal máximo admissível pela bomba de adução de água à coluna toma o valor de 4 litros por minuto e a relação entre fases admissível tem como 400 o seu valor máximo. A memória descritiva e justificativa do projecto de dimensionamento desta coluna com enchimento, assim como as principais características específicas desta instalação laboratorial encontram-se detalhadamente descritas no anexo C desta tese.

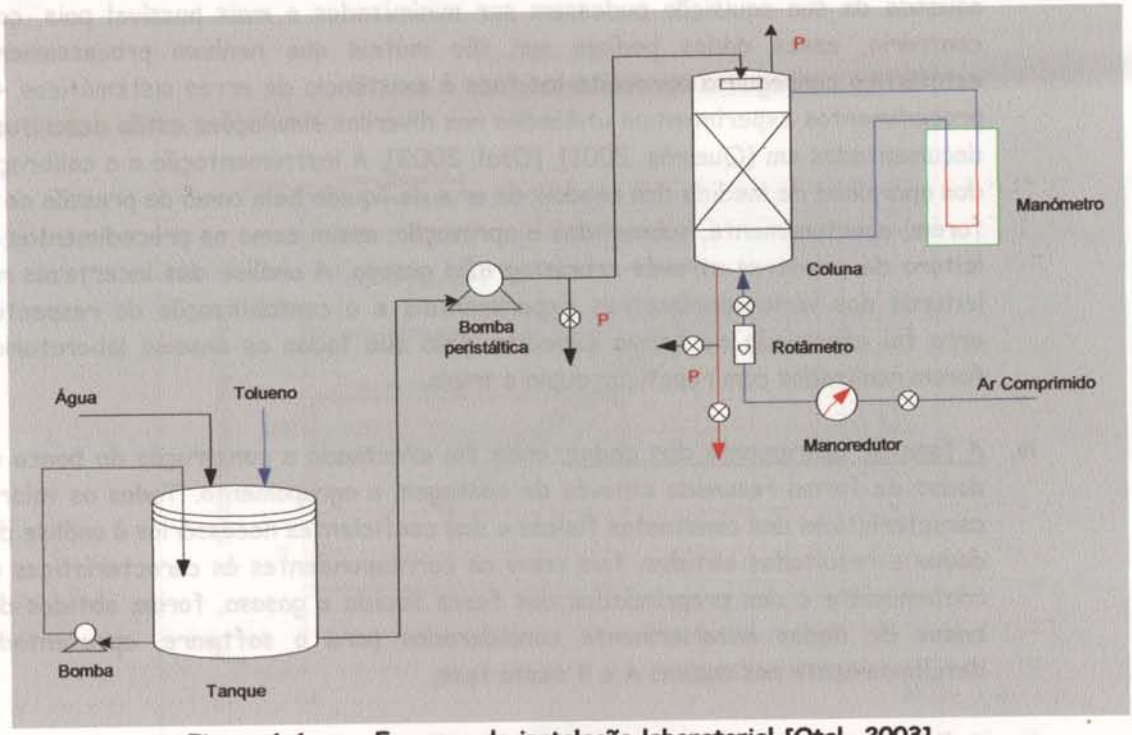


Figura 6.1 – Esquema da instalação laboratorial [Otal, 2003]

A organização da investigação laboratorial desta operação assim como o processo de aquisição de dados/resultados foi, então, pensada na perspectiva de que estes também poderiam ser, posteriormente, utilizados no próximo ponto deste capítulo onde se efectuaria um estudo estatístico sumário dos mesmos. A metodologia seguida assentou nas seguintes cinco etapas principais:

i. A fase de definição ou formulação correcta do problema a ser estudado, onde foi definido, exactamente e com clareza, o universo de interesse, tipo de variáveis e a forma de as medir, assim como quais as respectivas propriedades que se pretendiam pesquisar.

ii. A fase do planeamento, onde se estabeleceu quais os procedimentos a adoptar na pesquisa científica a executar, com especial destaque na aquisição, descrição e análise de dados e nos métodos de resolução do problema objecto do estudo.

iii. A fase de aquisição dos dados, onde foram escolhidos, através de procedimentos sistemáticos e técnicas de amostragem padronizadas, os elementos que iriam compor a amostra. Sobre este aspecto importa referir que as observações foram efectuadas directamente na instalação e a aquisição de dados tentou ser o mais eficiente possível de modo que os dados adquiridos representassem efectivamente "a população" em questão e que os erros que eventualmente fossem cometidos aquando da sua aquisição pudessem ser minimizados o mais possível pois, caso contrário, esses dados podiam ser tão inúteis que nenhum processamento estatístico conseguiria aproveitá-los face à existência de erros sistemáticos. Os procedimentos experimentais utilizados nas diversas simulações estão descritos e documentados em [Queirós, 2001], [Otal, 2003]. A instrumentação e a calibração dos aparelhos de medida dos caudais de ar e de líquido bem como da pressão do ar foram, oportunamente, submetidos a aprovação, assim como os procedimentos de leitura de amostras através cromatografia gasosa. A análise das incertezas nas leituras dos vários parâmetros experimentais e a contabilização do respectivo erro foi efectuada de forma expedita, pelo que todos os ensaios laboratoriais foram realizados com repetição dupla e tripla.

iv. A fase de apuramento dos dados, onde foi efectuada a construção do banco de dados de forma resumida através de contagem e agrupamento. Todos os valores característicos das constantes físicas e dos coeficientes necessários à análise dos dados e resultados obtidos, tais como as correspondentes às características do contaminante e das propriedades das fases líquida e gasosa, foram obtidos das bases de dados anteriormente consideradas para o software, apresentadas detalhadamente nos anexos A e B desta tese.

v. A fase de apresentação ou exposição dos dados, onde os dados e os resultados obtidos a partir daqueles foram dispostos de uma forma ordenada e resumida, geralmente através de tabelas e gráficos, a fim de auxiliar a análise dos mesmos e facilitar a compreensão das conclusões após o apuramento.

Neste contexto, os ensaios experimentais foram planeados e realizados sobre um sistema formado por água com tolueno e ar, tendo em conta, fundamentalmente, a

análise e representatividade da amostra, o estudo da reprodutibilidade dos dados em regime contínuo, obtenção de dados de tempo de homogeneização da solução no reservatório, em horas, e eficiência de remoção. A duração global dos ensaios foi de dois semestres lectivos. Os resultados analíticos para os vários parâmetros descritivos determinados no decorrer dos ensaios experimentais são seguidamente apresentados ao longo deste capítulo.

6.2.1 - A aquisição de dados de perda de carga ao longo da coluna

O estudo hidrodinâmico efectuado no laboratório tem como objectivos principais testar o comportamento da coluna e do seu enchimento através da reprodução do gráfico "perda de carga por unidade de altura de enchimento VS factor de capacidade do ar", fornecido pelo fabricante do enchimento, a empresa Rauschert, e quantificar a eventual discrepância entre os valores que aí são possíveis obter e os indicados pelo próprio produtor.

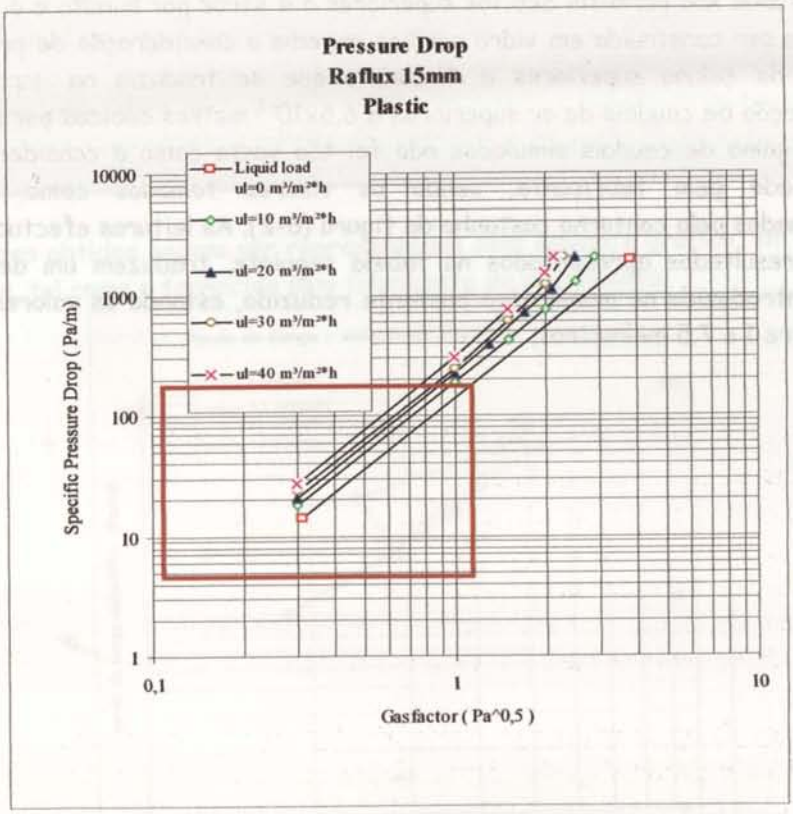


Figura 6.2 - Perda de carga por unidade de enchimento em função do factor de capacidade do ar, F_G - gráfico fornecido pelo fabricante [WWW, Rauschert]

O gráfico fornecido pelo fabricante retrata um sistema constituído apenas por água e ar e é obtido em condições operatórias de 20°C de temperatura e 1 bar de pressão. Este industrial admite, no entanto, que podem eventualmente existir alterações no desempenho deste enchimento, pelo que não pode fornecer uma garantia do produto[1].

Os quadros de valores que se irão apresentar relacionam a perda de carga com o factor de capacidade do ar, F_G, que se encontra definido na equação (2-69) e que, embora não sendo um parâmetro muito usual, é o parâmetro utilizado pelo fabricante do enchimento como sendo representativo da velocidade da fase gasosa.

Apresentação dos resultados obtidos na primeira campanha de ensaios

Na primeira campanha de ensaios laboratoriais foram efectuados 18 ensaios, todos eles com repetição. A completa reprodução do gráfico apresentado pelo fabricante do enchimento não foi, no entanto, possível. Na verdade, o caudal volumétrico da bomba de água utilizada não permitia débitos superiores a 4 litros por minuto e o facto da célula da coluna ser construída em vidro acrílico impedia a consideração de pressões de ar à entrada da coluna superiores a 4 bar, o que se traduzia na impossibilidade de consideração de caudais de ar superiores a 6.6×10^{-3} metros cúbicos por segundo. Deste modo, a gama de caudais simulados não foi tão vasta como a considerada no estudo apresentado pelo fabricante, sendo os valores tomados como referência os seleccionados pelo contorno castanho da figura (6-2). As leituras efectuadas, de acordo com os resultados apresentados na tabela seguinte, traduzem um desnível na água corada introduzida no manómetro bastante reduzido, estando os valores obtidos numa gama entre 1 e 7.5 milímetros.

[1] PE2724.07.04
"All information presented herein is believed to be accurate and reliable but does not constitute a warranty or performance guarantee on part of Rauschert Verfahrenstechnik GmbH"[WWW, Rauchert].

Tabela 6.1 - Matriz dos valores da perda de carga por unidade de enchimento - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios

Ensaio Nº	Q_G $[m^3.s^{-1}]$	F_G $[Pa^{0.5}]$	Q_L $[m^3.s^{-1}]$	ΔH $[m]$	$\frac{\Delta P}{Z}$ $[Pa.m^{-1}]$
1	2,438E-03	0,18	0,000E+00	1,00E-03	8,89
2	3,848E-03	0,29	0,000E+00	2,00E-03	17,79
3	4,933E-03	0,37	0,000E+00	3,00E-03	26,68
4	5,500E-03	0,41	0,000E+00	4,00E-03	35,57
5	7,150E-03	0,53	0,000E+00	6,00E-03	53,36
6	2,090E-03	0,16	2,083E-05	2,00E-03	17,79
7	3,848E-03	0,29	2,083E-05	2,00E-03	17,79
8	4,950E-03	0,37	2,083E-05	3,50E-03	31,13
9	6,600E-03	0,49	2,083E-05	6,00E-03	53,36
10	2,090E-03	0,16	4,348E-05	2,50E-03	22,23
11	3,848E-03	0,29	4,348E-05	2,50E-03	22,23
12	4,400E-03	0,33	4,348E-05	3,50E-03	31,13
13	4,950E-03	0,37	4,348E-05	5,50E-03	48,91
14	1,742E-03	0,13	5,882E-05	2,00E-03	17,79
15	3,848E-03	0,29	5,882E-05	2,00E-03	17,79
16	3,300E-03	0,25	5,882E-05	3,50E-03	31,13
17	6,050E-03	0,45	5,882E-05	6,00E-03	53,36
18	6,600E-03	0,49	5,882E-05	7,50E-03	66,70

Os resultados obtidos podem ser representados pelo seguinte gráfico, em coordenadas logarítmicas, tal como o fornecido pelo fabricante do enchimento:

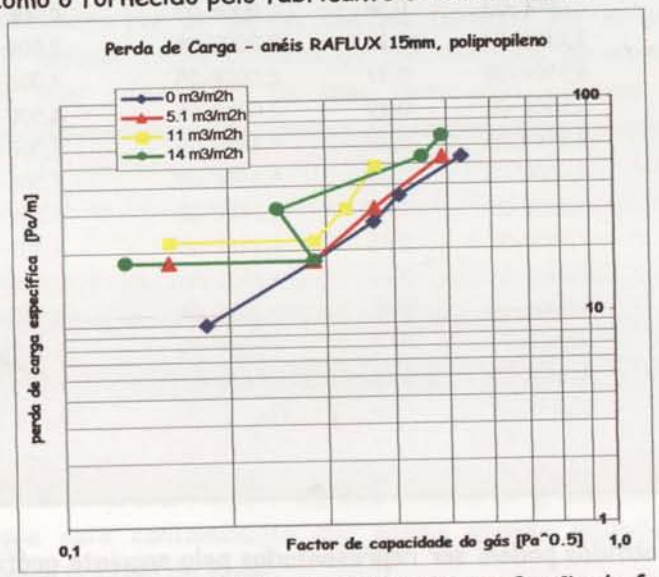


Figura 6.3 - Perda de carga por unidade de enchimento em função do factor de capacidade do ar, F_G - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios

Apresentação dos resultados obtidos na segunda campanha de ensaios

Na segunda campanha de ensaios laboratoriais foram, igualmente, efectuados 18 ensaios, todos eles com repetição. As simulações efectuadas visavam, não só a reprodução do gráfico apresentado pelo fabricante do enchimento dentro dos limites de funcionamento da instalação, isto é, admitindo como valores de caudais volumétricos máximos possíveis de ar e de água de 7.0×10^{-3} metros cúbicos por segundo e 6.0×10^{-5} metros cúbicos por segundo, respectivamente, mas também a consolidação do trabalho efectuado anteriormente, de modo a imprimir uma confiança definitiva no enchimento utilizado.

Tal como na campanha anterior, as leituras efectuadas permanecem numa gama bastante reduzida e traduzem um desnível na água corada introduzida no manómetro entre 1 e 7 milímetros.

Tabela 6.2 - Matriz dos valores da perda de carga por unidade de enchimento - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios

Ensaio Nº	Q_G $[m^3.s^{-1}]$	F_G $[Pa^{0.5}]$	Q_L $[m^3.s^{-1}]$	ΔH $[m]$	$\frac{\Delta P}{Z}$ $[Pa.m^{-1}]$
1	2,090E-03	0,16	0,000E+00	1,50E-03	13,34
2	3,850E-03	0,29	0,000E+00	2,00E-03	17,79
3	4,950E-03	0,37	0,000E+00	2,50E-03	22,23
4	2,090E-03	0,16	2,000E-05	2,00E-03	17,79
5	3,848E-03	0,29	2,000E-05	2,50E-03	22,23
6	4,950E-03	0,37	2,000E-05	3,00E-03	26,68
7	6,600E-03	0,49	2,000E-05	4,50E-03	40,02
8	3,848E-03	0,29	4,348E-05	3,00E-03	26,68
9	4,400E-03	0,33	4,348E-05	4,50E-03	40,02
10	5,500E-03	0,41	4,348E-05	5,50E-03	48,91
11	7,150E-03	0,53	4,348E-05	6,00E-03	53,36
12	3,848E-03	0,29	4,762E-05	3,00E-03	26,68
13	5,500E-03	0,41	4,762E-05	4,50E-03	40,02
14	7,150E-03	0,53	4,762E-05	6,00E-03	53,36
15	2,090E-03	0,16	5,263E-05	2,50E-03	22,23
16	3,848E-03	0,29	5,263E-05	2,70E-03	24,01
17	4,950E-03	0,37	5,263E-05	5,00E-03	44,47
18	6,600E-03	0,49	5,263E-05	7,00E-03	62,25

Os resultados obtidos podem ser representados pelo seguinte gráfico, em coordenadas logarítmicas, tal como o fornecido pelo fabricante do enchimento:

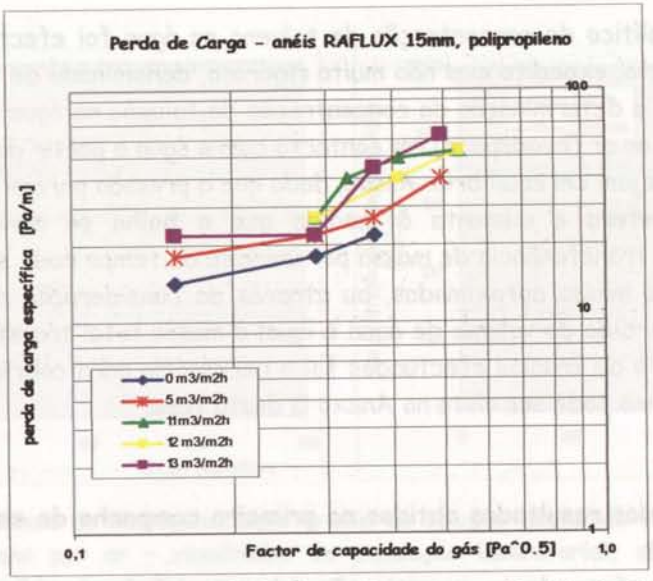


Figura 6.4 - Perda de carga por unidade de enchimento em função do factor de capacidade do ar, F_G - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios

6.2.2 - A aquisição de dados de transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa

Em 1997, Castro [Castro, 1997] efectuou um estudo da transferência de massa num processo de arrastamento por ar de um sistema formado por ar puro e água com clorofórmio. Nesse estudo, todas análises da concentração de clorofórmio na água foram efectuadas num laboratório de uma instituição externa à escola. Este procedimento, para além de acarretar custos não desprezáveis e enormes perdas de tempo, demonstrou apresentar bastantes fragilidades, nomeadamente no que se refere à manipulação de amostras sob temperaturas atmosféricas nem sempre controláveis e ao intervalo de tempo significativo entre a colheita e a análise do efluente. Neste contexto, o critério de escolha do COV dissolvido na água, a considerar nas investigações laboratoriais que se pretendiam efectuar, foi reflectido suficientemente e assentou fundamentalmente em duas premissas: por um lado, o COV deveria ser escolhido de entre aqueles cujo potencial cancerígeno por manipulação fosse dos mais baixos, por outro lado, as amostras de efluente deveriam poder ser analisadas por cromatografia gasosa num dos laboratórios da escola. Assim, a opção recaiu sobre o tolueno embora fosse de prever, à partida, uma análise do gradiente de concentração difícil uma vez que este contaminante não possui grande solubilidade na água e apresenta uma elevada pressão de vapor.

O controlo analítico da concentração de tolueno na água foi efectuado através de um método indirecto, expedito mas não muito rigoroso, denominado de técnica "headspace". Nesta técnica, a determinação da concentração de tolueno na água é efectuada através de uma análise ao ar (headspace) em contacto com a água a partir do momento em que as duas fases estejam em equilíbrio. Assim, dado que a pressão parcial deste COV parte de zero na atmosfera e aumenta à medida que a bolha se move através da água contaminada, a transferência de massa por unidade de tempo pode ser calculada através de balanços de massa aproximados, ou através da consideração de que a quantidade total de gás perdido do volume de água é igual à massa total transferida para o volume de ar. O número de ensaios efectuados foi o necessário para cobrir eventuais erros de medição, tal como pode ser visto no Anexo D desta tese.

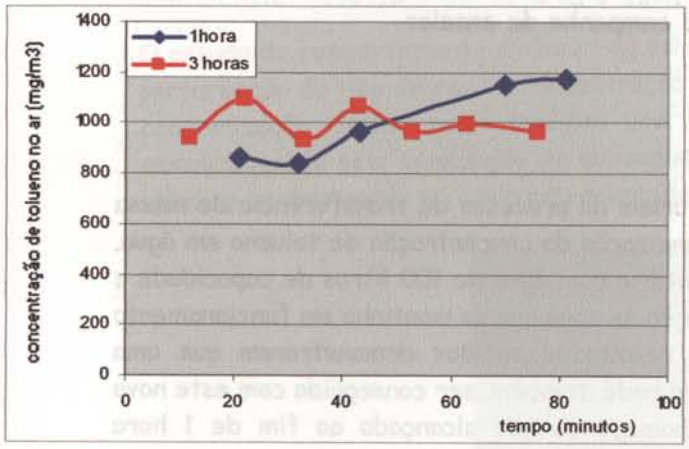
Apresentação dos resultados obtidos na primeira campanha de ensaios

Numa primeira fase desta investigação laboratorial foram efectuados ensaios de homogeneização da solução de água com tolueno. De facto, sendo o tolueno um composto relativamente pouco solúvel na água, a garantia de presença de um determinado valor de concentração na água teria de estar acautelada à partida sob pena do processo de transferência não se realizar de acordo com as condições pretendidas e dos resultados a obter não poderem ser verificados e/ou testados, perdendo qualquer interesse. Assim, foi montado, de raiz, de um sistema de homogeneização dotado de um agitador mecânico acoplado ao reservatório de adução de água à coluna e efectuada a avaliação do tempo necessário a uma homogeneização satisfatória.



Figura 6.5 - Pormenor do primeiro sistema de homogeneização de afluente

O controlo analítico da concentração de tolueno no ar e na água, necessário ao estudo e definição do regime transiente e ao cálculo da percentagem de remoção, foi efectuado sobre uma solução inicialmente preparada com 200 miligramas por litro de concentração. Inicialmente foi considerado um tempo de homogeneização de 1 hora, sendo posteriormente considerado um período de 3 horas. Os ensaios decorreram sob uma temperatura ambiente de 23°C e uma pressão de 1 bar relativo e um valor de relação entre fases de 126 unidades. Os resultados obtidos podem ser representados graficamente do seguinte modo:



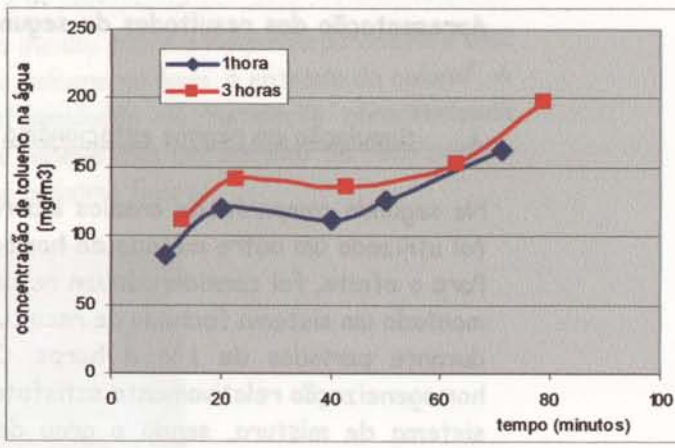


Figura 6.6 – Influência da homogeneização prévia da solução destinada ao arrastamento de tolueno por ar – resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios

Os ensaios efectuados no laboratório permitem concluir que uma homogeneização satisfatória de uma solução de tolueno em água é conseguida ao fim de decorridas aproximadamente 3 horas de agitação no interior do reservatório de alimentação e que o estado estacionário se atinge muito rapidamente. As oscilações nos valores da concentração de tolueno, no entanto verificadas, foram consideradas como decorrentes da dificuldade de solubilidade deste contaminante em água que, de certa forma, perturba o sistema.

Numa segunda fase desta investigação laboratorial foi testada a eficiência da coluna com enchimento sob diversas condições operatórias, através de ensaios de quantificação da percentagem de remoção de tolueno da água. Os resultados obtidos podem ser apresentados na seguinte tabela:

Tabela 6.3 – Matriz dos valores da percentagem de remoção de tolueno da água, para uma preparação inicial de 200 miligramas por litro – resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios

Ensaio Nº	T $[^{\circ}C]$	Q_L $[m^3.s^{-1}]$	Q_G $[m^3.s^{-1}]$	$\left(\frac{G}{L}\right)$	x_{in} (valor médio) $[mg.l^{-1}]$	x_{out} (valor médio) $[mg.l^{-1}]$	Remoção %
1	23	1,67E-05	2,11E-03	126	92	7	92,39
2	24	1,67E-05	3,31E-03	198	140	10	92,86
3	22	1,67E-05	6,06E-03	363	84	5	94,05
4	24	2,78E-05	6,06E-03	218	163	10	93,87
5	24	3,03E-05	4,41E-03	146	105	8	92,38
6	25	3,45E-05	2,11E-03	61	87	7	91,95

Apresentação dos resultados da segunda campanha de ensaios

i. Simulação em regime estacionário

Na segunda campanha de ensaios laboratoriais do processo de transferência de massa foi utilizado um outro método de homogeneização da concentração de tolueno em água. Para o efeito, foi considerado um reservatório com água de 100 litros de capacidade e montado um sistema fechado de recirculação de água que se mantinha em funcionamento durante períodos de 1 a 3 horas. Os resultados obtidos demonstraram que uma homogeneização relativamente satisfatória pode, também, ser conseguida com este novo sistema de mistura, sendo o grau de homogeneização alcançado ao fim de 1 hora semelhante ao obtido após 3 horas de homogeneização.

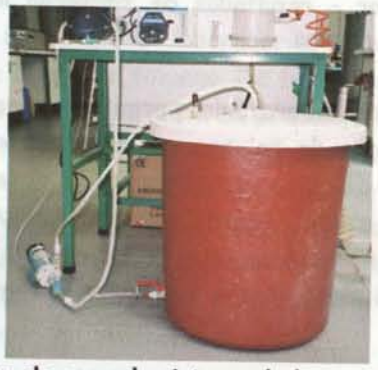


Figura 6.7 - Pormenor do segundo sistema de homogeneização de afluente

Numa segunda fase desta investigação, pretendeu-se analisar qual capacidade de remoção da coluna em face de várias relações entre fases e valores das concentrações de solução preparada de 100, 200 e 300 miligramas por litro. Os resultados obtidos são apresentados na seguinte tabela:

Tabela 6.4 - Matriz dos valores da percentagem de remoção de tolueno da água, para preparações iniciais de 100, 200 e 300 miligramas por litro, sob 23°C - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios

	x_{in}	100 ppm	200 ppm	300 ppm
Ensaio	$\left(\frac{G}{L}\right)$	% de remoção		
1	400	98,25	98,01	98,28
2	269	97,07	96,04	95,97
3	217	96,76	95,56	94,53
4	146	96,26	94,38	94,10

ii. Simulação em regime transiente

O estudo do comportamento dinâmico da coluna incidiu sobre a resposta da coluna a uma perturbação do tipo degrau na concentração de tolueno na água, à entrada da coluna[2]. A concretização deste ensaio implicou uma reformulação da instalação caracterizada essencialmente pela associação de um segundo tanque com um sistema de recirculação idêntico ao existente, tal como representado na próxima figura:



Figura 6.8 - Instalação utilizada para o estudo do comportamento dinâmico da coluna

O procedimento experimental seguido é em tudo semelhante ao efectuado na simulação da transferência de massa em regime estacionário, com a particularidade de existirem dois circuitos a trabalhar em paralelo, um dependente de um reservatório com uma solução cuja concentração ronda os 100 miligramas por litro de tolueno e um outro dependente de um reservatório cuja solução possui uma concentração em tolueno se pretende situada próximo de 500 miligramas por litro.

2 A variação da concentração de tolueno na água estaria forçosamente limitada pelo intervalo de valores compreendidos entre 100 e 500 miligramas por litro (valor próximo da saturação a 20°C).



Figura 6.9 - Pormenor dos tanques de homogeneização das soluções de 100 e 500 ppm

A realização deste ensaio foi efectuada sob um valor de relação entre fases de 146, uma vez que no ensaio anterior se verificou que, nesta instalação particular, era esta a gama de caudais volumétricos que proporcionava um desnível de remoção mais elevado. A temperatura do ar registou o valor máximo de 27 °C.

Após um período de homogeneização prévia da solução de 1,5 horas, foi dado início à operação do sistema. As amostras de afluente e efluente foram recolhidas com intervalos de tempo pré estabelecidos, segundo um plano que, na medida do possível, deveria tentar concordar com a discretização temporal prevista para o modelo numérico. A amostragem na alimentação, em ambos os reservatórios, teve uma repetição tripla, de modo a ser possível ter segurança no valor da concentração efectivamente existente na solução dentro de cada reservatório, sendo apenas viável retirar uma amostra à saída da coluna, em estado estacionário, e 16 amostras à saída da coluna em regime transiente. Os resultados obtidos são agora apresentados na seguinte tabela e gráfico:



Figura 6.10 - Concentração de tolueno à saída da coluna - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios

Tabela 6.5 - Matriz dos valores da concentração de tolueno na água - resultados de simulação laboratorial em regime transiente, obtidos na segunda campanha de ensaios

Regime	x_{in} (ppm)	Tempo (minutos)	x_{out} (ppm)
Estacionário	13.50	0	0.08
Transiente	30.00	0	0.24
	30.00	1	0.42
	30.00	2	0.49
	30.00	3	0.35
	30.00	4	0.25
	30.00	5	0.39
	30.00	6	0.36
	30.00	7	0.35
	30.00	8	0.28
	30.00	9	0.31
	30.00	10	0.35
	30.00	15	0.41
	30.00	20	0.30
	30.00	30	0.64
	30.00	45	0.43
	30.00	60	0.58

6.3 - A validação do modelo numérico que traduz o regime estacionário

A importância da validação (teste) do modelo numérico reside na confiança indispensável a ter sobre o código implementado. A validação deste modelo numérico foi efectuada em duas etapas.

A primeira correspondeu à validação numérica das rotinas de cálculo da perda de carga e da transferência de massa ao longo da coluna com enchimento com o objectivo principal de depurar os programas e verificar se eles executavam todas as instruções correctamente até ao final para, posteriormente, se realizar testes computacionais mais complexos mas para os quais já eram conhecidos os resultados. Na verdade esta validação foi já anteriormente efectuada exaustivamente no capítulo 3 onde foram seleccionadas situações simples e detalhadamente descritas em [Billet, 1994] e [Hand, 1986].

A segunda etapa correspondeu à validação do modelo numérico que traduz o perfil de concentrações decorrente do processo de arrastamento de um COV por ar numa coluna com enchimento desordenado em regime estacionário.

O suporte numérico da teoria matemática de resolução do problema com condições iniciais (PCI) que traduz o regime estacionário é o conjunto infinito e contínuo dos números reais. O cálculo numérico de integrais através da aproximação de Taylor, cujo suporte teórico foi já anteriormente apresentado no capítulo 5, consiste em substituir um processo infinito e contínuo por um processo finito e discreto, de modo a aproximar a derivada de uma função através de uma equação de diferenças finitas. Ao considerar um número finito e discreto de parcelas na fórmula da soma, o algoritmo de cálculo envolve apenas uma sequência finita de operações aritméticas básicas pelo que é cometido um erro de truncatura ou de discretização que é necessário estimar. Por outro lado, a implementação do algoritmo deste método de resolução do PCI num computador, para além de implicar a consideração de um domínio finito e discreto, implica a consideração de limitações operacionais da própria máquina. Neste contexto, a produção de uma solução aproximada é inevitável pelo que se impõe de imediato uma avaliação da discrepância entre a solução exacta e a solução aproximada calculada.

6.3.1 - A solução analítica do sistema diferencial

A procura da solução analítica do sistema de EDOs que traduz o modelo matemático apresentado foi já anteriormente efectuada por Castro [Castro, 1997], através do método de eliminação por aplicação do operador linear derivação D. O interesse agora demonstrado em aproveitar o resultado analítico entretanto obtido, resume-se à oportunidade da sua consideração aquando da estimativa do erro cometido na determinação da solução numérica deste problema.

Este método de eliminação para resolução analítica de um problema de Cauchy é baseado, fundamentalmente, no método de eliminação utilizado na resolução de sistemas lineares algébricos, recorrendo ao emprego do operador diferencial linear D, que é considerado como um "coeficiente" do sistema. As etapas a seguir neste método, consistem em definir o operador $D \equiv \frac{d}{dz}$, considerar $\frac{dc_i}{dz} \equiv D\,c_i$ como sendo a aplicação do operador D à variável c_i e rearranjar o sistema, eliminando variáveis até obter uma equação com uma única variável dependente[3].

3 De notar que são permitidas multiplicações por D mas não divisões por D [Farlow, 1994].

No caso concreto do sistema em estudo, ao considerar $D \equiv \frac{d}{dz}$ está-se a transformar a resolução de um sistema de duas EDOs na resolução de uma EDO homogénea de segunda ordem. De facto, era o esperado uma vez considerando a analogia anteriormente efectuada entre um sistema de n EDOs lineares de primeira ordem e uma EDO linear de ordem n.

Assim, derivando o sistema de EDOs que traduz o comportamento da coluna em regime estacionário, ter-se-á:

$$\begin{cases} \dfrac{d^2x}{dz^2} = \dfrac{K_L a}{u_L}\dfrac{dx}{dz} - \dfrac{K_L a}{u_L H'}\dfrac{dy}{dz} \\ \dfrac{d^2y}{dz^2} = \dfrac{K_L a}{u_G}\dfrac{dx}{dz} - \dfrac{K_L a}{u_G H'}\dfrac{dy}{dz} \end{cases} \qquad (6\text{-}1)$$

Sabendo, do sistema inicial, que a variação da concentração da fase líquida e da fase gasosa, ao longo da coluna de enchimento, pode ser traduzida por:

$$u_L \frac{dx}{dz} = u_G \frac{dy}{dz} \Leftrightarrow \begin{cases} \dfrac{dx}{dz} = \dfrac{u_G}{u_L}\dfrac{dy}{dz} \\ \dfrac{dy}{dz} = \dfrac{u_L}{u_G}\dfrac{dx}{dz} \end{cases} \qquad (6\text{-}2)$$

o sistema anterior poderá ser reescrito como:

$$\begin{cases} \dfrac{d^2x}{dz^2} = \dfrac{K_L a}{u_L}\dfrac{dx}{dz} - \dfrac{K_L a}{u_L H'}\dfrac{u_L}{u_G}\dfrac{dx}{dz} \\ \dfrac{d^2y}{dz^2} = \dfrac{K_L a}{u_G}\dfrac{u_G}{u_L}\dfrac{dy}{dz} - \dfrac{K_L a}{u_G H'}\dfrac{dy}{dz} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \dfrac{d^2x}{dz^2} + \dfrac{dx}{dz}\left(-\dfrac{K_L a}{u_L} + \dfrac{K_L a}{u_G H'}\right) = 0 \\ \dfrac{d^2y}{dz^2} + \dfrac{dy}{dz}\left(-\dfrac{K_L a}{u_L} + \dfrac{K_L a}{u_G H'}\right) = 0 \end{cases} \qquad (6\text{-}3)$$

Definindo o operador linear D, operador derivada, como sendo o símbolo que indica a operação de derivação[4]:

---

4 Dever-se-ão considerar as seguintes propriedades afectas ao operador linear D [Abunahman, 1989]: Se u e v são funções de x, então:

i. $D(u+v) = Du + Dv$ (propriedade distributiva)

ii. $D(m.u) = mDu$ (propriedade comutativa, sendo m uma constante)

iii. Se m e n são constantes positivas, então: $D^m.D^n u = D^{m+n}u$

e $D^m\left(D^n u\right) = D^n\left(D^m u\right)$

$$D^n \equiv \frac{d^n}{dz^n} \tag{6-4}$$

e considerando que a aplicação do operador D à variável y e à variável x, se pode representar, respectivamente, por:

$$\frac{dx}{dz} \equiv Dx \tag{6-5}$$

e

$$\frac{dy}{dz} \equiv Dy \tag{6-6}$$

ter-se-á:

$$\begin{cases} D^2 + D\left(-\frac{K_L a}{u_L} + \frac{K_L a}{u_G H'}\right).x(z) = 0 \\ D^2 + D\left(-\frac{K_L a}{u_L} + \frac{K_L a}{u_G H'}\right).y(z) = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} D\left[D\left(-\frac{K_L a}{u_L} + \frac{K_L a}{u_G H'}\right)\right].x(z) = 0 \\ D\left[D\left(-\frac{K_L a}{u_L} + \frac{K_L a}{u_G H'}\right)\right].y(z) = 0 \end{cases} \tag{6-7}$$

Assim, as raízes de ambas as equações deste sistema serão dadas por:

$$D_1 = 0 \tag{6-8}$$

e

$$D_2 = K_L a\left(\frac{1}{u_L} \frac{1}{H' u_G}\right) \tag{6-9}$$

A solução geral exacta deste sistema, procurada de forma analítica, isto é, a determinação do perfil de concentrações ao longo da coluna será, então, dada por:

$$\begin{cases} x(z) = m_{11} e^{D_1 Z} + m_{12} e^{D_2 Z} \\ y(z) = m_{21} e^{D_1 Z} + m_{22} e^{D_2 Z} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x(z) = m_{11} + m_{12} e^{D_2 Z} \\ y(z) = m_{21} + m_{22} e^{D_2 Z} \end{cases} \tag{6-10}$$

onde os valores das constantes m_{11} e m_{12} podem ser obtidos a partir do conhecimento das condições de fronteira da fase líquida deste sistema, isto é:

$$\begin{cases} x_{in} = m_{11} + m_{12} e^{D_2 Z} \\ x_{out} = m_{11} + m_{12} e^{D_2 Z} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x_{in} = m_{11} + m_{12} e^{D_2 Z} \\ x_{out} = m_{11} + m_{12} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} m_{11} = \left[x_{in} - \left(x_{out} . e^{D_2 Z}\right)\right]\left(1 - e^{D_2 Z}\right)^{-1} \\ m_{12} = \left(x_{in} - x_{out}\right)\left(e^{D_2 Z} - 1\right)^{-1} \end{cases} \tag{6-11}$$

Do mesmo modo, o valor das constantes m_{21} e m_{22} é obtido a partir do conhecimento das condições de fronteira da fase gasosa, isto é:

$$\begin{cases} y_{in} = m_{21} + m_{22} e^{D_2 Z} \\ y_{out} = m_{21} + m_{22} e^{D_2 Z} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 0 = m_{21} + m_{22} \\ y_{out} = m_{21} + m_{22} e^{D_2 Z} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} m_{21} = -y_{out}\left(e^{D_2 Z} - 1\right)^{-1} \\ m_{22} = y_{out}\left(e^{D_2 Z} - 1\right)^{-1} \end{cases} \tag{6-12}$$

6.3.2 - A solução numérica do sistema diferencial

A solução numérica do sistema diferencial foi obtida a partir do método explícito de Euler. A selecção deste método simples, embora menos preciso relativamente aos métodos de Euler modificado, de Runge-Kutta, etc., prende-se com o facto deste método ser bastante fácil de implementar e, uma vez que é possível ter uma ideia bastante realista das soluções que se estão a tratar, de analisar numericamente permitindo uma fácil detecção de quaisquer possíveis anomalias ou fenómenos espúrios. Neste contexto, o factor "custo computacional" não foi tido em conta, embora fosse previsível que a aproximação da solução fosse consideravelmente melhorada com a consideração de um método mais sofisticado.

Assim, considere-se o problema matemático em estudo, tal como anteriormente definido, e sobre o qual se aplicou o método Explícito de Euler para determinação do perfil de concentrações de tolueno, na água e no ar, ao longo da coluna:

$$\begin{cases} \dfrac{d\underline{c}(z)}{dz} = \underline{\underline{A}}\,\underline{c}(z) \\ \underline{c}(z_0) = \underline{c}_0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \begin{bmatrix} \dfrac{dx}{dz} \\ \dfrac{dy}{dz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{K_L a}{u_L} & -\dfrac{K_L a}{u_L H'_{cov}} \\ \dfrac{K_L a}{u_G} & -\dfrac{K_L a}{u_G H'_{cov}} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} x_0 \\ y_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{in} \\ y_{in} \end{bmatrix} \end{cases} \tag{6-13}$$

Considere-se, ainda, que todas as simulações efectuadas foram realizadas sob uma temperatura operatória de 20ºC, que os valores da concentração de tolueno, em miligramas por litro, nas fases líquida e gasosa à entrada da coluna foram respectivamente, 100 e 0 miligramas por litro, e que o caudal volumétrico de água testado, Q_L, apresentava o valor constante de 1.429x10-5 metros cúbicos por segundo, para uma relação entre fases de 146. Nestas condições, o valor do coeficiente global de transferência de massa, $K_L a$, determinado analiticamente, toma o valor constante de $0.1459\left[\text{minutos}^{-1}\right]$ o que proporciona uma percentagem de remoção de poluente da água na ordem dos 93%. Por uma questão prática, as condições operatórias da situação tipo acabada de apresentar passar-se-ão a designar por (ST_1).

O modelo numérico que traduz o regime estacionário, e traduzido nos dois algoritmos apresentados no capítulo 5, foi, então, implementado em MatLab para simulação do regime estacionário.

Algoritmo – solução analítica e numérica do PCI em regime estacionário

Objectivo: Obter a matriz de perfil de concentração de contaminante nas fases, líquida $x(i,j) \in x$ e gasosa $y(i,j) \in y$
Definir as condições operatórias de temperatura, pressão, dimensões da coluna, caudais e concentração influente líquido
Definir o enchimento a utilizar
Para as condições operatórias e enchimento definido
  Calcular as propriedades da fase líquida, da fase gasosa, do enchimento e do contaminante, através da chamada de 4 subprogramas individuais
  Calcular os parâmetros de transferência de massa, com base no modelo de Onda/Djebbar, através da chamada de 1 subprograma individual
  Calcular as concentrações de efluente das fases, líquida e gasosa
  Calcular o valor da raiz D2, resultante da aplicação do operador D
Repetir
  Para cada nível de altura de coluna (z_i)
  Calcular o valor dos coeficientes c_1, c_2, k_1 e k_2
  Aplicar método de Euler
até completar a matriz dos perfis de concentração de contaminante nas fases, líquida $x(i,j)$ e gasosa $y(i,j)$ (método analítico)
até completar a matriz dos perfis de concentração de contaminante nas fases, líquida $x(i,j)$ e gasosa $y(i,j)$ (método numérico)

Os resultados da função concentração nas fases líquida e gasosa, em diferentes posições da coluna, são agora ilustrados.

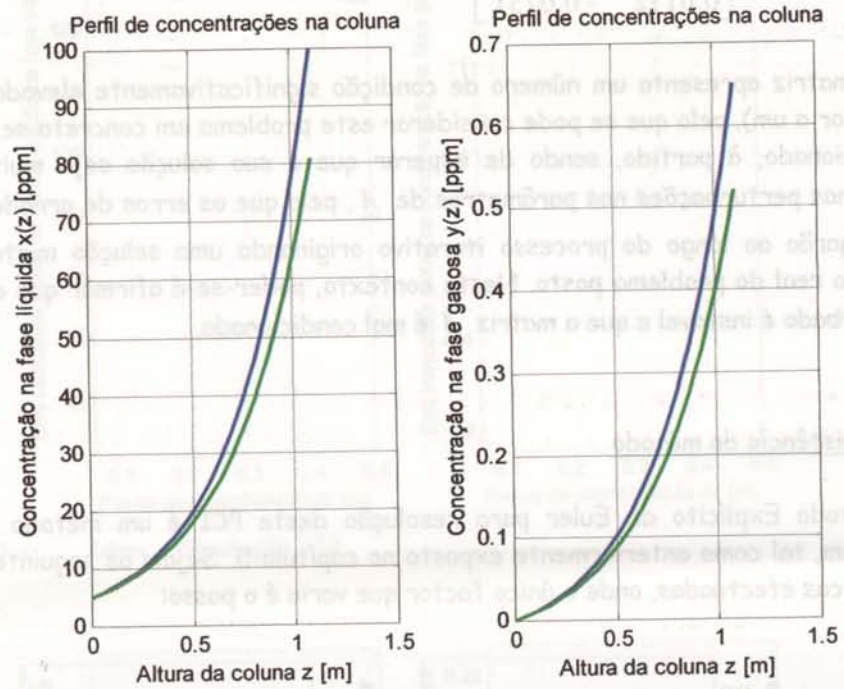


Figura 6.11 – Solução numérica vs solução analítica de (ST_1) com 20 pontos de discretização na altura z

Com 20 pontos de discretização na altura z considerados os resultados numéricos inicialmente obtidos são praticamente coincidentes com os obtidos via analítica. No entanto, os erros acumulados do método de Euler originam, no final de cálculo, uns valores da solução já algo diferentes dos reais. O melhoramento dos resultados numéricos, assim como a sua análise, serão apresentados no ponto seguinte.

Análise do método numérico utilizado

A análise do método numérico que possibilita a resolução deste PCI que traduz o regime estacionário foi efectuada nas seguintes vertentes:

- A consistência de um método numérico
- A convergência de um método numérico de resolução de PCIs
- A estabilidade numérica em métodos de resolução de PCIs

Para as condições operatórias testadas, (ST_1), a matriz de coeficientes constantes do sistema $\underline{\underline{A}}$ é dada por:

$$\underline{\underline{A}} = \begin{bmatrix} 2.5093 & -10.6789 \\ 0.0172 & -0.0731 \end{bmatrix} \quad ; \quad \sigma\left(\underline{\underline{A}}\right) = \{2.4361, 0\} \qquad (6\text{-}14)$$

Esta matriz apresenta um número de condição significativamente elevado (e bastante superior a um), pelo que se pode considerar este problema em concreto se encontra mal condicionado, à partida, sendo de esperar que a sua solução seja muito sensível a pequenas perturbações nos parâmetros de $\underline{\underline{A}}$, pelo que os erros de arredondamento se propagarão ao longo do processo iterativo originando uma solução muito distinta da solução real do problema posto. Neste contexto, poder-se-á afirmar que o sistema não perturbado é instável e que a matriz $\underline{\underline{A}}$ é mal condicionada.

A consistência do método

O método Explícito de Euler para resolução deste PCI é um método numérico de 1ªordem, tal como anteriormente exposto no capítulo 5. Sejam as seguintes simulações numéricas efectuadas, onde o único factor que varia é o passo:

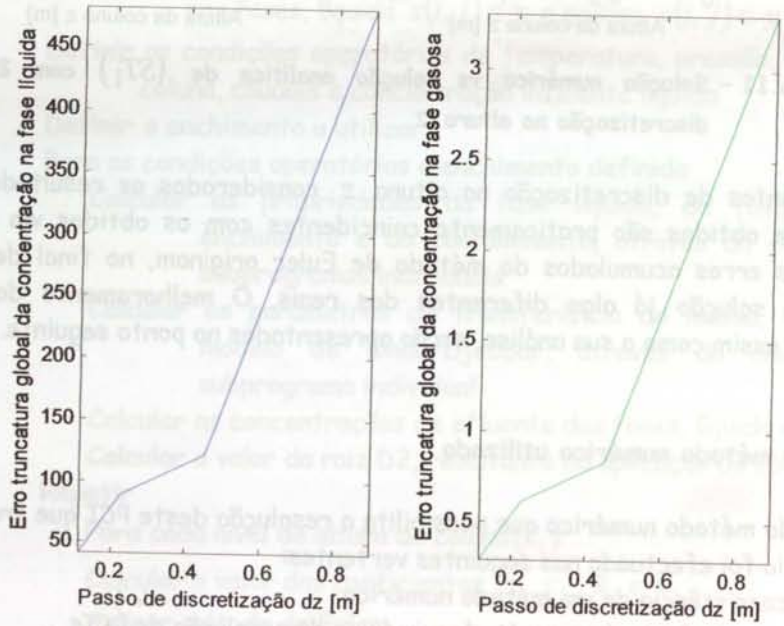


Figura 6.12 - Refinamento do passo de discretização e sua influência no erro de truncatura global - Simulação nº1

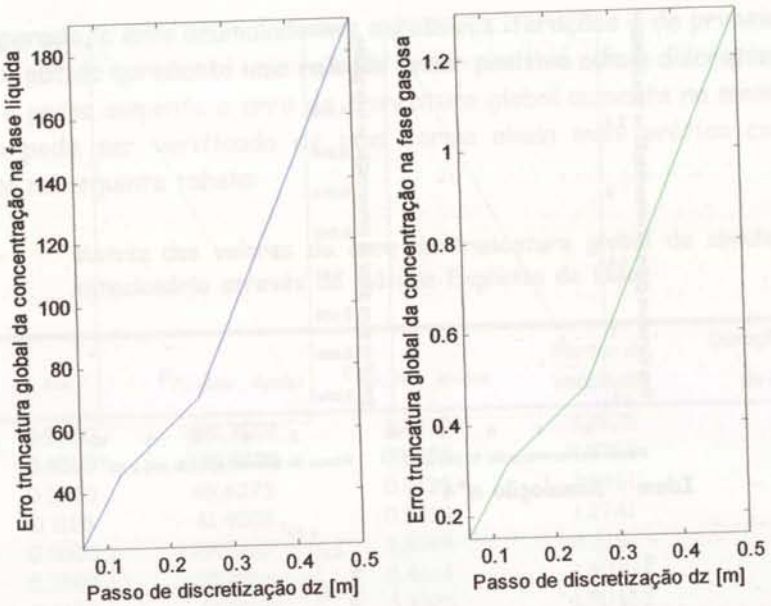


Figura 6.13 - Idem - Simulação n°2

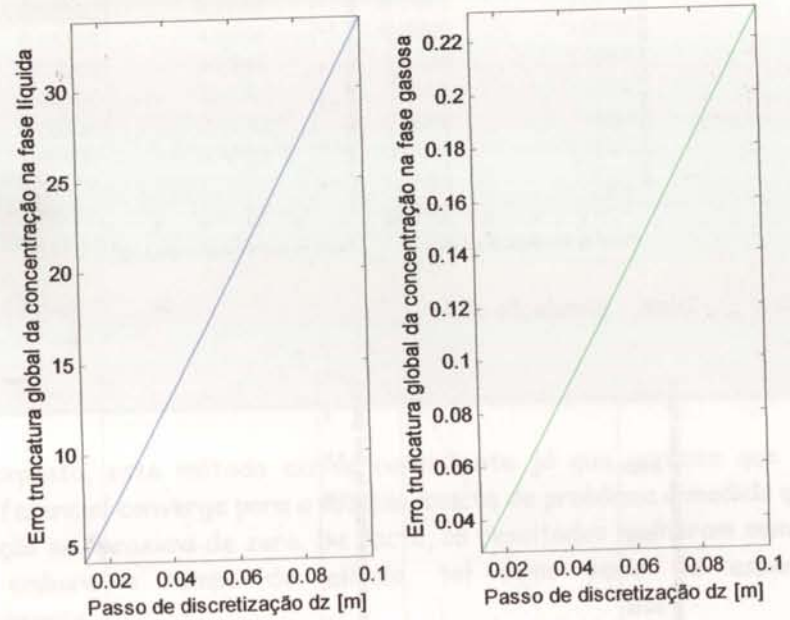


Figura 6.14 - Idem - Simulação n°3

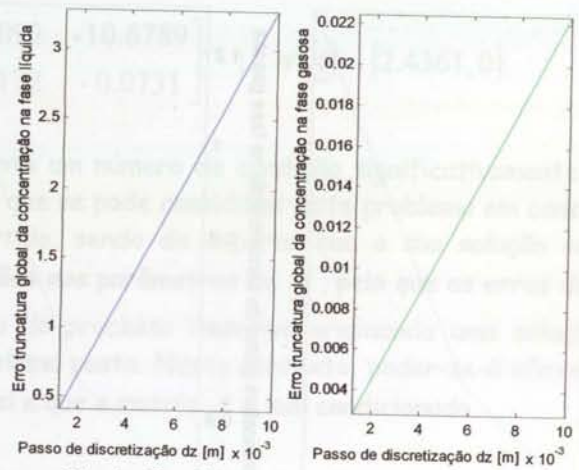


Figura 6.15 - Idem - Simulação nº4

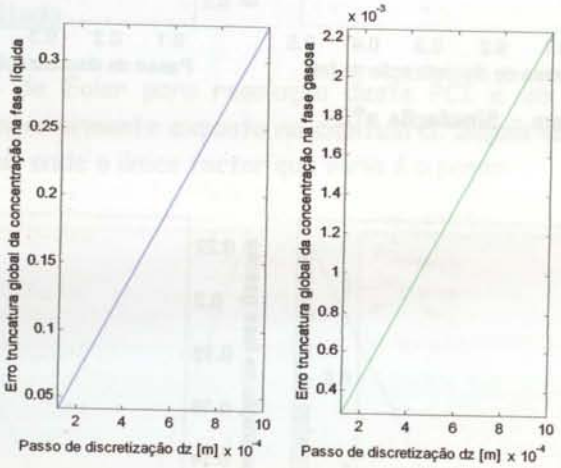


Figura 6.16 - Idem - Simulação nº5

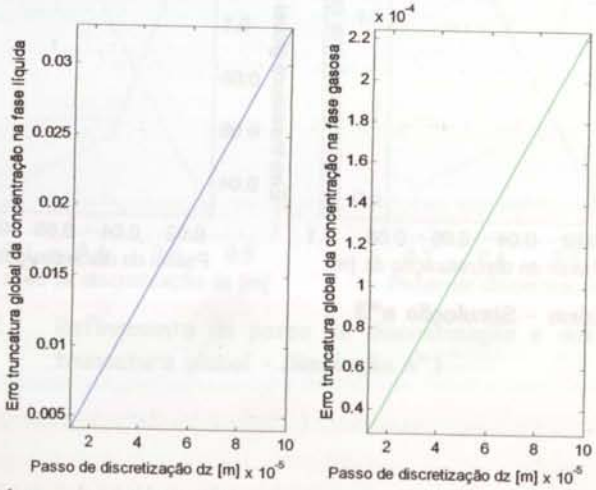


Figura 6.17 - Idem - Simulação nº6

Tal como esperado, o erro acumulado nas sucessivas iterações é de primeira ordem pelo que o gráfico obtido apresenta uma relação linear positiva com a discretização, isto é, à medida que o passo aumenta o erro de truncatura global aumenta na mesma proporção. Isto mesmo pode ser verificado de uma forma ainda mais prática com os valores apresentados na seguinte tabela:

Tabela 6.6 – Matriz dos valores do erro de truncatura global da simulação do regime estacionário através do Método Explícito de Euler

Nº da simulação	dz	$e_{TG,fase_líquida}$	$e_{TG,fase_gasosa}$	Factor de ampliação	Duração da resolução do PCI $\left[s^{-1}\right]$
1	0.9000	481.3558	3.2970	3.1925	0.26
	0.4500	120.9320	0.8283	2.0963	
	0.2250	89.6273	0.6139	1.5481	
	0.1125	41.4008	0.2836	1.2741	
2	0.5000	190.5117	1.3049	2.2181	0.29
	0.2500	70.2866	0.4814	1.6090	
	0.1250	46.3231	0.3173	1.3045	
	0.0625	22.4941	0.1541	1.1523	
3	0.10000	33.8041	0.2315	1.2436	0.27
	0.05000	16.5335	0.1132	1.1218	
	0.02500	8.2087	0.0562	1.0609	
	0.01250	4.0946	0.0280	1.0305	
4	0.01000	3.2744	0.0224	1.0244	0.46
	0.00500	1.6361	0.0112	1.0122	
	0.00250	0.8178	0.0056	1.0061	
	0.00130	0.4089	0.0028	1.0030	
5	0.00100	0.3271	0.0022	1.0024	2.06
	0.00050	0.1635	0.0011	1.0012	
	0.00030	0.0818	0.0006	1.0006	
	0.00010	0.0409	0.0003	1.0003	
6	0.00010	0.0327	0.00022	1.0002	18.13
	0.00005	0.0164	0.00011	1.0001	
	0.00003	0.0082	0.00006	1.0001	
	0.00001	0.0041	0.00003	1.0000	

Face ao exposto, este método diz-se consistente já que garante que a solução da equação diferencial converge para a solução exacta do problema à medida que o passo de discretização se aproxima de zero. De facto, os resultados melhoram sempre que Δz é reduzido embora o tempo de cálculo, tal como seria de esperar, aumente substancialmente.

A estabilidade

Admitindo que o erro de uma aproximação pode ser tão pequeno quanto se queira sendo o ideal obter um erro nulo no limite, um método numérico diz-se instável caso a acumulação de erros de arredondamento durante o cálculo tenha grande influência no

resultado final, produzindo maus resultados, e diz-se estável quando produz sempre bons resultados.

Considere-se os resultados obtidos na simulação número 5, anteriormente apresentados. De acordo com a tabela anterior, os resultados obtidos para um passo de discretização abrangido pelo intervalo $[0.0010\,,\,0.0001]$ oferece, aceitando que um custo operacional aproximado de 2 segundos[5] não é elevado, resultados relativamente bons, uma vez que o erro de truncatura global não atinge valores superiores a 0.4 miligramas por litro[6].

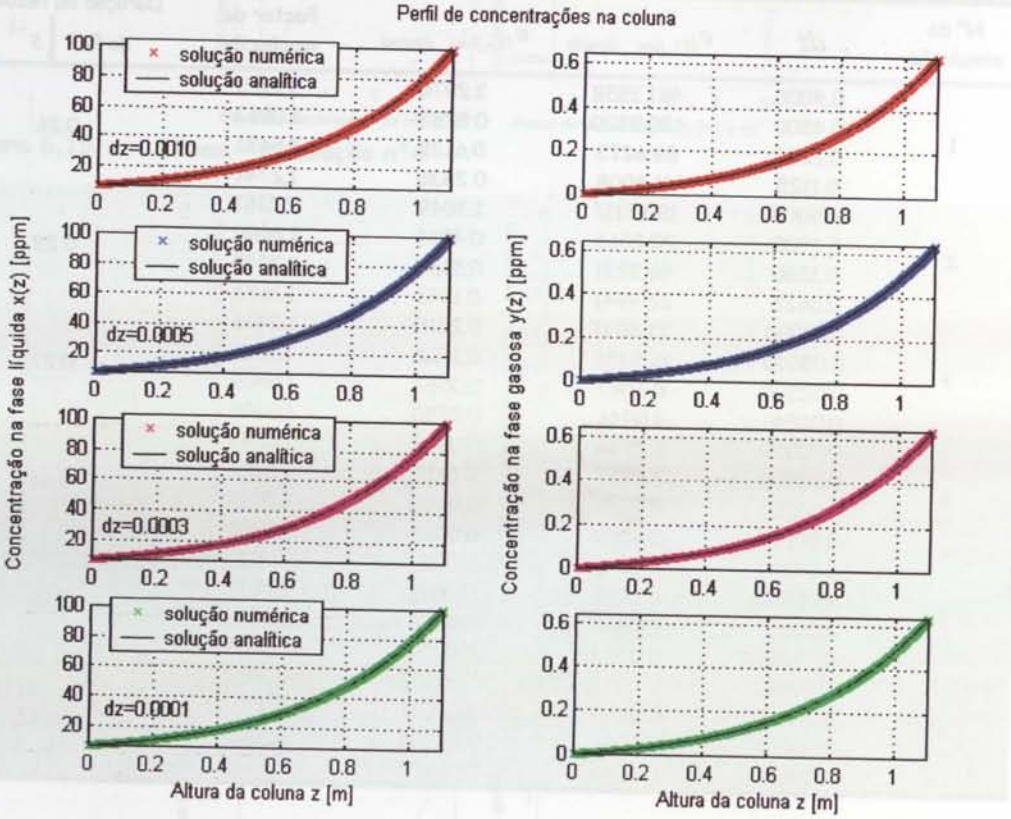


Figura 6.18 - Perfis de concentração de tolueno em regime estacionário, nas condições de (ST_1) - solução numérica do PCI vs solução analítica para verificação da influência do passo de discretização na simulação nº5

5 Para um Pentium 4 a 3,01 GHz.

6 O valor de nível máximo de contaminação com tolueno que uma água sujeita a tratamento corrente por arrastamento por ar deve admitir corresponde a cerca de 5 miligramas por litro.

De acordo com esta simulação, à medida que o passo de discretização diminui a solução numérica aproxima-se cada vez mais da solução exacta. No entanto, tal como anteriormente exposto no capítulo 5, a consideração de passos relativamente pequenos não é em si mesma garantia de não ocorrência de instabilidades numéricas. Para uma análise de estabilidade mais aprofundada consideram-se as seguintes simulações obtidas após leves perturbações de $\{\pm 0.001, \pm 0.005, \pm 0.01\}\ [\text{minutos}^{-1}]$ no valor do coeficiente global de transferência de massa, $K_L a$, do sistema inicial, cujo valor padrão sem perturbação toma um valor igual a 0.1459 $[\text{minutos}^{-1}]$:

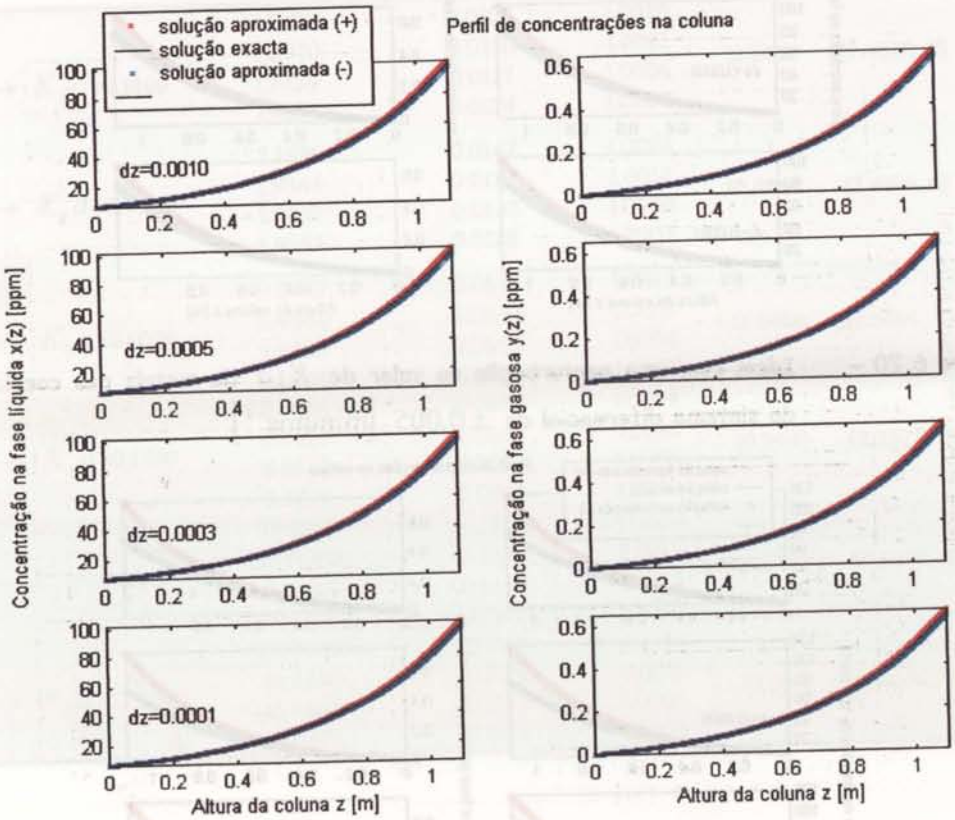


Figura 6.19 - Idem com uma perturbação no valor de $K_L a$ da matriz dos coeficientes do sistema diferencial de $\pm 0.001\ [\text{minutos}^{-1}]$

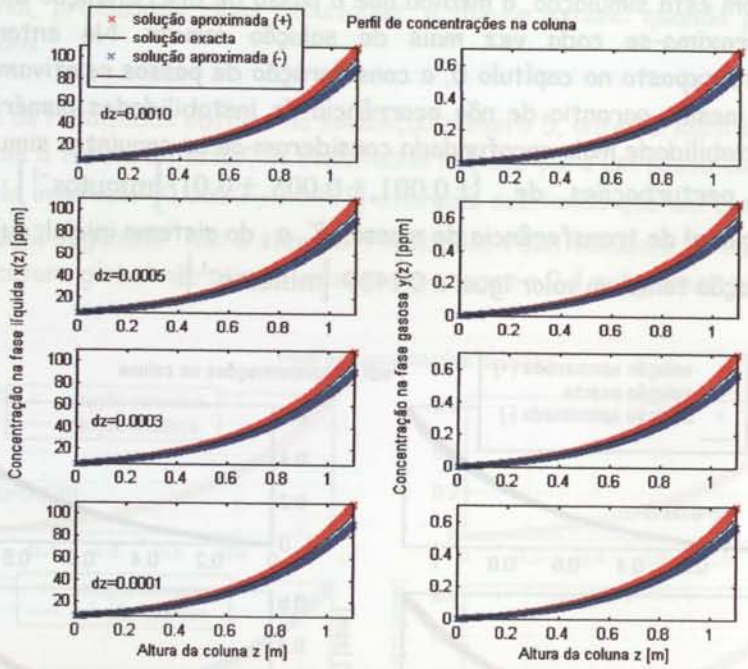


Figura 6.20 - Idem com uma perturbação no valor de $K_L a$ da matriz dos coeficientes do sistema diferencial de ± 0.005 $\left[\text{minutos}^{-1}\right]$

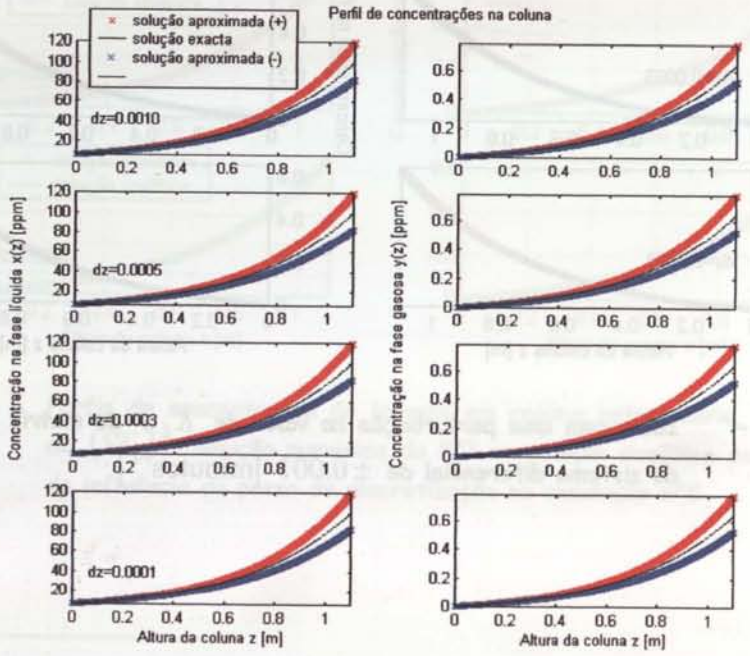


Figura 6.21 - Idem com uma perturbação no valor de $K_L a$ da matriz dos coeficientes do sistema diferencial de ± 0.01 $\left[\text{minutos}^{-1}\right]$

Estes mesmos resultados podem ser sintetizados na seguinte tabela:

Tabela 6.7 - Matriz dos resultados numéricos obtidos após perturbação no parâmetro $K_L a$, para passos de discretização $dz = \{0.001, 0.0005, 0.0003, 0.0001\}$ metros

Perturbação em $K_L a$ $[\text{minutos}^{-1}]$	$e_{TG_fase_liquida}$	$e_{TG_fase_gasosa}$	Factor de ampliação	$\|\underline{\underline{A}}\|$	$\sigma(\underline{\underline{A}})$	Duração da resolução do PCI $[s^{-1}]$
$+0.001 \rightarrow K_L a = 0.1469$	1.5253	0.0104	1.0025	11.0451	{2.4528, 0}	2.01
	1.6910	0.0116	1.0012			
	1.7739	0.0121	1.0006			
	1.8153	0.0124	1.0003			
$-0.001 \rightarrow K_L a = 0.1449$	2.1458	0.0147	1.0024	10.8948	{2.4194, 0}	2.14
	1.9844	0.0136	1.0012			
	1.9037	0.0130	1.0006			
	1.8633	0.0128	1.0003			
$+0.005 \rightarrow K_L a = 0.1509$	9.2835	0.0636	1.0025	11.3458	{2.5196, 0}	1.91
	9.4589	0.0648	1.0013			
	9.5466	0.0654	1.0006			
	9.5904	0.0657	1.0003			
$-0.005 \rightarrow K_L a = 0.1409$	9.0966	0.0623	1.0024	10.5941	{2.3527, 0}	2.11
	8.9429	0.0613	1.0012			
	8.8660	0.0607	1.0006			
	8.8276	0.0605	1.0003			
$+0.01 \rightarrow K_L a = 0.1559$	19.8157	0.1357	1.0026	11.7216	{2.6030, 0}	2.08
	20.0052	0.1370	1.0013			
	20.1001	0.1377	1.0007			
	20.1475	0.1380	1.0003			
$-0.01 \rightarrow K_L a = 0.1359$	17.0986	0.1171	1.0023	10.2183	{2.2692, 0}	2.13
	16.9530	0.1161	1.0011			
	16.8802	0.1156	1.0006			
	16.8438	0.1154	1.0003			

Pela análise dos resultados obtidos, pode verificar-se que para uma determinada perturbação no sistema, os valores do erro de truncatura local, para as fases líquida e gasosa, não apresentam grande variação, mantendo um valor aproximadamente constante (estável) dentro do intervalo de discretização considerado, isto é, $dz = \{0.001, 0.0005, 0.0003, 0.0001\}$ metros. Assim, sendo a denominação zero-estável justificada devido ao facto desta propriedade dizer respeito ao comportamento do método numérico no caso limite de $\Delta z \rightarrow 0$, o método numérico Explícito de Euler aplicado a este problema diferencial diz-se zero-estável (ou estável) e por conseguinte as soluções por ele obtidas são estáveis.

No entanto, para um mesmo passo de discretização, a ordem de grandeza da perturbação no sistema influencia bastante o valor do erro de truncatura, isto é, tomando como exemplo o caso concreto do passo $dz = 0.0005$ metros, o valor do erro de truncatura assume valores de $\{1.6910, 9.4589, 20.0052\}$ quando o sistema é submetido a perturbações positivas no valor $K_L a$ de, respectivamente, $\{0.001, 0.005, 0.01\}\ [\text{minutos}^{-1}]$. Neste contexto, o método numérico Explícito de Euler aplicado a este problema diferencial diz-se não absolutamente-estável (ou não A-estável) e por conseguinte as soluções por ele obtidas não são absolutamente estáveis.

A convergência

O método numérico Explícito de Euler aplicado a este problema diferencial diz-se convergente uma vez que oferece uma boa simulação da solução analítica, isto é, as aproximações mantêm-se muito próximas da solução exacta, sendo a aproximação tanto melhor quando mais reduzida for a dimensão do passo de discretização.

6.4 - A validação do modelo numérico que traduz o regime transiente

6.4.1 - A solução numérica do sistema diferencial linear

A solução numérica do sistema diferencial esparso, que traduz o regime transiente, obtida a partir do método de diferenças finitas com esquema explícito implementado em MatLab de acordo com o algoritmo apresentado no capítulo 5, é agora apresentada e analisada. Assim, seja o sistema de EDPs lineares de 1ªordem:

$$\underline{\underline{A}} \times \underline{c}_t - \underline{\underline{B}} \times \underline{c}_z = \underline{\underline{C}} \times \underline{c} \qquad (6\text{-}15)$$

isto é:

$$\begin{bmatrix} \frac{\varepsilon}{1+\gamma} & \frac{\varepsilon\gamma}{1+\gamma} \\ \frac{\varepsilon}{1+\gamma} & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial t} \\ \frac{\partial y}{\partial t} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} -u_L & u_G \\ -u_L & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial z} \\ \frac{\partial y}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -K_L a & \frac{K_L a}{H'_{\text{cov}}} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \qquad (6\text{-}16)$$

Este sistema possui condições iniciais, que definem o estado estacionário, no tempo $t = 0$, baseadas no sistema de EDOs correspondente, representadas por:

$$\begin{cases} x(z,t_i) = x(z,0) \\ y(z,t_i) = y(z,0) \end{cases} , t_i = 0 , z_i = 0 < z < z_f = Z \qquad (6\text{-}17)$$

e condições de fronteira, que definem o estado dinâmico, ao longo do tempo $0 < t \leq T$, localizadas nos extremos opostos da coluna, representadas por:

$$\begin{cases} x(0,t) = x_{in} \\ y(Z_i,t) = y_{in} \end{cases} , z_i = 0 < z < z_f = Z , \; t_i = 0 < t < t_f = T \qquad (6\text{-}18)$$

De acordo com a representação matricial proposta e em concordância com o referencial apresentado no capítulo 5, na qual a altura da coluna com enchimento e o tempo de operação do arrastamento por ar são representados, respectivamente nas colunas e nas linhas da matriz e, uma vez que as concentrações iniciais da fase líquida e gasosa em regime transiente são conhecidas, respectivamente, no topo e na base da coluna, o esquema explícito de diferenças finitas mais conveniente será de diferenças regressivas quando relativo à evolução temporal t em ambas as fases e à evolução espacial z da fase gasosa, e de diferenças progressivas, quando relativo à evolução espacial z da fase líquida. Neste contexto, o sistema de EDPs lineares que permite o cálculo das superfícies de concentração ao longo da coluna e num determinado período de tempo é traduzida pela seguinte equação matricial, onde $\underline{\underline{AUX1}}$, $\underline{\underline{AUX2}}$, $\underline{\underline{AUX3}}$ e $\underline{\underline{AUX4}}$ se encontram definidos no capítulo 5:

$$\underline{\underline{AUX1}} \cdot \begin{bmatrix} x_{i,j} \\ y_{i,j} \end{bmatrix} = \underline{\underline{AUX2}} \cdot \begin{bmatrix} x_{i-1,j} \\ y_{i-1,j} \end{bmatrix} + \underline{\underline{AUX3}} \cdot \begin{bmatrix} x_{i,j-1} \\ y_{i,j-1} \end{bmatrix} + \underline{\underline{AUX4}} \cdot \begin{bmatrix} x_{i,j+1} \\ y_{i,j+1} \end{bmatrix} \qquad (6\text{-}19)$$

Considerem-se as siglas (ST_2) para designar as condições operatórias das simulações efectuadas sob uma temperatura operatória de 26°C, valores da concentração de tolueno, nas fases líquida e gasosa à entrada da coluna de, respectivamente, 100 e 0 miligramas por litro, e caudal volumétrico de água, Q_L, com valor constante de 1.429×10^{-5} metros cúbicos por segundo, para uma relação entre fases de 146 e (ST_3) para designar as condições operatórias das simulações efectuadas sob condições idênticas à anterior mas com introdução de uma perturbação indicial na fase líquida traduzida por um incremento em degrau na concentração de tolueno na água à entrada da coluna, passando este valor a ser, em regime transiente, de 500 miligramas por litro.

Em regime estacionário e nas condições de (ST_2), o valor do coeficiente global de transferência de massa, $K_L a$, determinado numericamente, toma o valor constante de

$0.1767\left[\text{minutos}^{-1}\right]$ o que proporciona uma percentagem de remoção de poluente da água na ordem dos 96%. Ainda regime estacionário, mas nas condições de (ST_3), isto é, sendo a concentração de tolueno na fase líquida à entrada da coluna o único parâmetro modificado, o valor do coeficiente global de transferência de massa, $K_L a$ assim como o da correspondente percentagem de remoção de poluente da água deverão manter os valores obtidos na (ST_2), uma vez que estes parâmetros não dependem da concentração de contaminante. Os resultados da superfície de concentração, nas fases líquida e gasosa, em diferentes posições da coluna, são agora ilustrados.

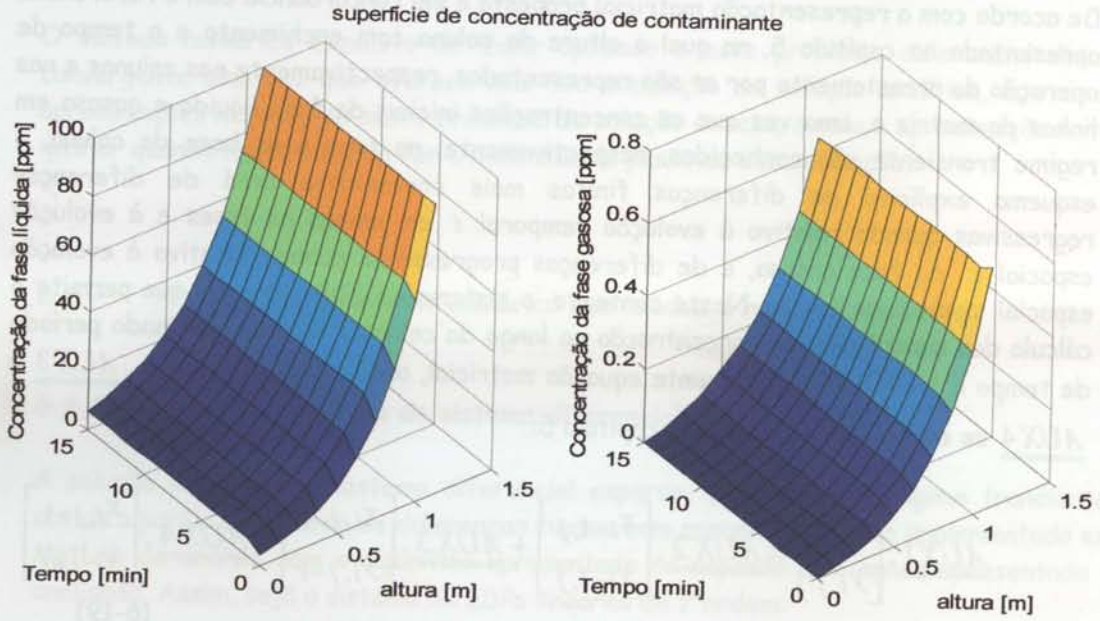


Figura 6.22 - Superfícies de concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_2) - solução numérica do modelo linear com discretização de 10 pontos em altura e 15 pontos no tempo na opção gráfica do MatLab "surf"

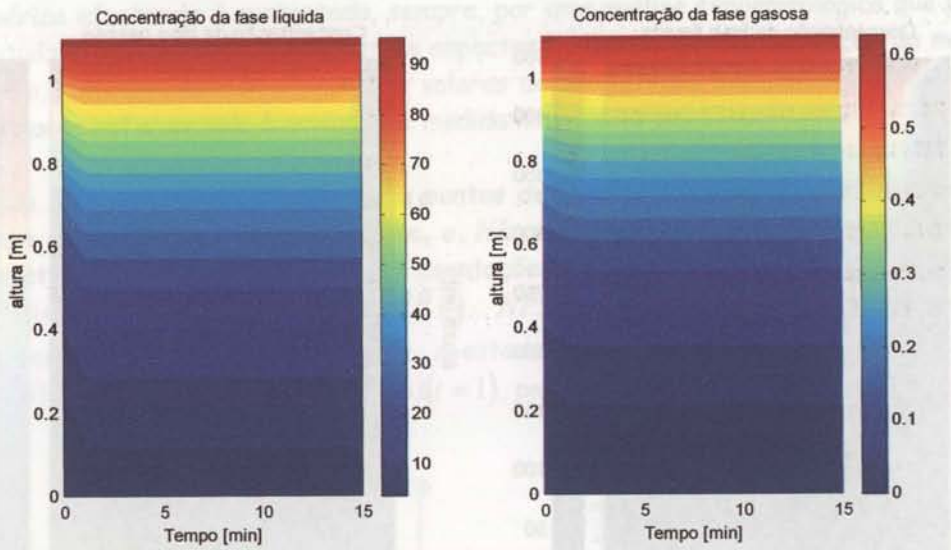


Figura 6.23 - Idem para opção gráfica do MatLab "contourf"

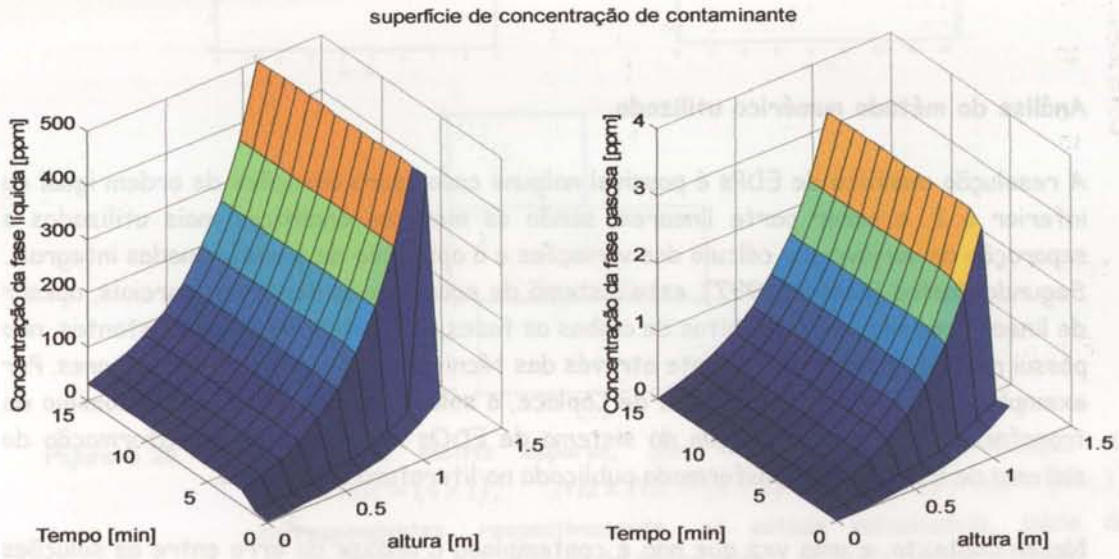


Figura 6.24 - Superfícies de concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_3) - solução numérica do modelo linear com discretização de 10 pontos em altura e 15 pontos no tempo na opção gráfica do MatLab "surf"

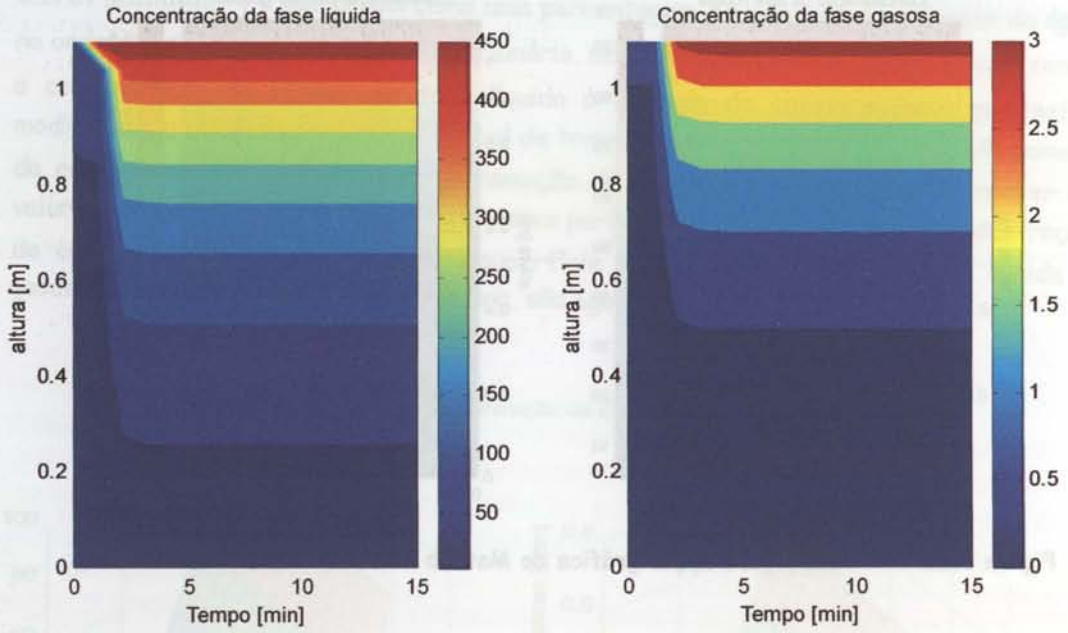


Figura 6.25 - Idem para opção gráfica do MatLab "contourf"

Análise do método numérico utilizado

A resolução analítica de EDPs é possível nalguns casos para equações de ordem igual ou inferior a 2, a maior parte lineares, sendo os métodos analíticos mais utilizados a separação de variáveis, o cálculo das variações e a aplicação de transformadas integrais. Segundo Castro [Castro, 1997], este sistema de equações às derivadas parciais, apesar de linear, uma vez que os débitos de ambas as fases são admitidos como constantes, não possui resolução analítica evidente através das técnicas de integração mais vulgares. Por exemplo, através da transformada de Laplace, a solução obtida não tem, no domínio da transformada, após a resolução do sistema de EDOs resultante da transformação do sistema de EDPs, anti-transformada publicada na literatura consultada.

Neste contexto, e uma vez que não é contemplada a análise do erro entre as soluções numérica e analítica, a validação deste modelo numérico de resolução deste problema incidirá sobre a análise de consistência, estabilidade e convergência do método numérico utilizado com base em diversas simulações da dinâmica do sistema, com e sem perturbação, sendo em cada caso verificado se o fecho do balanço de massas se verifica.

Dado que a realização de uma análise numérica exaustiva e a correspondente obtenção de resultados numéricos válidos não é, por si só, garantia de resultados úteis e com significado físico em termos deste processo de engenharia propriamente dito, a análise

numérica efectuada é sustentada, sempre, por uma análise fenomenológica que permite relativizar ou valorizar, entre outros aspectos, critérios de discretização da malha de cálculo, critérios de aproximação de valores dos resultados obtidos nas concentrações de tolueno referenciada à unidade de medida miligramas por litro.

Sejam NPz e NPt os números de pontos de discretização na altura da coluna e no tempo de operação, respectivamente, e NIz e NIt os correspondentes intervalos de discretização. Considerem-se as representações gráficas dos padrões da matriz esparsa nas discretizações $NPz \times NPt = (5 \times 2)$, $NPz \times NPt = (5 \times 3)$ e $NPz \times NPt = (5 \times 4)$ que correspondem, respectivamente, a estado estacionário, início do estado dinâmico $(t = 0)$ e primeiro instante de tempo $(t = 1)$, para quatro intervalos de altura:

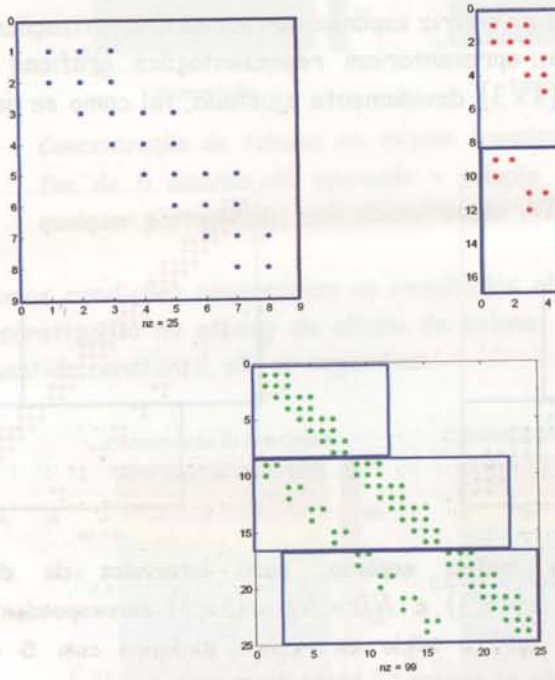


Figura 6.26 - Padrão da matriz esparsa, para intervalos de discretização de $NIz \times NIt = (4 \times 1)$, $NIz \times NIt = (4 \times 2)$ e $NIz \times NIt = (4 \times 3)$ correspondentes, respectivamente, ao estado estacionário, início do regime dinâmico e 1 unidade de tempo após o início do regime dinâmico

Nos instantes seguintes até ao final da duração do processo de simulação $(t = T)$, e mantendo constante a discretização no espaço, os padrões da matriz esparsa, nas várias discretizações possíveis no tempo apresentariam representações gráficas semelhantes à discretização $NIz \times NIt = (4 \times 3)$, ou seja, com repetição de blocos com a seguinte forma:

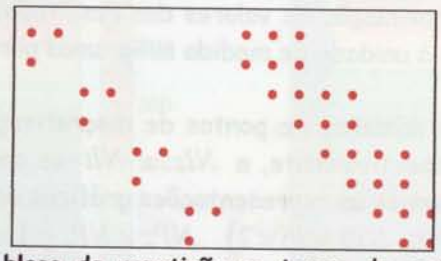


Figura 6.27 - Padrão do bloco de repetição no tempo da matriz esparsa de suporte ao cálculo das superfícies de concentração em regime dinâmico, nas condições de (ST_2) e $NIz \times NIt = (4 \times 3)$

Do mesmo modo, os padrões da matriz esparsa, nas várias discretizações possíveis, quer no tempo quer na altura, apresentariam representações gráficas semelhantes à discretização $NIz \times NIt = (4 \times 3)$ devidamente ajustada, tal como se pode observar na seguinte figura:

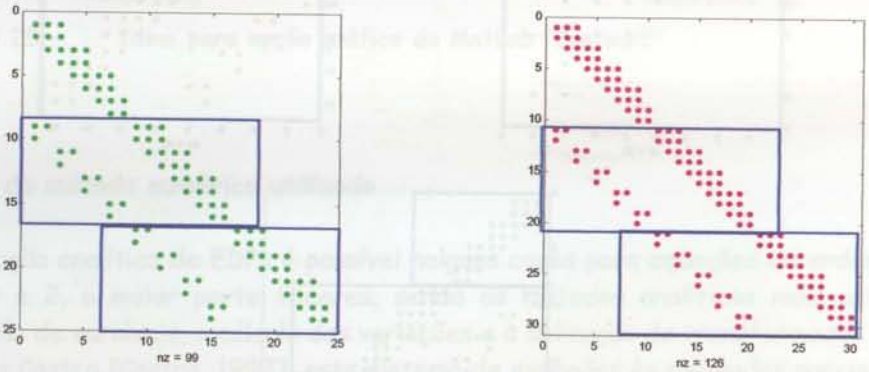


Figura 6.28 - Padrão da matriz esparsa, para intervalos de discretização de $NIz \times NIt = (4 \times 3)$ e $NIz \times NIt = (5 \times 3)$ correspondentes a 1 unidade de tempo após o início do regime dinâmico com 5 e 6 pontos de discretização no espaço z, respectivamente

Sejam as condições de (ST_2), onde o valor do coeficiente global de transferência de massa, $K_L a$, determinado numericamente, toma o valor constante de $0.1767 \left[\text{minutos}^{-1}\right]$ o que proporciona uma percentagem de remoção de poluente da água na ordem dos 96%. Os resultados obtidos dos valores das concentrações ao longo da coluna, considerando o sistema sem qualquer perturbação nos valores da concentração, quer da fase líquida quer da gasosa, à entrada da coluna ao fim de 5 minutos de operação, são agora apresentados:

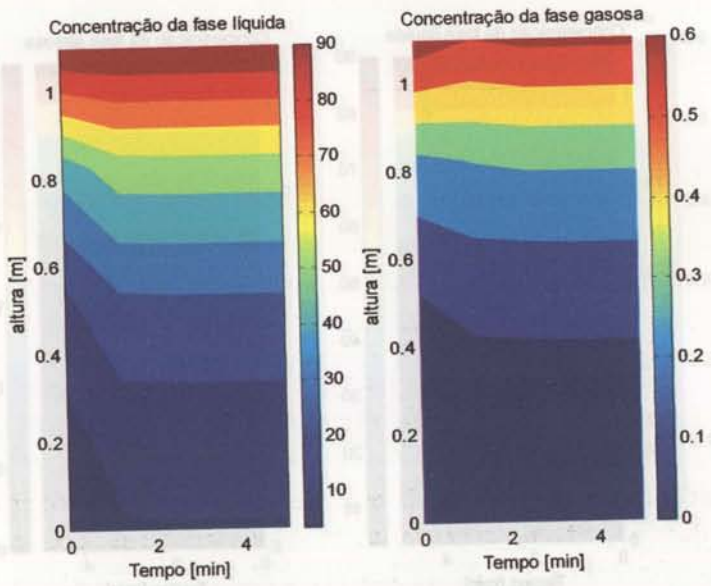


Figura 6.29 - Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_2) ao fim de 5 minutos de operação - solução numérica do modelo linear sem qualquer perturbação, com discretização $NIz \times NIt = 4 \times 4$

Para as mesmas condições operatórias os resultados obtidos com variação apenas do passo de discretização no espaço da altura da coluna, Δz, sendo a discretização no tempo Δt mantida constante, são os seguintes:

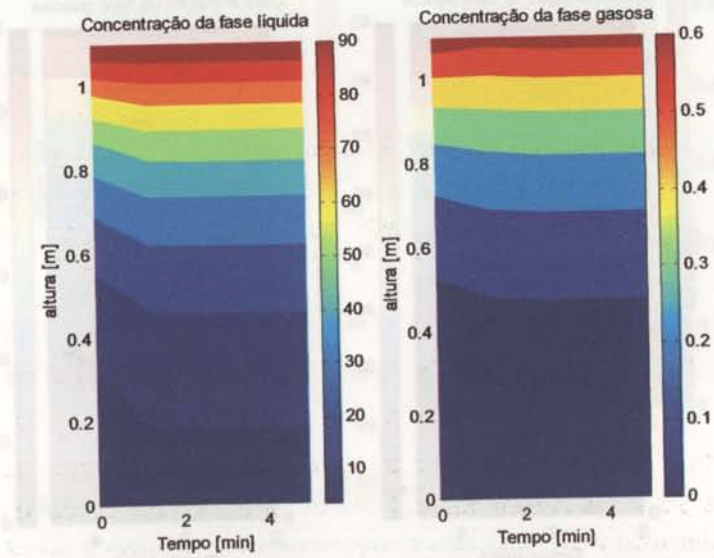


Figura 6.30 - Idem, com $NIz \times NIt = 9 \times 4$

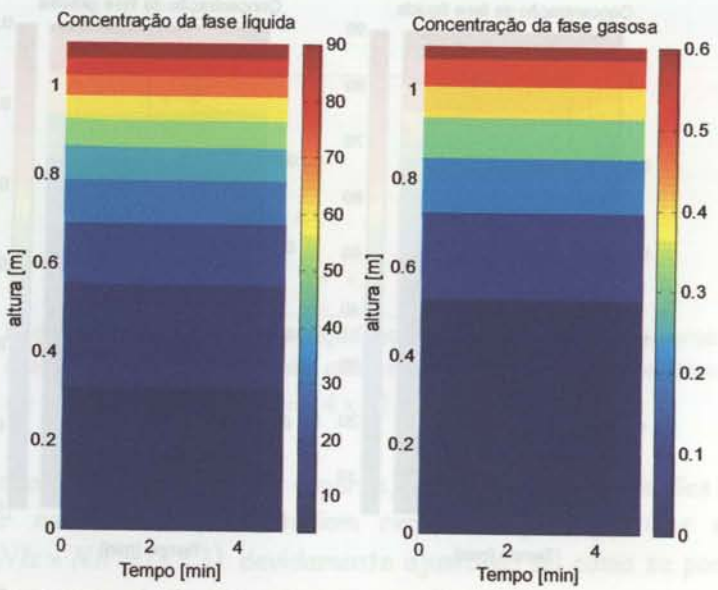


Figura 6.31 - Idem, com $NIz \times NIt = 499 \times 4$

Situação inversa, ou seja, para as mesmas condições operatórias os resultados obtidos com variação apenas do passo de discretização no tempo Δt, sendo a discretização espaço da altura da coluna, Δz mantida constante, são os seguintes:

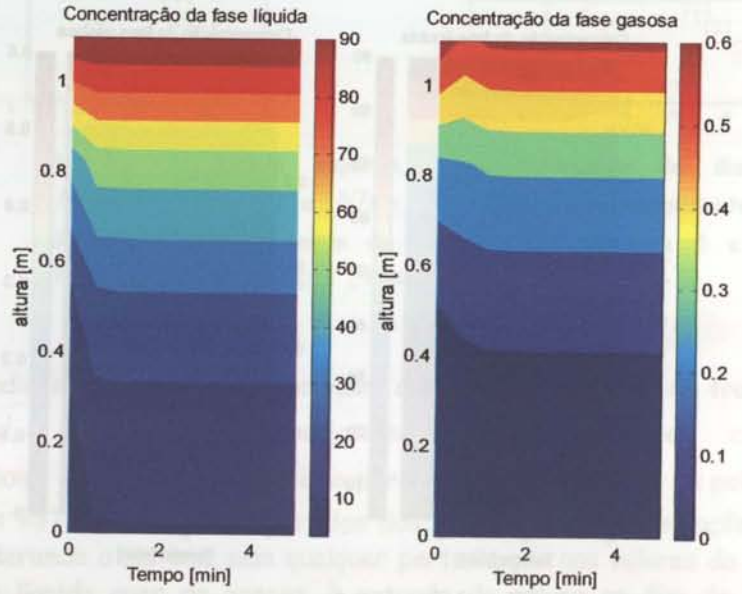


Figura 6.32 - Idem, com $NIz \times NIt = 4 \times 9$

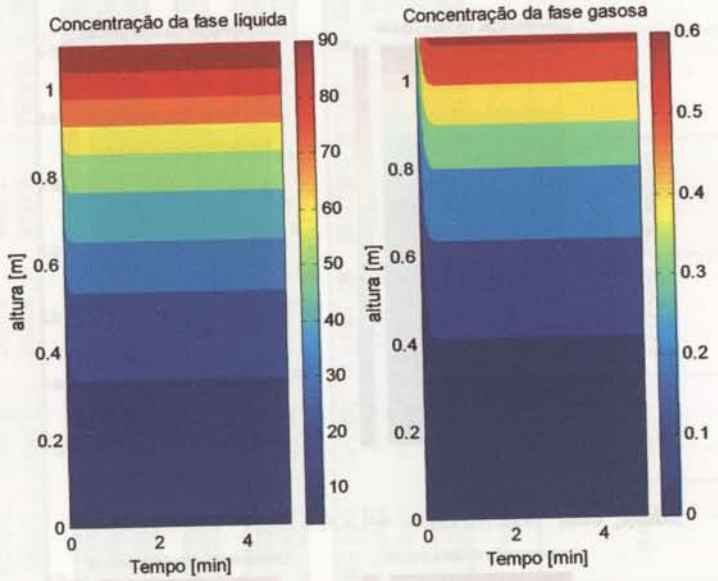


Figura 6.33 - Idem, com $NIz \times NIt = 4 \times 499$

Variação simultânea dos passos de discretização no tempo, Δt, e no espaço da altura da coluna, Δz:

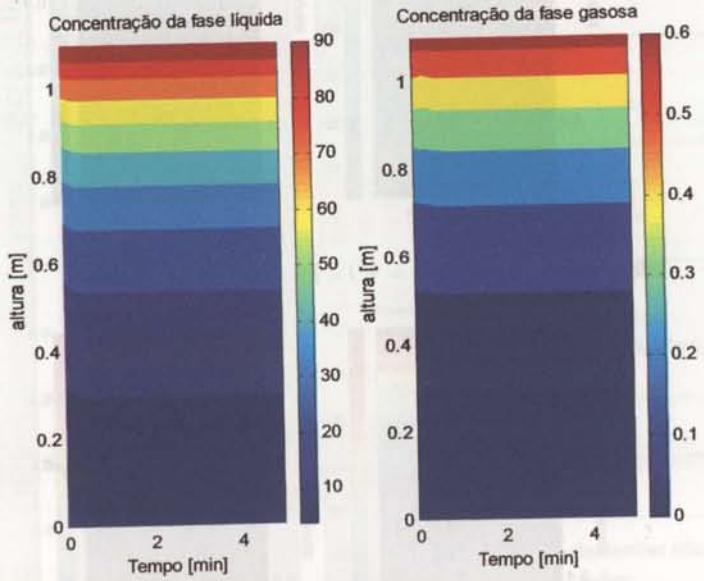


Figura 6.34 - Idem, com $NIz \times NIt = 39 \times 19$

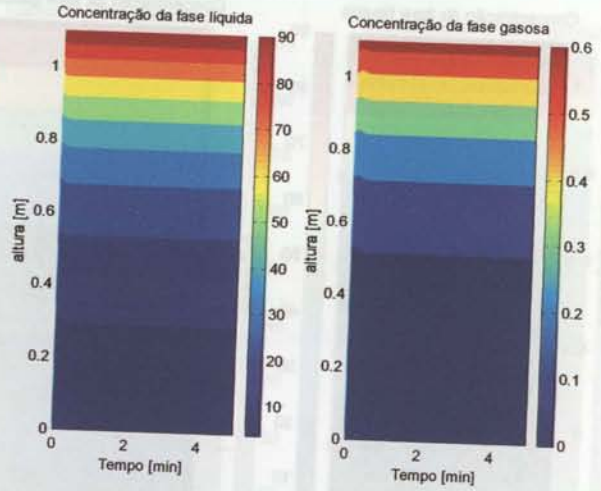


Figura 6.35 - Idem, com $NIz \times NIt = 44 \times 44$

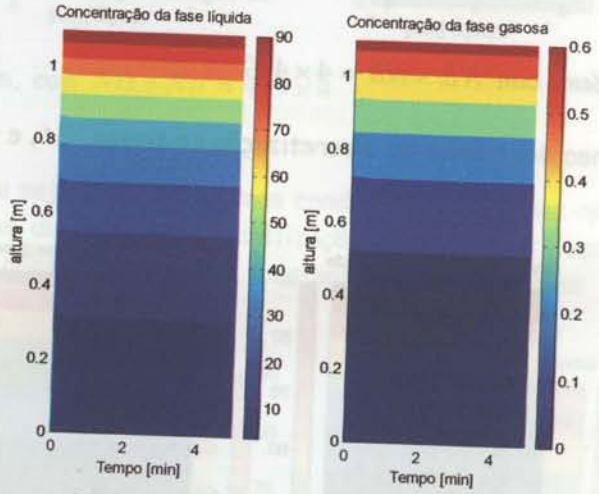


Figura 6.36 - Idem, com $NIz \times NIt = 99 \times 19$

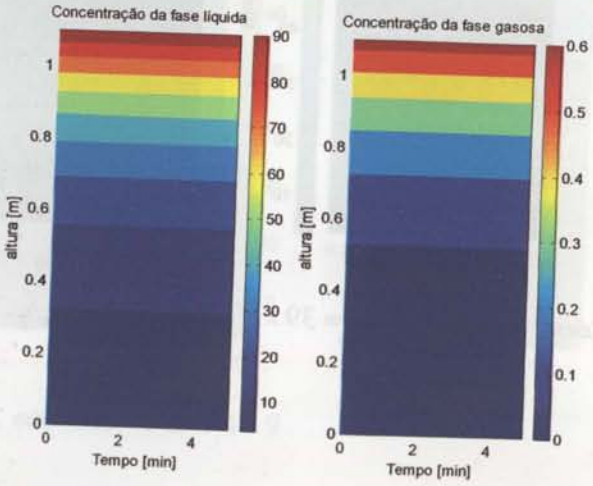


Figura 6.37 - Idem, com $NIz \times NIt = 599 \times 2$

Tabela 6.8 - Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_2) com o modelo dinâmico linear sem qualquer perturbação, em 5 minutos de operação

Discretização no espaço e no tempo						x_{out}			y_{out}			Características da matriz esparsa						
Número de pontos		dz	dt	Cociente $\frac{\Delta t}{\Delta z}$	Cociente $\frac{\Delta z}{\Delta t}$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	Dimensão (equações x incógnitas)	Nº total de componentes	Nº de elementos não nulos	Grau de esparsidade	$\rho(A)$	$\|A\|$	Nº de condição
z	t	$[m]$	$[\min]$			$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$							
5	5	0.2750	1.2500	0.4545	2.2000	3.7445	9.1279	9.3341	0.6593	0.6012	0.6210	32x32	1024	136	0.1328	-29.7418	300.3256	252.9875
10	5	0.1222	1.2500	1.0227	0.9778	3.7445	6.0752	6.1751	0.6593	0.6331	0.6426	72x 72	5184	321	0.0619	28.3427	311.5538	605.5094
100	5	0.0111	1.2500	11.2500	0.0889	3.7445	3.9473	3.9570	0.6593	0.6569	0.6578	792x 792	627264	3651	0.0058	27.1459	313.1824	6908.8
200	5	0.0055	1.2500	22.6136	0.0442	3.7445	3.8451	3.8499	0.6593	0.6581	0.6586	1592x1592	2534464	7351	0.0029	27.0605	313.0795	13910
500	**5**	**0.0022**	**1.2500**	**56.7045**	**0.0176**	**3.7445**	3.7845	**3.7865**	**0.6593**	0.6588	**0.6590**	3992x3992	15936064	18451	0.0012	NC	NC	NC
100	10	0.0111	0.5556	5	0.2000	3.7445	3.9360	3.9570	0.6593	0.6558	0.6578	1782x1782	3175524	8586	0.0027	12.0744	139.3590	6928.5
200	**10**	**0.0055**	**0.5556**	**10.0505**	**0.0995**	**3.7445**	3.8394	**3.8499**	**0.6593**	0.6576	**0.6586**	3582x3582	12830724	17286	0.0013	NC	NC	NC
100	20	0.0111	0.2632	2.3684	0.4222	3.7445	3.9160	3.9570	0.6593	0.6540	0.6578	3762x3762	14152644	18456	0.0013	NC	NC	NC
5	10	0.2750	0.5556	0.2020	4.9500	3.7445	8.8872	9.3341	0.6593	0.5790	0.6210	72x72	5184	321	0.0619	-13.3810	137.4339	260.9169
5	100	0.2750	0.0505	0.0184	54.4500	3.7445	6.4115	9.3341	0.6593	0.4025	0.6210	792x792	627264	3651	0.0058	- 1.6679	18.8882	395.2429
5	500	0.2750	0.0100	0.0036	274.4500	3.7445	4.4107	9.3341	0.6593	0.3072	0.6210	3992x3992	15936064	18451	0.0012	NC	NC	NC
10	10	0.1222	0.5556	0.4545	2.2000	3.7445	5.9587	6.1751	0.6593	0.6222	0.6426	162x162	26244	756	0.0288	12.7027	140.2824	614.4570
45	45	0.0250	0.1136	0.4545	2.2000	3.7445	4.0476	4.2257	0.6593	0.6398	0.6560	3872x3872	14992384	19096	0.0013	NC	NC	NC
40	20	0.0282	0.2632	0.9330	1.0718	3.7445	4.1850	4.2881	0.6593	0.6459	0.6556	1482x 1482	2196324	7236	0.0033	5.8023	66.5672	2739.4
50	30	0.0224	0.1724	0.7680	1.3020	3.7445	4.0592	4.1761	0.6593	0.6455	0.6563	2842x2842	8076964	13976	0.0017	3.7996	43.7308	3459.0
60	30	0.0186	0.1724	0.9248	1.0814	3.7445	4.0051	4.1023	0.6593	0.6478	0.6568	3422x3422	11710084	16846	0.0014	NC	NC	NC
600	**3**	**0.0018**	**2.5000**	**136.140**	**0.0073**	**3.7445**	3.7786	**3.7794**	**0.6593**	0.6590	**0.6590**	2396x 2396	5740816	10177	0.0018	54.0100	**625.9506**	**41862**

Considere-se agora a repetição das simulações anteriores alterando a duração da operação para 10 minutos.

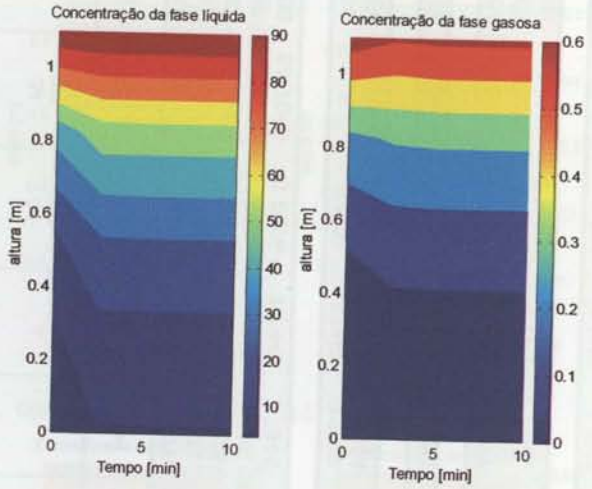


Figura 6.38 - **Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_2) ao fim de 10 minutos de operação - solução numérica do modelo linear sem perturbação, com discretização $NIz \times NIt = 4 \times 4$**

Para as mesmas condições operatórias os resultados obtidos com variação apenas do passo de discretização no espaço da altura da coluna, Δz, sendo a discretização no tempo Δt mantida constante, são os seguintes:

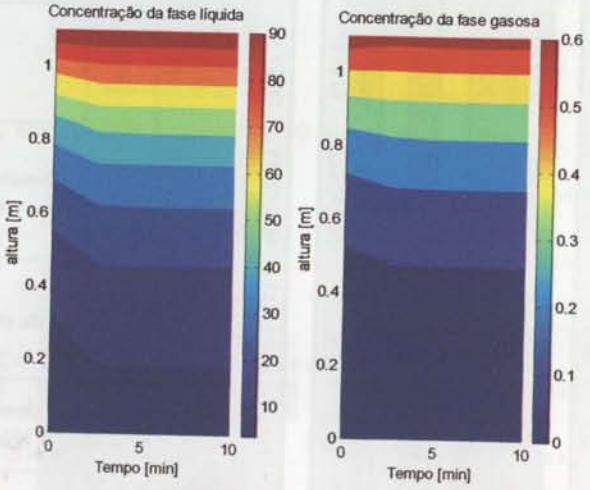


Figura 6.39 - **Idem, com $NIz \times NIt = 9 \times 4$**

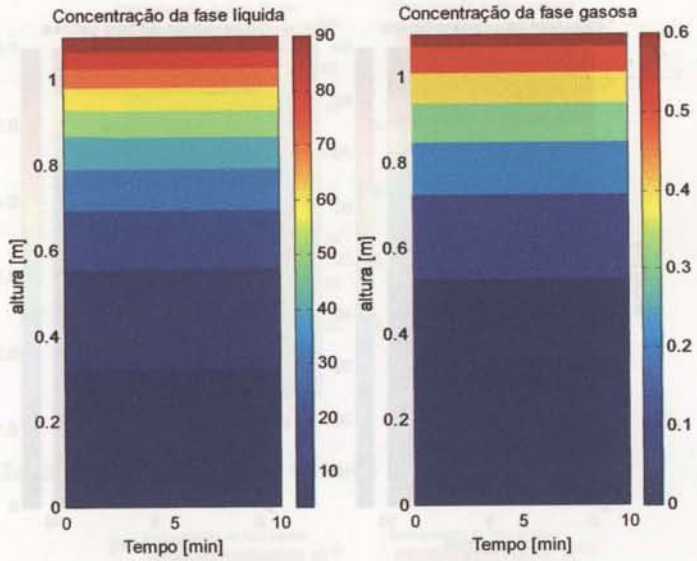


Figura 6.40 - Idem, com $NIz \times NIt = 499 \times 4$

Situação inversa, ou seja, para as mesmas condições operatórias os resultados obtidos com variação apenas do passo de discretização no tempo Δt, sendo a discretização espaço da altura da coluna, Δz mantida constante, são os seguintes:

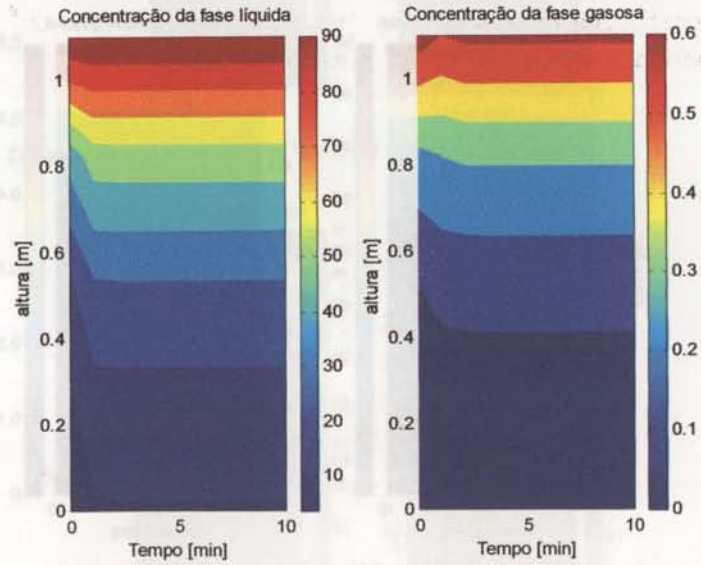


Figura 6.41 - Idem, com $NIz \times NIt = 4 \times 9$

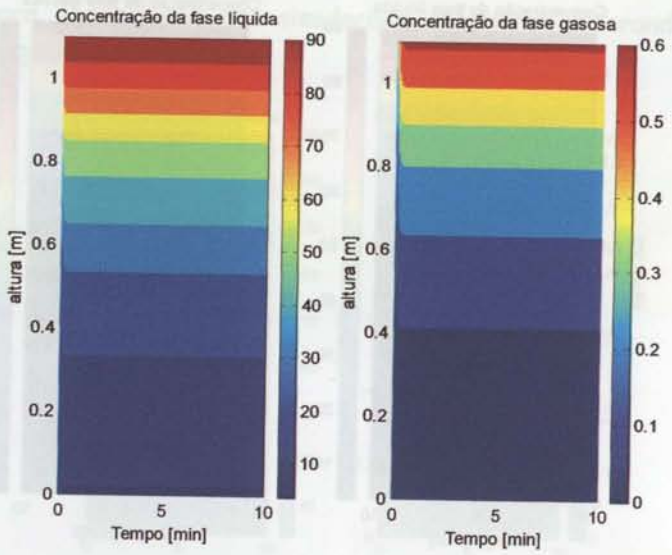


Figura 6.42 - Idem, com $NIz \times NIt = 4 \times 499$

Variação simultânea dos passos de discretização no tempo, Δt, e no espaço da altura da coluna, Δz:

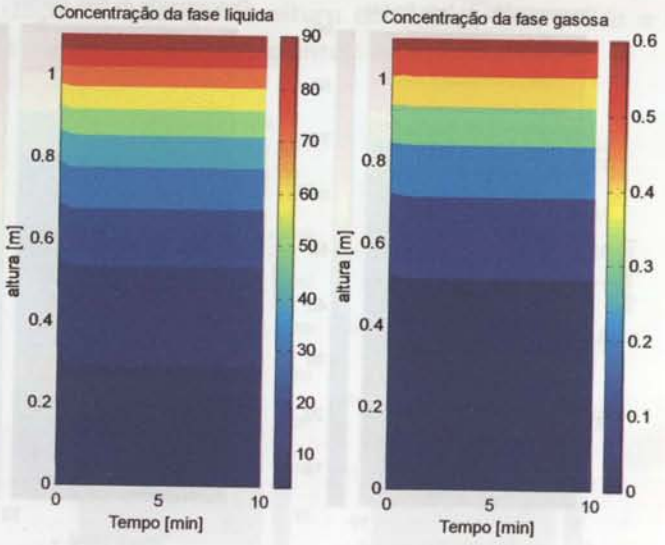


Figura 6.43 - Idem, com $NIz \times NIt = 39 \times 19$

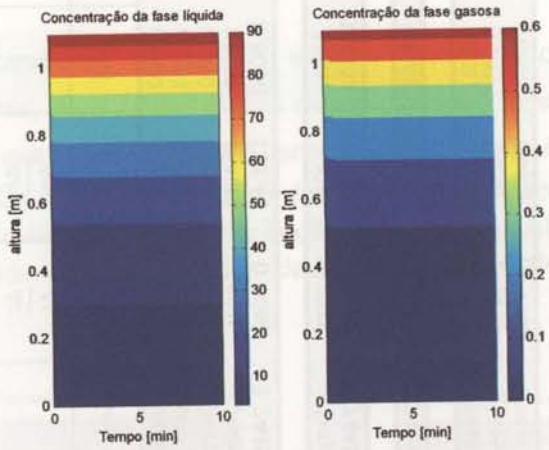


Figura 6.44 - Idem, com $NIz \times NIt = 44 \times 44$

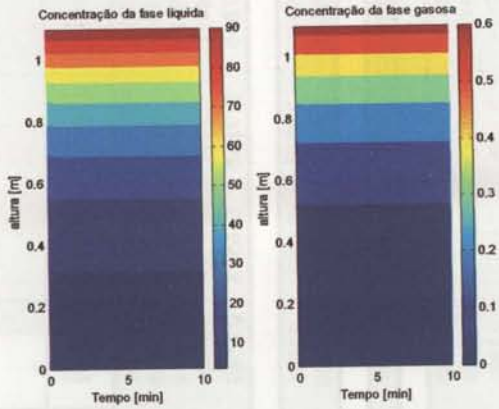


Figura 6.45 - Idem, com $NIz \times NIt = 99 \times 19$

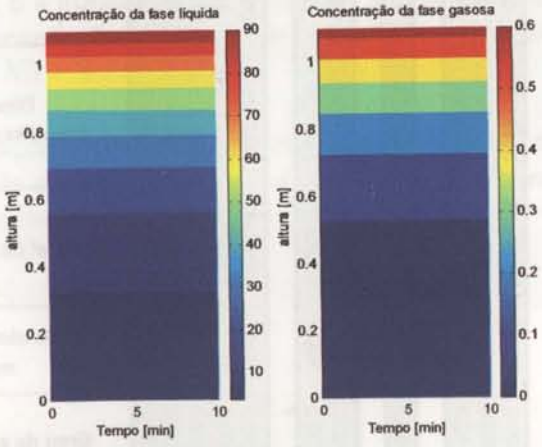


Figura 6.46 - Idem, com $NIz \times NIt = 599 \times 2$

Tabela 6.9 - Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_2) com o modelo dinâmico linear sem qualquer perturbação, em 10 minutos de operação

Discretização Espaço/tempo					x_{out}			y_{out}			Características da matriz esparsa						
Número de pontos	dz	dt	Cociente $\frac{\Delta t}{\Delta z}$	Cociente $\frac{\Delta z}{\Delta t}$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	Dimensão (equações x incógnitas)	Nº total de componentes	Nº de elementos não nulos	Grau de esparsidade	$\rho(\underline{\underline{A}})$	$\|\underline{\underline{A}}\|$	Nº de condição
t	$[m]$	[min]			$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$							
5	0.2750	2.5000	0.9091	1.1000	3.7445	9.2294	9.3341	0.6593	0.6109	0.6210	32x32	1024	136	0.1328	-58.9535	594.4190	250.8684
5	0.1222	2.5000	2.0455	0.4889	3.7445	6.1244	6.1751	0.6593	0.6378	0.6426	72x 72	5184	321	0.0619	56.5449	620.2459	603.9331
5	0.0111	2.5000	22.5000	0.0444	3.7445	3.9520	3.9570	0.6593	0.6574	0.6578	792x 792	627264	3651	0.0058	54.2786	626.1018	6919.5
5	0.0055	2.5000	45.2273	0.0221	3.7445	3.8474	3.8499	0.6593	0.6583	0.6586	1592x1592	2534464	7351	0.0029	54.1141	626.0282	13935
5	**0.0022**	**2.5000**	**113.41**	**0.0088**	**3.7445**	3.7855	**3.7865**	**0.6593**	0.6589	**0.6590**	3992x3992	15936064	18451	0.0012	NC	NC	NC
10	0.0111	1.1111	10	0.1000	3.7445	3.9461	3.9570	0.6593	0.6568	0.6578	1782x1782	3175524	8586	0.0027	24.1337	278.4343	6929.4
10	**0.0055**	**1.1111**	**20.1010**	**0.0497**	**3.7445**	3.8445	**3.8499**	**0.6593**	0.6580	**0.6586**	3582x3582	12830724	17286	0.0013	NC	NC	NC
20	0.0111	0.5263	4.7368	0.2111	3.7445	3.9349	3.9570	0.6593	0.6557	0.6578	3762x3762	14152644	18456	0.0013	NC	NC	NC
10	0.2750	1.1111	0.4040	2.4750	3.7445	9.1030	9.3341	0.6593	0.5989	0.6210	72x72	5184	321	0.0619	-26.4354	268.1329	254.8293
100	0.2750	0.1010	0.0367	27.2250	3.7445	7.4452	9.3341	0.6593	0.4659	0.6210	792x792	627264	3651	0.0058	-2.8525	30.7186	321.4657
500	0.2750	0.0200	0.0073	137.2250	3.7445	5.0674	9.3341	0.6593	0.3360	0.6210	3992x3992	15936064	18451	0.0012	NC	NC	NC
10	0.1222	1.1111	0.9091	1.1000	3.7445	6.0631	6.1751	0.6593	0.6319	0.6426	162x162	26244	756	0.0288	25.2353	277.4782	608.4128
45	0.0250	0.2273	0.9091	1.1000	3.7445	4.1220	4.2257	0.6593	0.6463	0.6560	3872x3872	14992384	19096	0.0013	NC	NC	NC
20	0.0282	0.5263	1.8660	0.5359	3.7445	4.2327	4.2881	0.6593	0.6503	0.6556	1482x 1482	2196324	7236	0.0033	11.5623	132.4011	2726.0
30	0.0224	0.3448	1.5361	0.6510	3.7445	4.1111	4.1761	0.6593	0.6502	0.6563	2842x2842	8076964	13976	0.0017	7.5640	86.8757	3437.3
30	0.0186	0.3448	1.8495	0.5407	3.7445	4.0482	4.1023	0.6593	0.6518	0.6568	3422x3422	11710084	16846	0.0014	NC	NC	NC
3	**0.0018**	**5**	**272.273**	**0.0037**	**3.7445**	3.7790	**3.7794**	**0.6593**	0.6590	**0.6590**	2396x 2396	5740816	10177	0.0018	108.02	1251.9	41968

Sejam, agora, as condições de (ST_3), onde o valor do coeficiente global de transferência de massa, $K_L a$, determinado numericamente, toma o valor constante de $0.1767\left[\text{minutos}^{-1}\right]$ o que proporciona uma percentagem de remoção de poluente da água na ordem dos 96%. Os resultados obtidos dos valores das concentrações ao longo da coluna, considerando o sistema com perturbação em degrau no valor da concentração da fase líquida, à entrada da coluna ao fim de 5 e 10 minutos de operação, são agora apresentados:

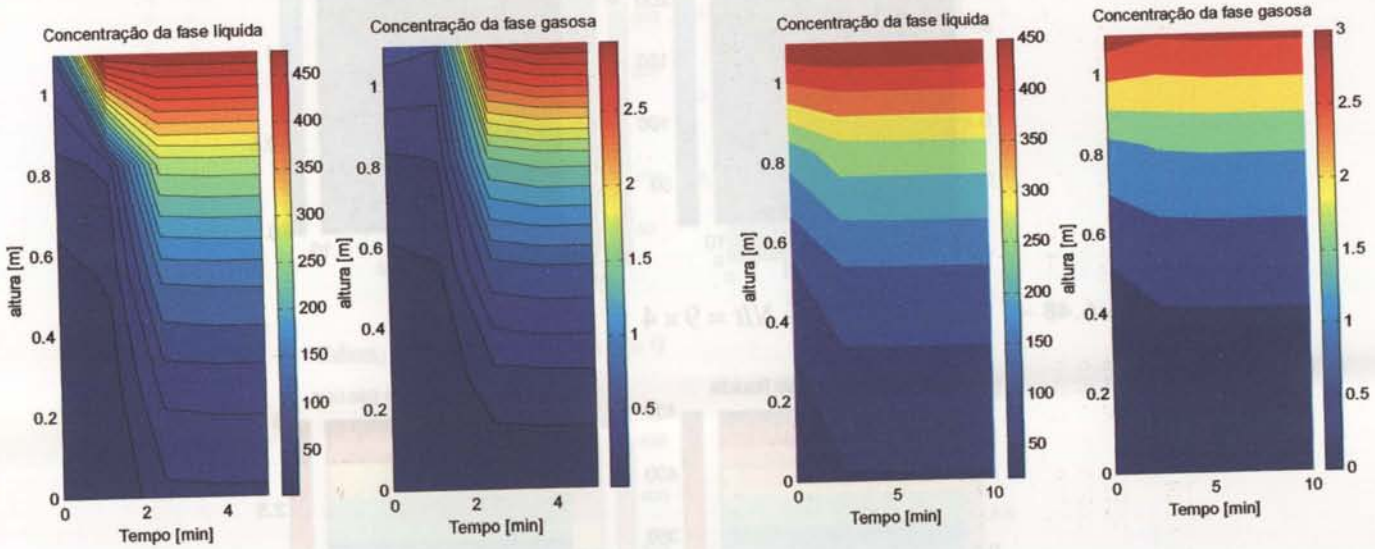


Figura 6.47 - Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_3) ao fim de 5 e 10 minutos de operação - solução numérica do modelo linear com uma perturbação em degrau de 400 miligramas por litro, numa discretização $NIz \times NIt = 4 \times 4$

Para as mesmas condições operatórias os resultados obtidos com variação apenas do passo de discretização no espaço da altura da coluna, Δz, sendo a discretização no tempo Δt mantida constante, são os seguintes:

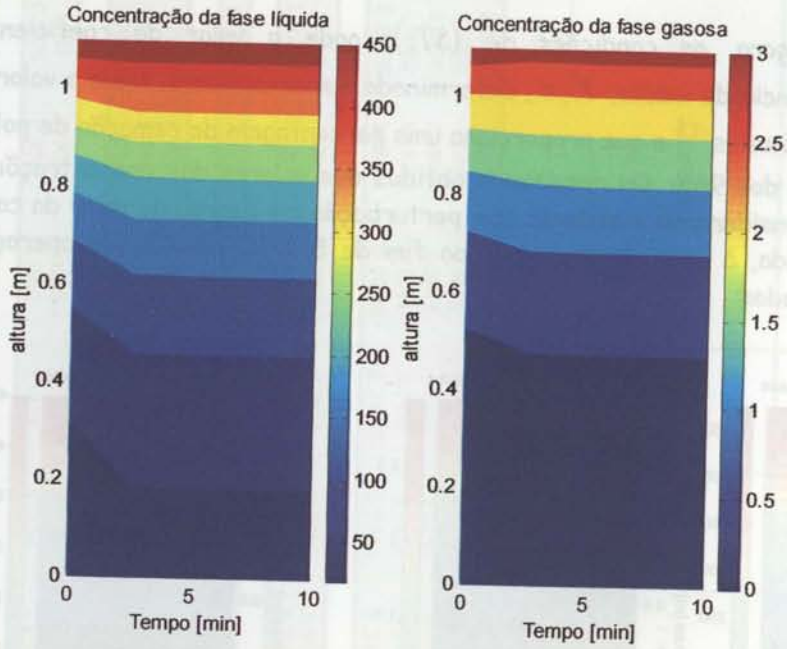


Figura 6.48 - Idem, com $NIz \times NIt = 9 \times 4$

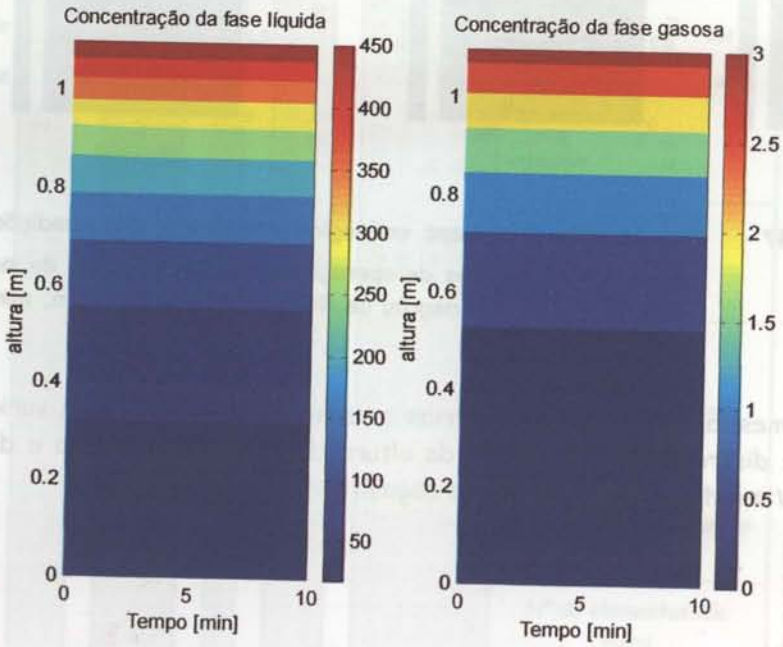


Figura 6.49 - Idem, com $NIz \times NIt = 499 \times 4$

Situação inversa, ou seja, para as mesmas condições operatórias os resultados obtidos com variação apenas do passo de discretização no tempo Δt, sendo a discretização espaço da altura da coluna, Δz mantida constante, são os seguintes:

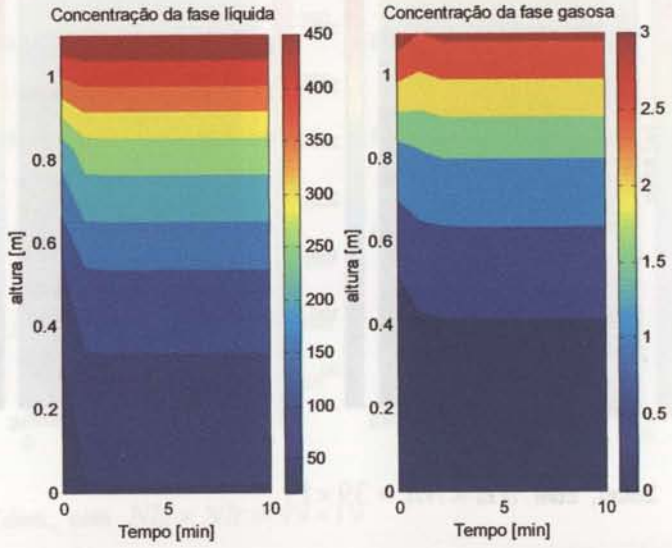


Figura 6.50 - Idem, com $NIz \times NIt = 4 \times 9$

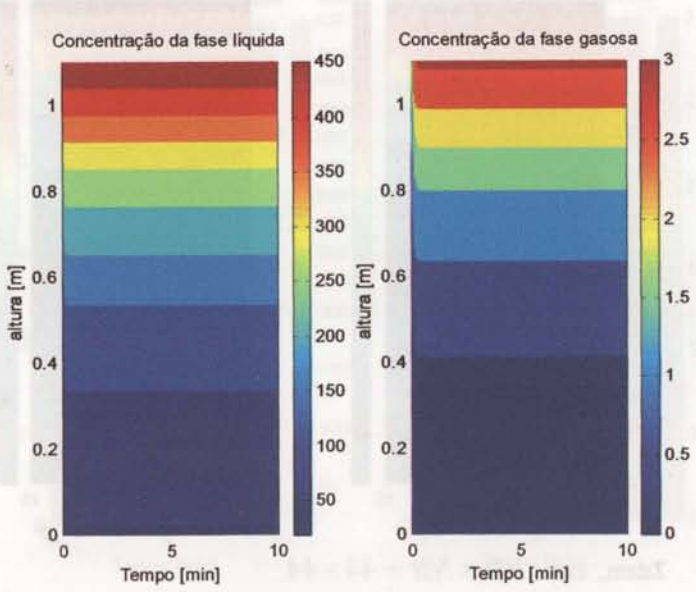


Figura 6.51 - Idem, com $NIz \times NIt = 4 \times 499$

Variação simultânea dos passos de discretização no tempo, Δt, e no espaço da altura da coluna, Δz:

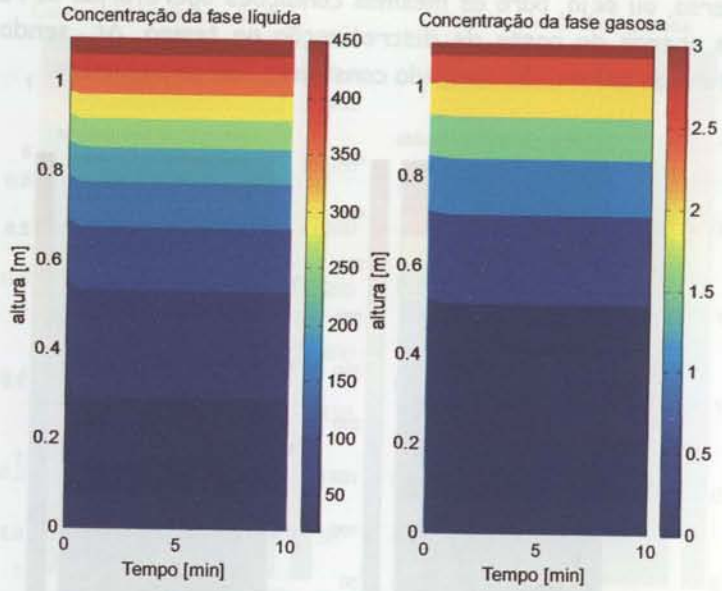


Figura 6.52 - Idem, com $NIz \times NIt = 39 \times 19$

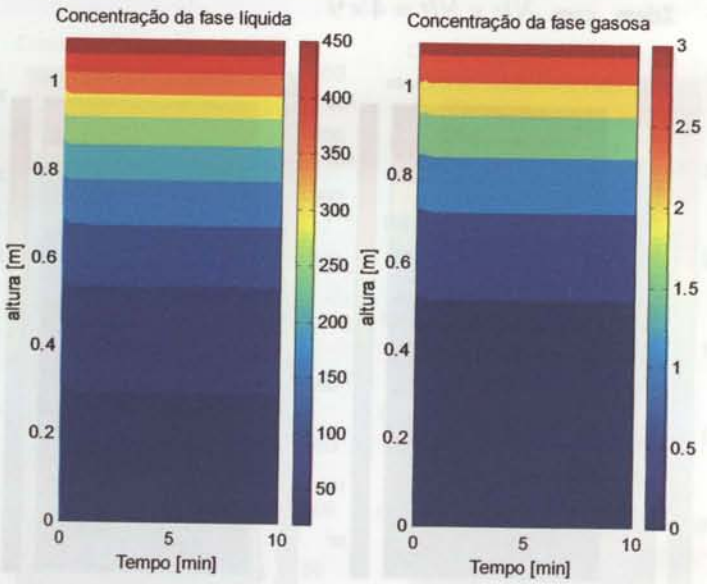


Figura 6.53 - Idem, com $NIz \times NIt = 44 \times 44$

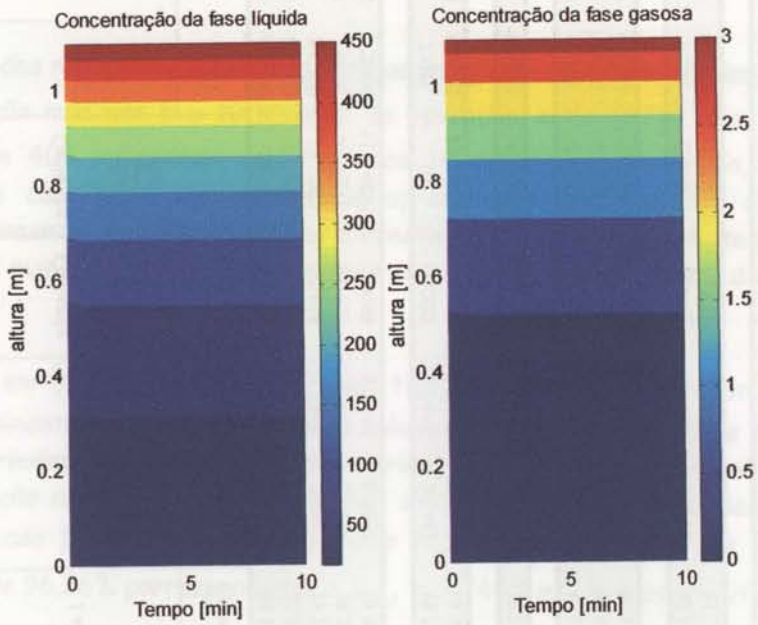


Figura 6.54 - Idem, com $NIz \times NIt = 99 \times 19$

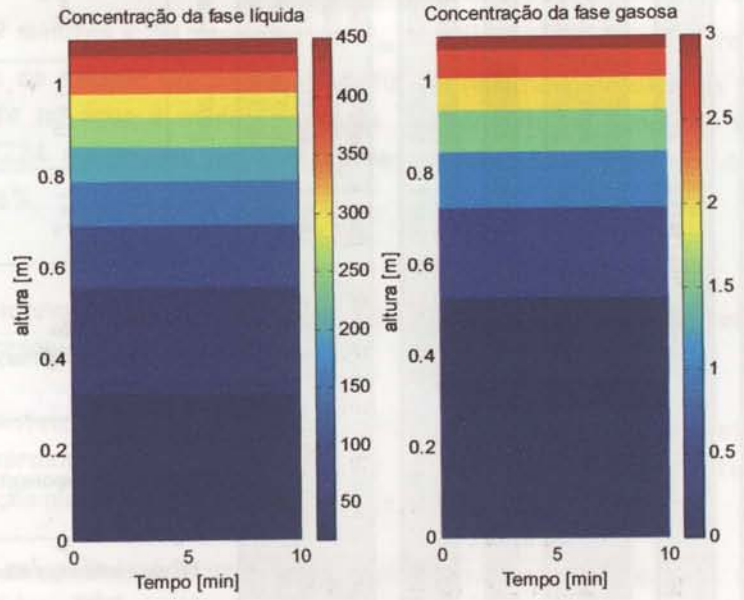


Figura 6.55 - Idem, com $NIz \times NIt = 599 \times 2$

Tabela 6.10 - Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_3) com o modelo dinâmico linear com uma perturbação em degrau, em 10 minutos de operação

Discretização Espaço/tempo						x_{out}			y_{out}			Características da matriz esparsa						
Número de pontos		dz	dt	Cociente $\frac{\Delta t}{\Delta z}$	Cociente $\frac{\Delta z}{\Delta t}$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	Dimensão (equações x incógnitas)	Nº total de componentes	Nº de elementos não nulos	Grau de esparsidade	$\|A\|$	$\rho(A)$	Nº de condição
z	t	$[m]$	[min]			$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$							
5	5	0.2750	2.5000	0.9091	1.1000	3.7445	9.2294	46.6704	0.6593	0.6109	3.1049	32x32	1024	136	0.1328	-58.9535	594.4190	250.8684
10	5	0.1222	2.5000	2.0455	0.4889	3.7445	6.1244	30.8754	0.6593	0.6378	3.2131	72x 72	5184	321	0.0619	56.5449	620.2459	603.9331
100	5	0.0111	2.5000	22.5000	0.0444	3.7445	3.9520	19.7846	0.6593	0.6574	3.2891	792x 792	627264	3651	0.0058	54.2786	626.1018	6919.5
200	5	0.0055	2.5000	45.2273	0.0221	3.7445	3.8474	19.2495	0.6593	0.6583	3.2928	1592x1592	2534464	7351	0.0029	54.1141	626.0282	13935
500	**5**	**0.0022**	**2.5000**	**113.4091**	**0.0088**	**3.7445**	**3.7855**	**18.9323**	**0.6593**	**0.6589**	**3.2950**	3992x3992	15936064	18451	0.0012	NC	NC	NC
100	10	0.0111	1.1111	10	0.1000	3.7445	3.9461	19.7849	0.6593	0.6568	3.2891	1782x1782	3175524	8586	0.0027	24.1337	278.4343	6929.4
200	**10**	**0.0055**	**1.1111**	**20.1010**	**0.0497**	**3.7445**	**3.8445**	**19.2495**	**0.6593**	**0.6580**	**3.2928**	3582x3582	12830724	17286	0.0013	NC	NC	NC
100	20	0.0111	0.5263	4.7368	0.2111	3.7445	3.9349	19.7849	0.6593	0.6557	3.2891	3762x3762	14152644	18456	0.0013	NC	NC	NC
5	10	0.2750	1.1111	0.4040	2.4750	3.7445	9.1030	46.6706	0.6593	0.5989	3.1050	72x72	5184	321	0.0619	-26.4354	268.1329	254.8293
5	100	0.2750	0.1010	0.0367	27.2250	3.7445	7.4452	46.6706	0.6593	0.4659	3.1050	792x792	627264	3651	0.0058	-2.8525	30.7186	321.4657
5	500	0.2750	0.0200	0.0073	137.2250	3.7445	5.0674	46.6706	0.6593	0.3360	3.1050	3992x3992	15936064	18451	0.0012	NC	NC	NC
10	10	0.1222	1.1111	0.9091	1.1000	3.7445	6.0631	30.8754	0.6593	0.6319	3.2132	162x162	26244	756	0.0288	25.2353	277.4782	608.4128
45	45	0.0250	0.2273	0.9091	1.1000	3.7445	4.1220	21.1284	0.6593	0.6463	3.2799	3872x3872	14992384	19096	0.0013	NC	NC	NC
40	20	0.0282	0.5263	1.8660	0.5359	3.7445	4.2327	21.4407	0.6593	0.6503	3.2778	1482x 1482	2196324	7236	0.0033	11.5623	132.4011	2726.0
50	30	0.0224	0.3448	1.5361	0.6510	3.7445	4.1111	20.8804	0.6593	0.6502	3.2816	2842x2842	8076964	13976	0.0017	7.5640	86.8757	3437.3
60	30	0.0186	0.3448	1.8495	0.5407	3.7445	4.0482	20.5115	0.6593	0.6518	3.2842	3422x3422	11710084	16846	0.0014	NC	NC	NC
600	**3**	**0.0018**	**5**	**272.2727**	**0.0037**	**3.7455**	**3.7790**	**18.8972**	**0.6593**	**0.6590**	**3.2952**	2396x 2396	5740816	10177	0.0018	108.02	1251.9	41968

A análise dos resultados numéricos obtidos simulação em regime dinâmico de (ST_2), com perturbação nula nos 5 e 10 minutos de operação, e de (ST_3), com perturbação em degrau de 400 miligramas por litro nos 10 minutos de operação, pode agora ser efectuada com base nos resultados apresentados nas tabelas 6.8, 6.9 e 6.10, respectivamente. A análise numérica a efectuar é efectuada com base nos pressupostos de análise numérica de sistemas lineares esparsos, apresentada com detalhe no capítulo 5.

Dado que em (ST_2) não existe qualquer tipo de perturbação no valor da concentração de contaminante na água à entrada da coluna ao longo do tempo é de esperar que, uma vez que todas as condições operatórias são mantidas constantes, o valor da concentração de contaminante na água à saída da coluna seja invariante no tempo, ou seja, no caso particular de (ST_2) como $x_{in} = 100$ miligramas por litro é esperada remoção de 96.26% correspondente a $x_{out} = 3.7445$ miligramas por litro.

Em (ST_3) o valor da concentração de contaminante na água à entrada da coluna é de $x_{in} = 100$ miligramas por litro, o qual sofre um incremento passando a ser, durante os restantes 9 minutos e 59 segundos de $x_{in} = 500$ miligramas por litro (valor limite da solubilidade do tolueno em água). A partir desta altura, o valor da concentração de contaminante na água à saída da coluna é invariante no tempo e toma o valor de $x_{out} = 18.7224$ miligramas por litro, correspondente à percentagem de remoção desta coluna 96.26%.

Assim, considerando a tabela 6.8, pode verificar-se que nos 5 minutos de operação, o método de resolução é:

- Consistente em z e em t, pois à medida em os passos de discretização Δz e Δt se aproximam de zero, o erro de truncatura local é um infinitésimo, logo a solução numérica em $t = t_i$ é cada vez mais próxima de $t = t_0$[7].
- As soluções numéricas mais estáveis correspondem, na matriz esparsa considerada, aos maiores valores encontrados de raio espectral, $\rho(\underline{\underline{A}})$, e norma, $\|\underline{\underline{A}}\|$, e aos menores valores encontrados de número de condição.

[7] Este facto pode ser constatado no primeiro e quarto grupo de simulações apresentadas na tabela 6.12.

- À luz do teorema de LAX, sendo o método numérico consistente e estável, então é também convergente.

Considerando agora a tabela 6.9 pode verificar-se que, nos 10 minutos de operação, as mesmas conclusões se podem tirar sobre o método de resolução na medida em que, para as mesmas condições de simulação, os resultados finais obtidos são idênticos embora se verifique que a matriz esparsa obtida possua, tal como seria de esperar, um raio espectral, $\rho(\underline{\underline{A}})$, e uma norma de valor aproximadamente duplo ao valor obtido na simulação com 5 minutos, mantendo, no entanto, o mesmo grau de esparsidade e números de condição semelhantes.

Por fim, considerando a tabela 6.10, pode verificar-se que nos 10 minutos de operação, o método de resolução é consistente e estável e, por conseguinte, convergente. Para estas condições de simulação, os resultados finais obtidos atingem o estado estacionário muito rapidamente tal como se pode verificar nas matrizes obtidas com baixo grau de esparsidade e elevados valores de raio espectral, norma e números de condição.

6.4.2 - A solução numérica do sistema diferencial não linear

A solução numérica do sistema diferencial não linear, que traduz o regime transiente, é obtida a partir do método de diferenças finitas com esquema explícito implementado em MatLab de acordo com os pressupostos admitidos, anteriormente, no modelo linear. Assim, seja o seguinte sistema de equações não lineares de 1ªordem:

$$\begin{cases} \varepsilon.G\ \dfrac{\partial x}{\partial t}+\varepsilon.F\ \dfrac{\partial y}{\partial t}+\varepsilon.y\dfrac{\partial F}{\partial t}+\varepsilon.x\ \dfrac{\partial G}{\partial t}-u_L\dfrac{\partial x}{\partial z}+u_G\dfrac{\partial y}{\partial z}=0 \\ \varepsilon.G\dfrac{\partial x}{\partial t}+\varepsilon.x\dfrac{\partial G}{\partial t}-u_L\dfrac{\partial x}{\partial z}=-K_L a.x+\dfrac{K_L a}{H'_{\text{cov}}}y \end{cases} \qquad \text{(6-20)}$$

Tal como no modelo linear, o sistema de EDOs que define o estado estacionário constitui o conjunto das condições iniciais necessárias para arranque do processo, é representado por:

$$\begin{cases} x(z,t_i)=x(z,0) \\ y(z,t_i)=y(z,0) \end{cases} \quad ,t_i=0\ ,z_i=0,\quad 0=z_i<z<z_f=Z \qquad \text{(6-21)}$$

Por outro lado, as condições de fronteira, que definem o estado dinâmico, ao longo do tempo $0<t\leq T$, localizadas nos extremos opostos da coluna, são representadas por:

$$\begin{cases} x(Z,t) = x_{in} \\ y(0,t) = y_{in} \end{cases}, z_i = 0 < z < z_f = Z,\ t_i = 0 < t < t_f = T \qquad (6\text{-}22)$$

e

$$\begin{cases} u_L(Z,t) = u_{L,in} \\ u_G(0,t) = u_{G,in} \end{cases}, z_i = 0 < z < z_f = Z,\ t_i = 0 < t < t_f = T \qquad (6\text{-}23)$$

Análise do método numérico utilizado

A resolução numérica deste sistema de EDPs não lineares exibe, tal como exposto no capítulo 5, a abordagem idêntica à considerada na resolução do problema linear pelo que a sua implementação em MatLab induz a manipulação de uma matriz de características esparsas com um padrão semelhante ao anteriormente apresentado. Neste contexto, também neste caso não será possível a análise do erro entre as soluções numérica e analítica, sendo a validação deste modelo numérico incidente sobre a análise de consistência, estabilidade e convergência do método numérico utilizado com base em diversas simulações da dinâmica do sistema, com e sem perturbação, e acompanhada por uma análise fenomenológica que permite relativizar ou valorizar, entre outros aspectos, critérios de discretização da malha de cálculo, critérios de aproximação de valores dos resultados obtidos nas concentrações de tolueno referenciada à unidade de medida miligramas por litro.

Assim, considerem-se as condições operatórias constantes as definidas por uma coluna de 0.137 metros de diâmetro interno e 1.10 metros de altura de enchimento constituído por anéis Raflux de plástico com 15 milímetros de calibre a operar sob uma temperatura de 23°C e com designação (ST_5). Na ausência de qualquer perturbação e considerando $x_{in} = 100\ ppm$ e $y_{in} = 0\ ppm$, espera-se que este sistema produza uma resposta de $x_{out} \approx 5\ ppm$ e $y_{out} \approx 0.7\ ppm$.

Considere-se, agora, a resposta do sistema face a uma perturbação em degrau de 20% na velocidade da fase líquida face a distintas malhas de discretização, com variação apenas do passo de discretização no espaço da altura da coluna, Δz, sendo a discretização no tempo Δt mantida constante. As superfícies de concentração, para as fases líquida e gasosa, em miligramas por litro, são:

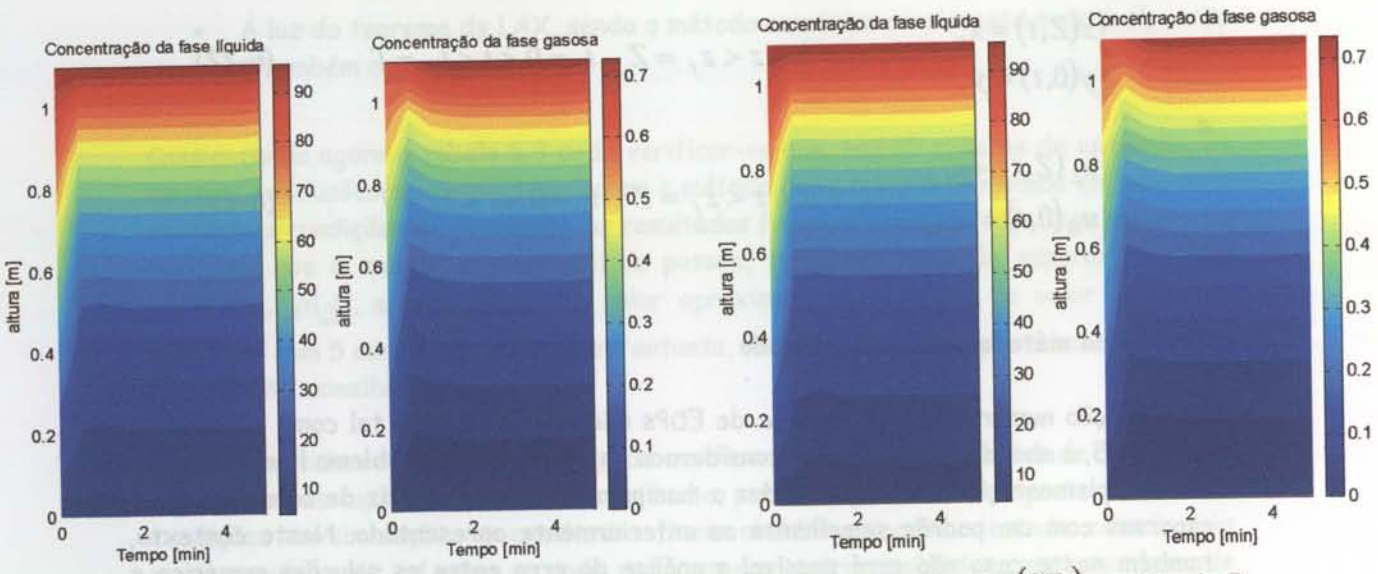


Figura 6.56 - Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_5), ao fim de 5 minutos de operação - solução numérica do modelo não linear com uma perturbação em degrau (20%) na velocidade da fase líquida, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 10$ e $NPz \times NPt = 15 \times 10$

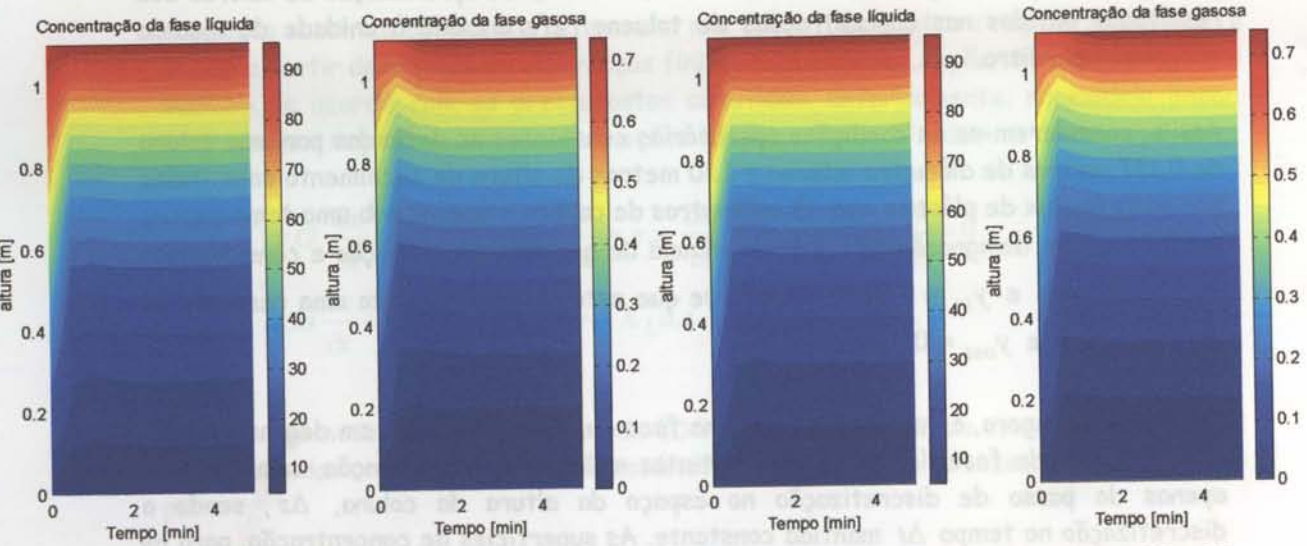


Figura 6.57 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 20 \times 10$ e $NPz \times NPt = 30 \times 10$

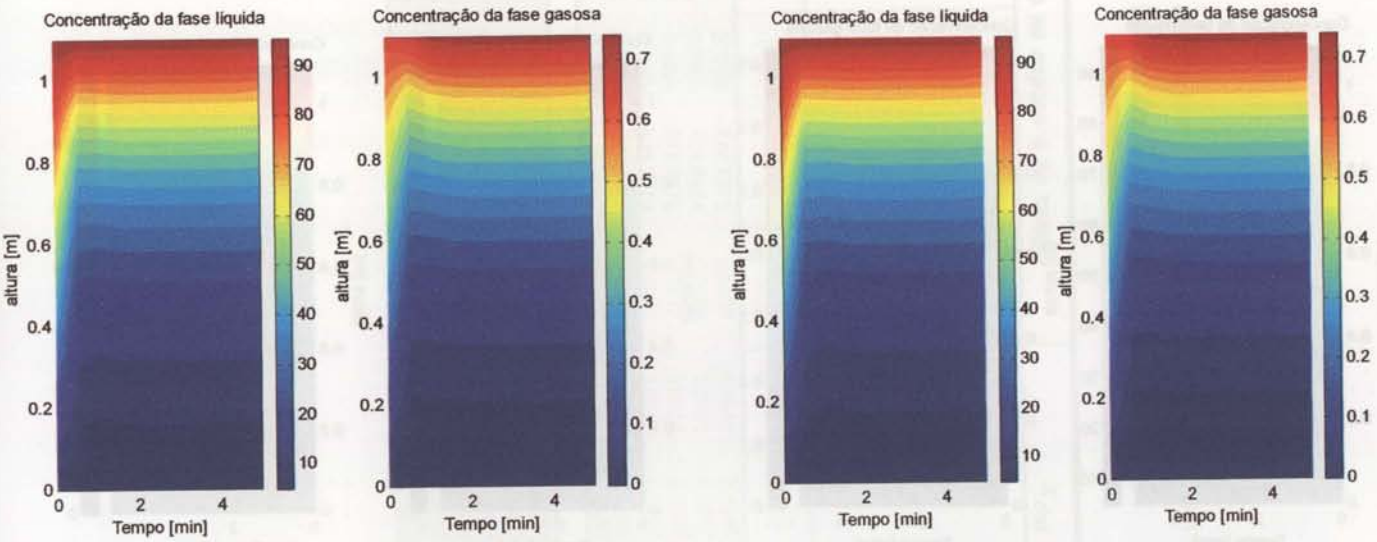


Figura 6.58 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 50 \times 10$ **e** $NPz \times NPt = 100 \times 10$

Para as mesmas condições operatórias os resultados obtidos com variação apenas do passo de discretização no tempo Δt sendo a discretização no espaço da altura da coluna, Δz, mantida constante, são os seguintes:

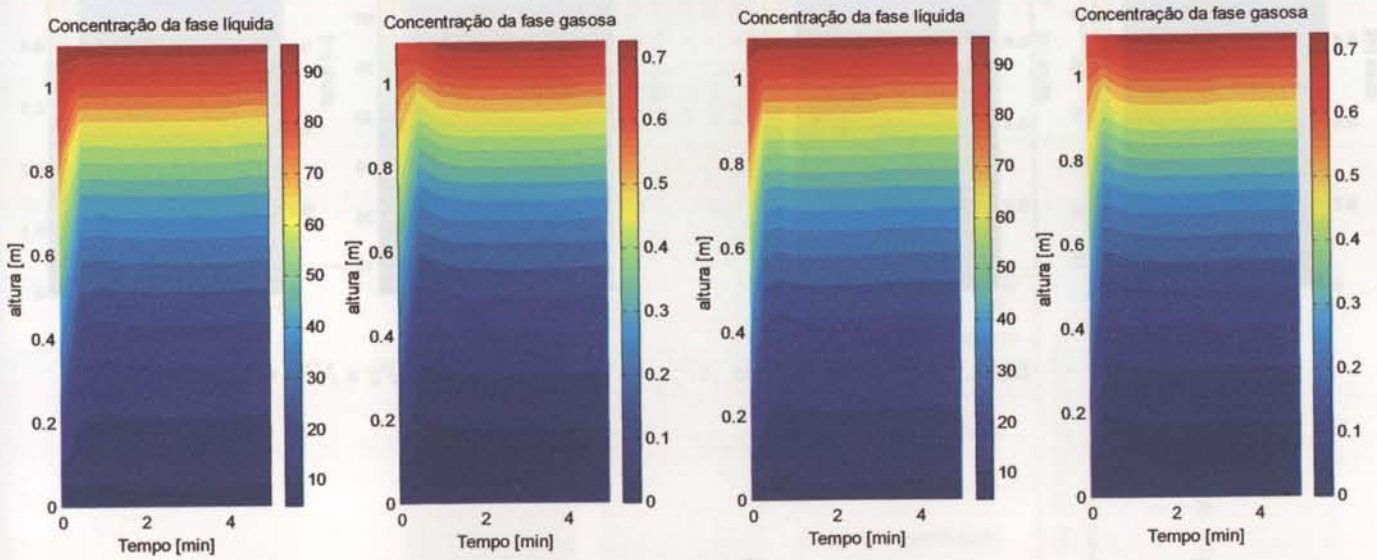


Figura 6.59 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 11$ **e** $NPz \times NPt = 10 \times 15$

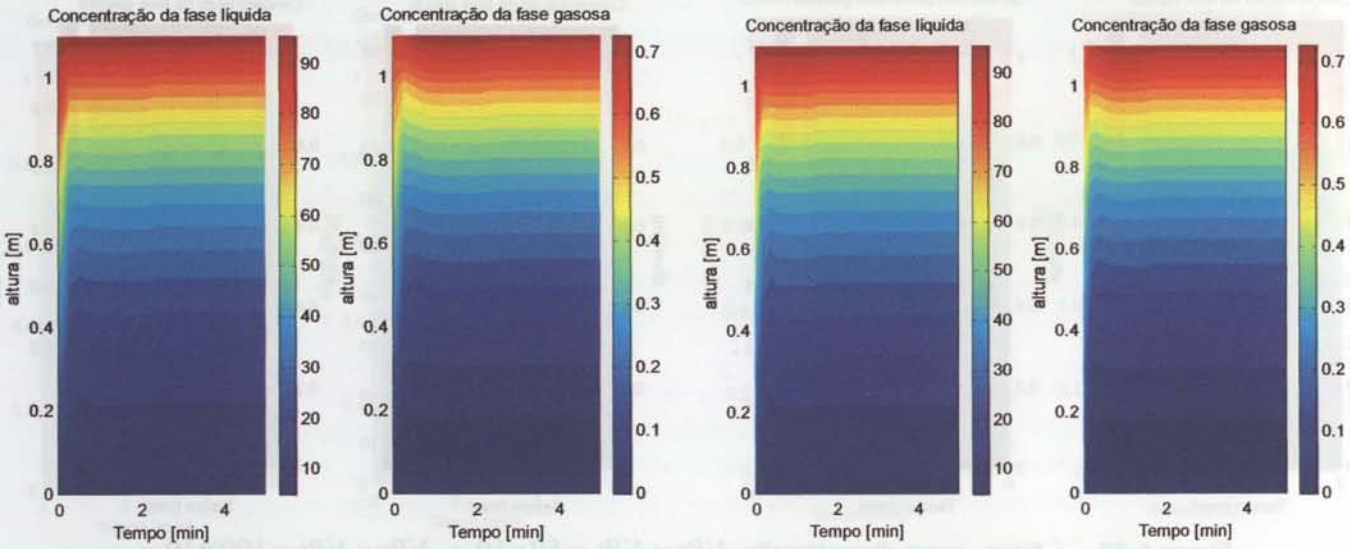


Figura 6.60 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 20$ **e** $NPz \times NPt = 10 \times 30$

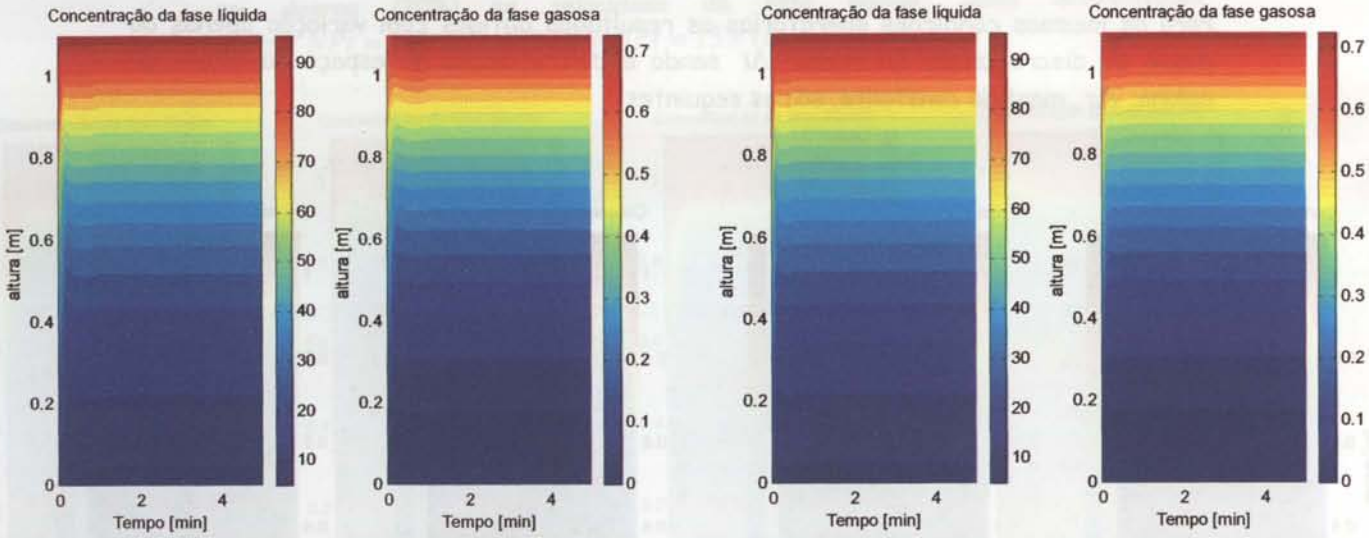


Figura 6.61 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 50$ **e** $NPz \times NPt = 10 \times 100$

Tabela 6.11 - Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_5) com o modelo dinâmico não linear com uma perturbação em degrau na velocidade da fase líquida, em 5 minutos de operação

Discretização no espaço e no tempo						x_{out}			y_{out}			Características da matriz esparsa						
Número de pontos		dz	dt	Cociente $\frac{\Delta t}{\Delta z}$	Cociente $\frac{\Delta z}{\Delta t}$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	Dimensão (equações x incógnitas)	Nº total de componentes	Nº de elementos não nulos	Grau de esparsidade	$\rho(\underline{\underline{A}})$	$\|\underline{\underline{A}}\|$	Nº de condição
z	t	$[m]$	[min]			$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$							
10	10	0.1222	0.5556	272.7273	0.0037	5.0368	8.4317	8.5089	0.6506	0.6946	0.7536	162 X 162	26244	772	0.0294	-0.9511	9.5141	624.5151
15	10	0.0786	0.5556	424.2424	0.0024	5.0368	7.5576	7.5207	0.6506	0.6985	0.7615	252 X 252	63504	1207	0.0190	0.9282	9.5136	986.4215
20	10	0.0579	0.5556	575.7576	0.0017	5.0368	7.1493	7.0528	0.6506	0.6997	0.7653	342 X 342	116964	1642	0.0140	0.9220	9.5030	1347.600
30	10	0.0379	0.5556	878.7879	0.0011	5.0368	6.7597	6.6020	0.6506	0.7004	0.7689	522 X 522	272484	2512	0.0092	0.9130	9.4858	2069.200
50	10	0.0224	0.5556	1484.800	6.7347e-4	5.0368	6.4613	6.2535	0.6506	0.7005	0.7717	882 X 882	777924	4252	0.0055	0.9058	9.4677	3511.600
100	10	0.0111	0.5556	3000	3.3333e-4	5.0368	6.2450	5.9991	0.6506	0.7004	0.7737	1782 X 1782	3175524	8602	0.0027	0.9003	9.4517	7116.400
10	11	0.1222	0.5000	245.4545	0.0041	5.0368	8.4877	8.4930	0.6506	0.6965	0.7525	180 X 180	32400	859	0.0265	0.8684	8.5845	623.6615
10	15	0.1222	0.3571	175.3247	0.0057	5.0368	8.7005	8.4910	0.6506	0.7034	0.7523	252 X 252	63504	1207	0.0190	0.6164	6.1938	620.6616
10	20	0.1222	0.2632	129.1866	0.0077	5.0368	8.9433	8.4910	0.6506	0.7108	0.7523	342 X 342	116964	1642	0.0140	0.4577	4.6207	617.9097
10	30	0.1222	0.1724	84.6395	0.0118	5.0368	9.3602	8.4910	0.6506	0.7218	0.7523	522 X 522	272484	2512	0.0092	0.3119	3.1016	616.9690
10	50	0.1222	0.1020	50.0928	0.0200	5.0368	9.9716	8.4910	0.6506	0.7337	0.7523	882 X 882	777924	4252	0.0055	0.2027	1.9233	636.9910
10	100	0.1222	0.0505	24.7934	0.0403	5.0368	10.6770	8.4910	0.6506	0.7349	0.7523	1782 X 1782	3175524	8602	0.0027	0.1163	1.0606	700.5596

Considere-se, agora, a resposta do sistema face a perturbações na velocidade da fase gasosa face a distintas malhas de discretização, com variação apenas do passo de discretização no espaço da altura da coluna, Δz, sendo a discretização no tempo Δt mantida constante. As superfícies de concentração, para as fases líquida e gasosa, em miligramas por litro, são:

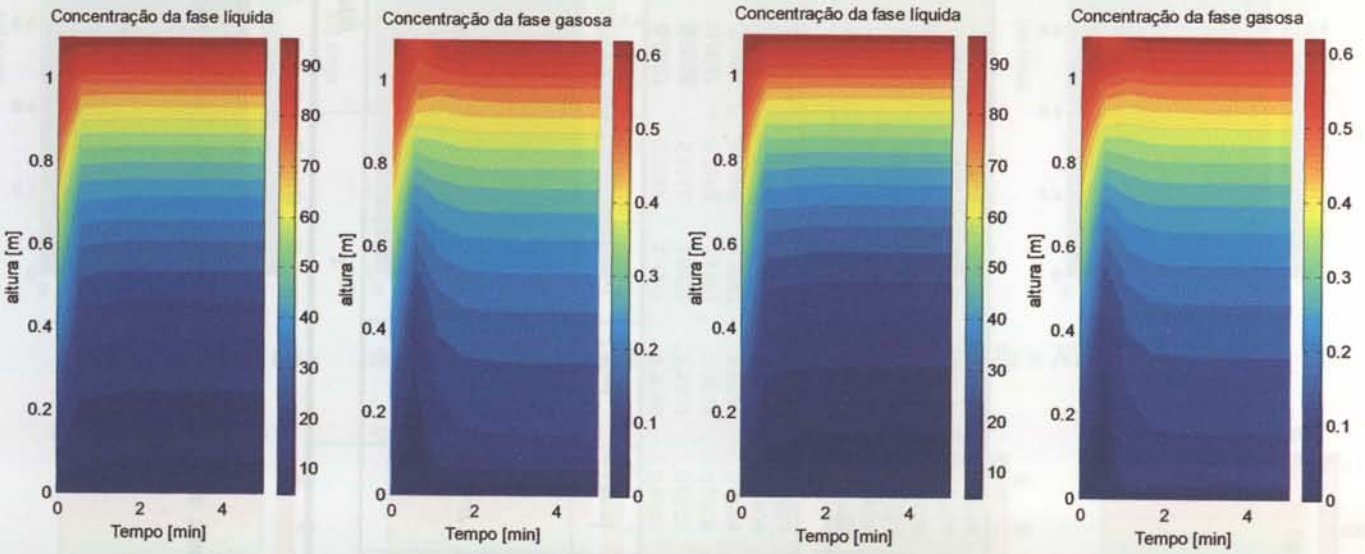


Figura 6.62 - Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_5), ao fim de 5 minutos de operação - solução numérica do modelo não linear com uma perturbação em degrau (20%) na velocidade da fase gasosa, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 10$ e $NPz \times NPt = 20 \times 10$

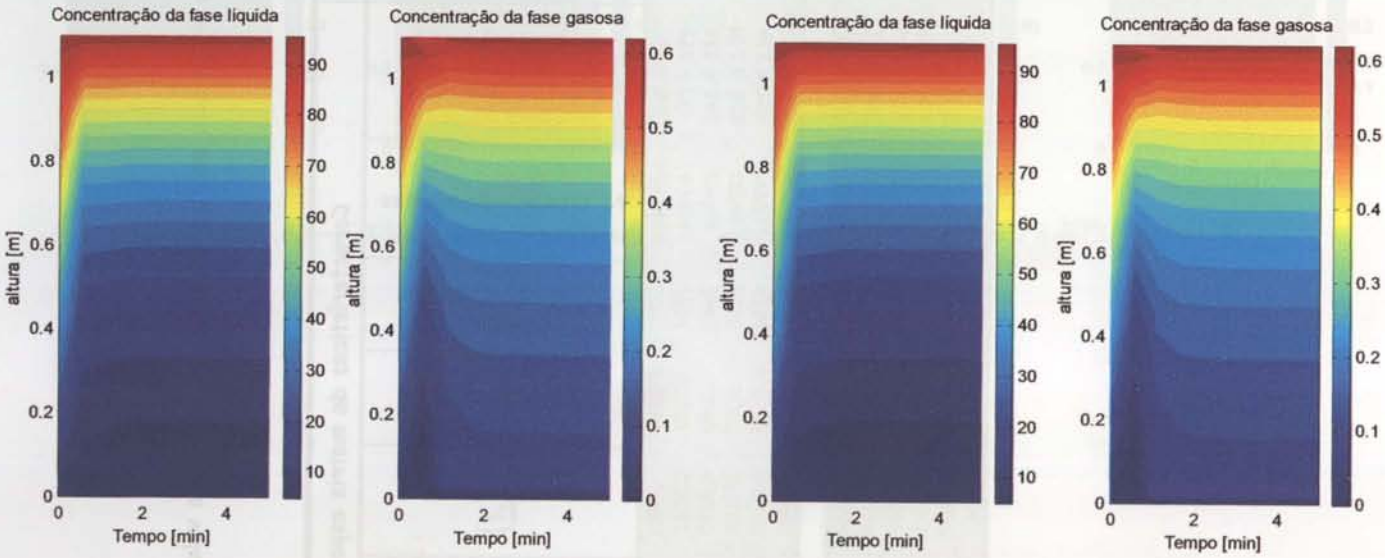


Figura 6.63 - Idem, com uma discretização $NPz \times NPt = 30 \times 10$ e $NPz \times NPt = 50 \times 10$

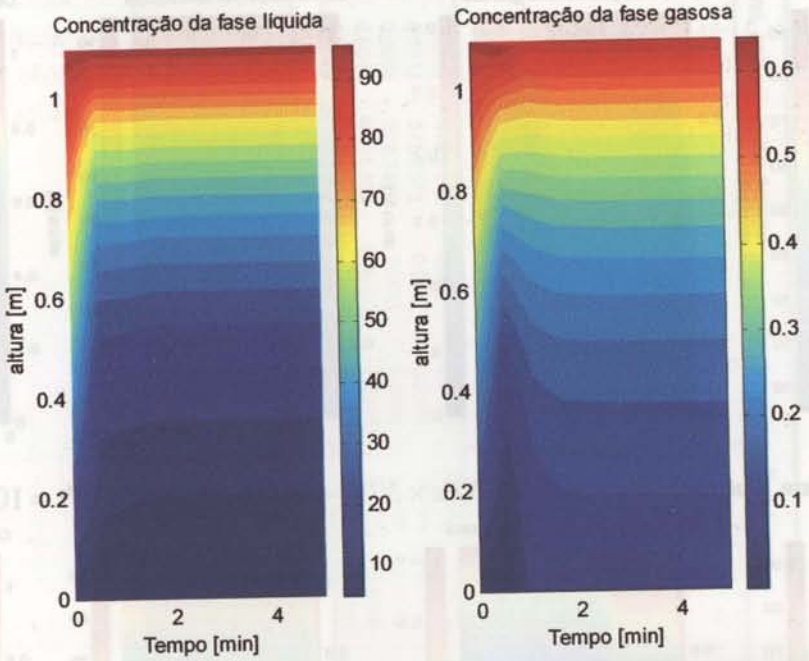


Figura 6.64 - Idem, com uma discretização $NPz \times NPt = 100 \times 10$

Para as mesmas condições operatórias os resultados obtidos com variação apenas do passo de discretização no tempo Δt sendo a discretização no espaço da altura da coluna, Δz, mantida constante, são os seguintes:

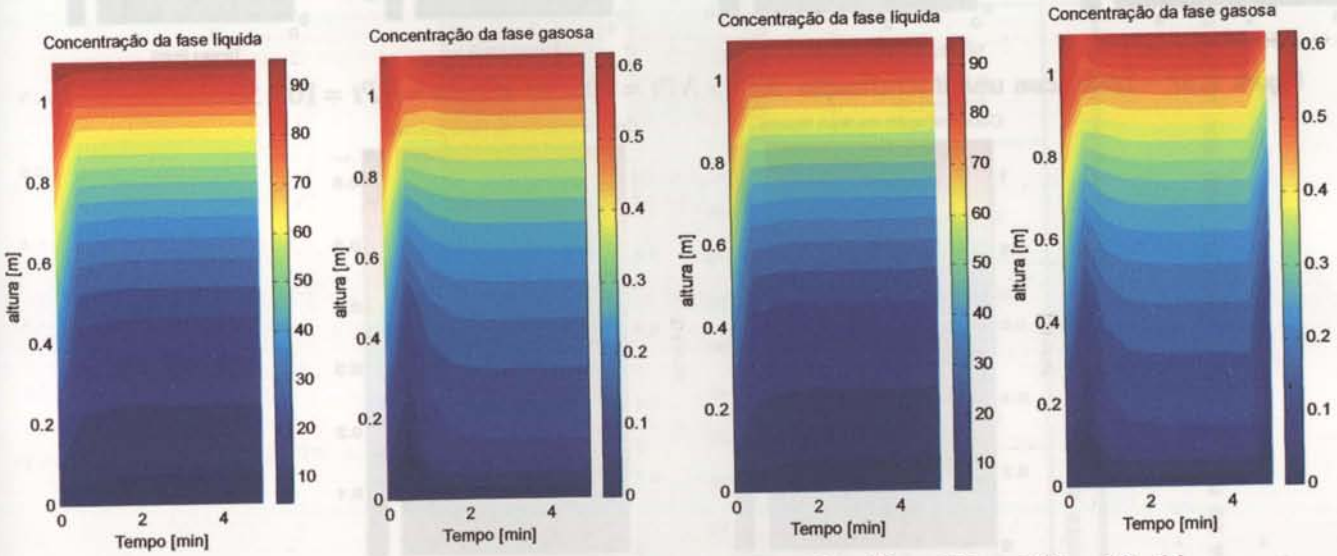


Figura 6.65 - Idem, com uma discretização $NPz \times NPt = 10 \times 10$ **e** $NPz \times NPt = 10 \times 11$

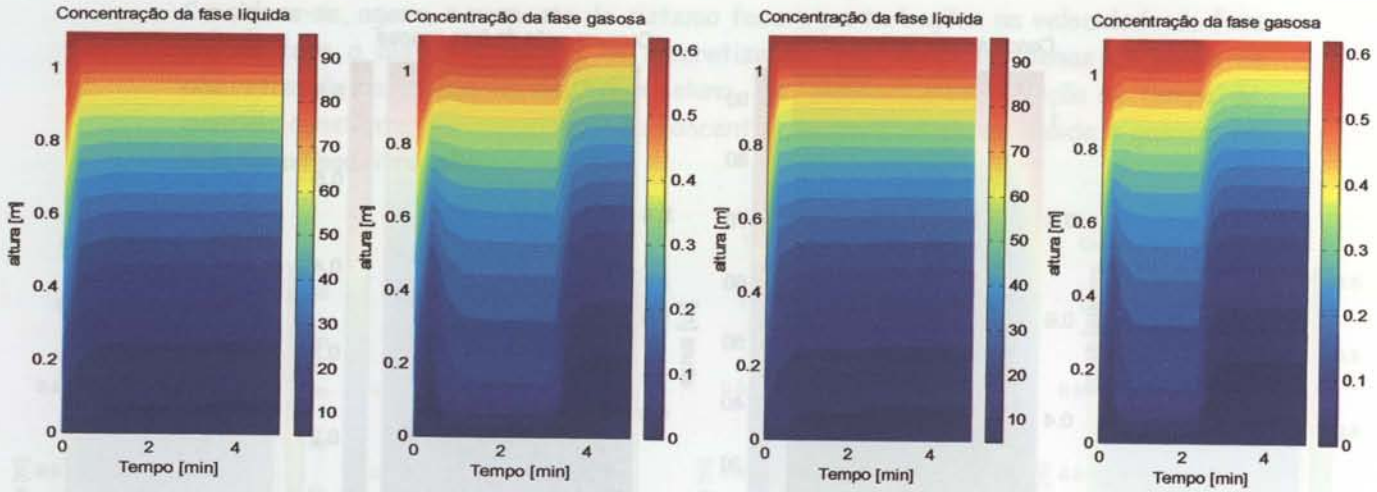


Figura 6.66 - Idem, com uma discretização $NPz \times NPt = 10 \times 15$ e $NPz \times NPt = 10 \times 20$

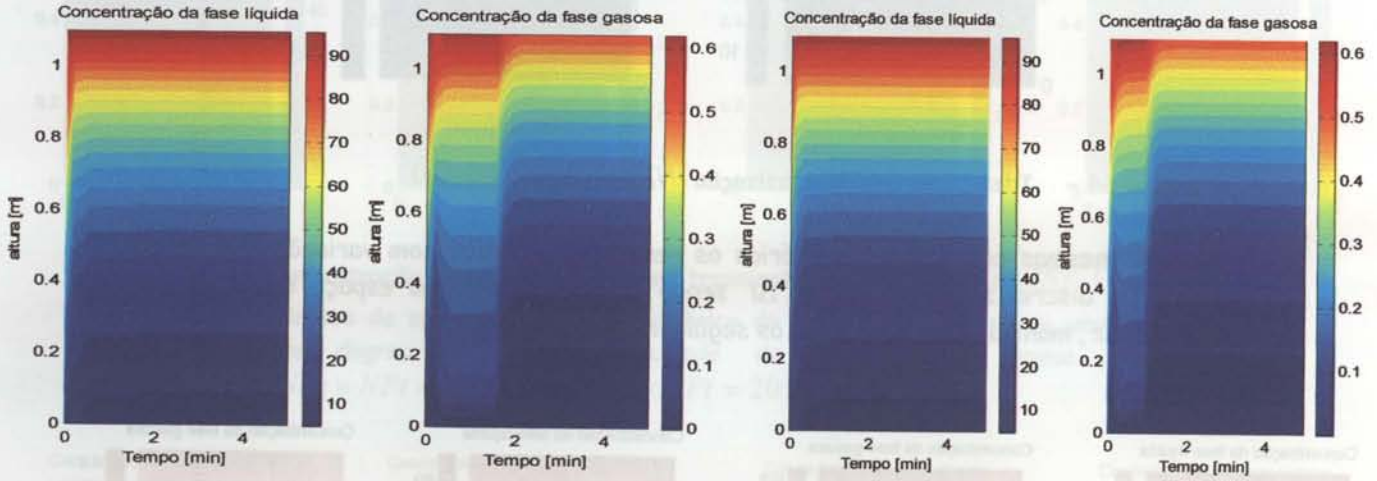


Figura 6.67 - Idem, com uma discretização $NPz \times NPt = 10 \times 30$ e $NPz \times NPt = 10 \times 50$

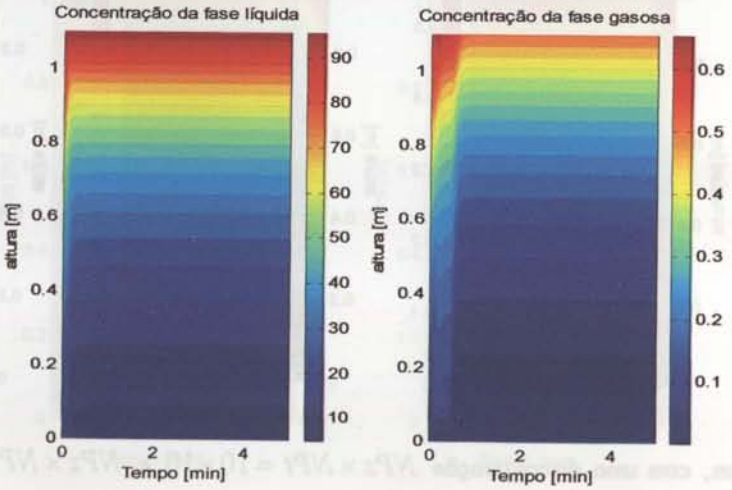


Figura 6.68 - Idem, com uma discretização $NPz \times NPt = 10 \times 100$

Tabela 6.12 - Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_5) com o modelo dinâmico não linear com uma perturbação em degrau na velocidade da fase gasosa, em 5 minutos de operação

Discretização no espaço e no tempo						x_{out}			y_{out}			Características da matriz esparsa						
Número de pontos		dz	dt	Cociente $\frac{\Delta t}{\Delta z}$	Cociente $\frac{\Delta z}{\Delta t}$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	Dimensão (equações x incógnitas)	Nº total de componentes	Nº de elementos não nulos	Grau de esparsidade	$\rho(A)$	$\|A\|$	Nº de condição
z	t	$[m]$	$[\min]$			$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$							
10	10	0.1222	0.5556	272.7273	0.0037	5.0368	8.2958	7.9629	0.6506	0.5511	0.6305	162 X 162	26244	764	0.0291	0.9531	11.3804	782.7105
20	10	0.0579	0.5556	575.7576	0.0017	5.0368	7.0720	6.5865	0.6506	0.5659	0.6400	342 X 342	116964	1634	0.0140	0.9192	11.3838	1678.900
30	10	0.0379	0.5556	878.7879	0.0011	5.0368	6.6977	6.1627	0.6506	0.5705	0.6429	522 X 522	272484	2504	0.0092	0.9077	11.3697	2574.100
50	10	0.0224	0.5556	1484.800	6.7e-004	5.0368	6.4101	5.8360	0.6506	0.5740	0.6451	882 X 882	777924	4244	0.0055	0.8997	11.3532	4363.900
100	10	0.0111	0.5556	3000.000	3.3e-004	5.0368	6.2012	5.5980	0.6506	0.5765	0.6467	1782 X 1782	3175524	8594	0.0027	0.8944	11.3379	8837.400
10	11	0.1222	0.5000	245.4545	0.0041	5.0368	8.3582	7.6286	0.6506	0.5534	0.5456	180 X 180	32400	851	0.0263	0.8643	10.2643	784.4234
10	15	0.1222	0.3571	175.3247	0.0057	5.0368	8.5952	7.5868	0.6506	0.5619	0.5276	252 X 252	63504	1199	0.0189	0.7306	7.3932	791.3583
10	20	0.1222	0.2632	129.1866	0.0077	5.0368	8.8642	7.5867	0.6506	0.5712	0.5276	342 X 342	116964	1634	0.0140	0.5261	5.5040	800.0824
10	30	0.1222	0.1724	84.6395	0.0118	5.0368	9.3227	7.5867	0.6506	0.5861	0.5276	522 X 522	272484	2504	0.0092	0.3207	3.6800	817.0246
10	50	0.1222	0.1020	50.0928	0.0200	5.0368	9.9865	7.5867	0.6506	0.6056	0.5276	882 X 882	777924	4244	0.0055	0.1978	2.2657	850.2852
10	100	0.1222	0.0505	24.7934	0.0403	5.0368	10.7332	7.5867	0.6506	0.6236	0.5276	1782 X 1782	3175524	8594	0.0027	0.1145	1.2302	933.0054

Por fim, são consideradas as respostas do sistema face a perturbações em simultâneo na concentração da fase líquida e numa velocidade (ou da fase líquida ou da fase gasosa) face a distintas malhas de discretização, com variação apenas do passo de discretização no espaço da altura da coluna, Δz, sendo a discretização no tempo Δt mantida constante. Assim, ter-se-á:

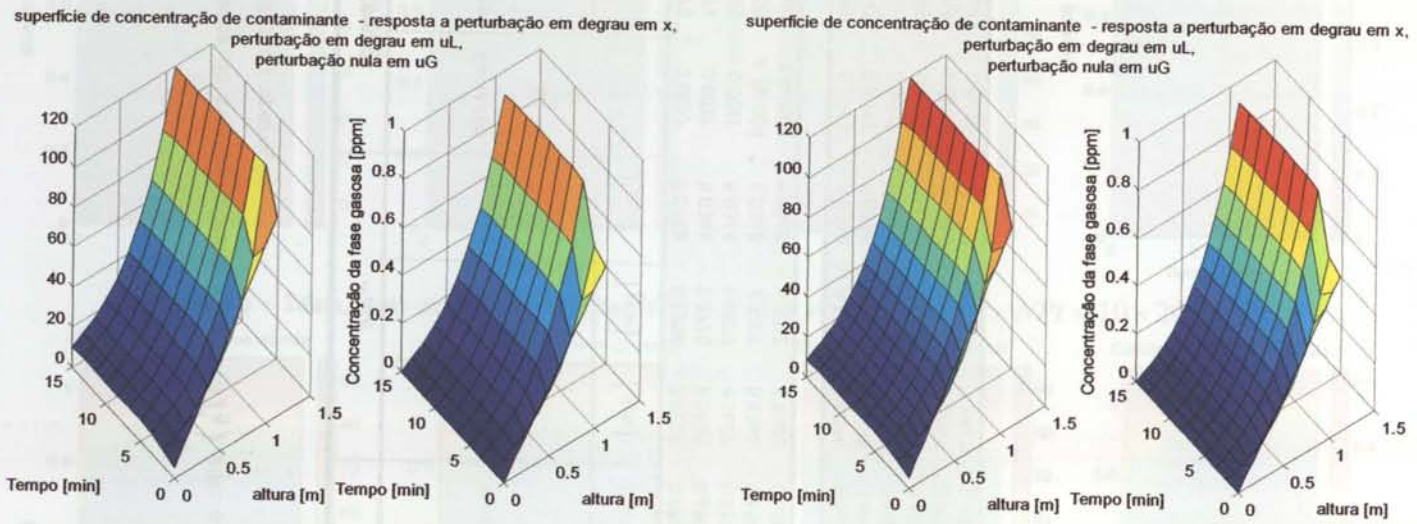


Figura 6.69 - Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_5), ao fim de 15 minutos de operação - solução numérica do modelo não linear com uma perturbação em degrau (20%) na concentração e na velocidade da fase líquida numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 10$ e $NPz \times NPt = 15 \times 10$

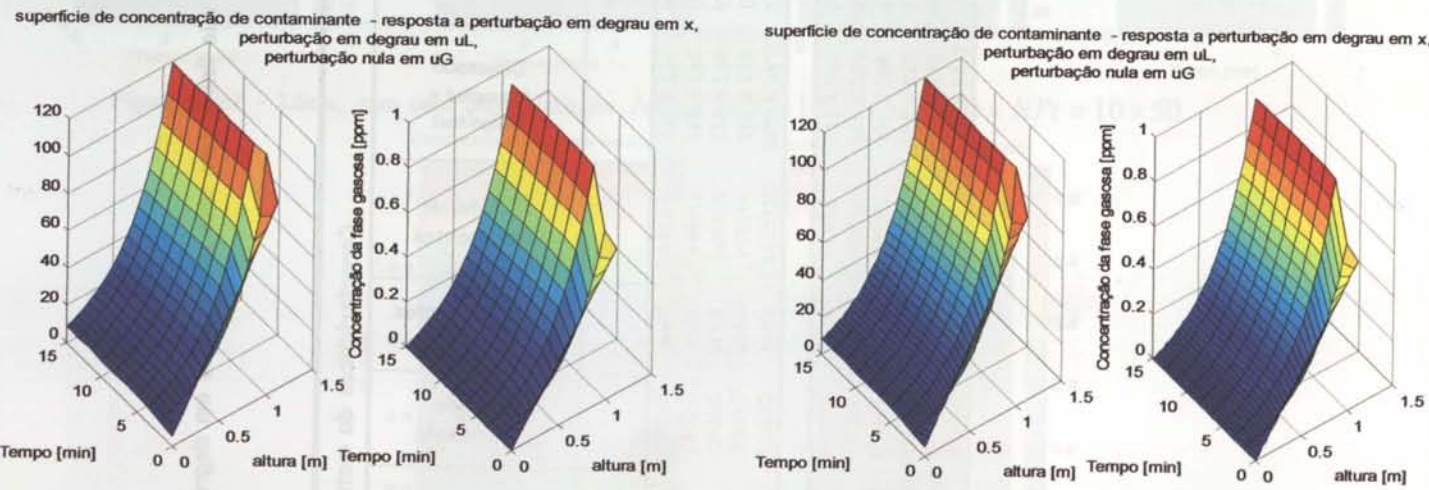
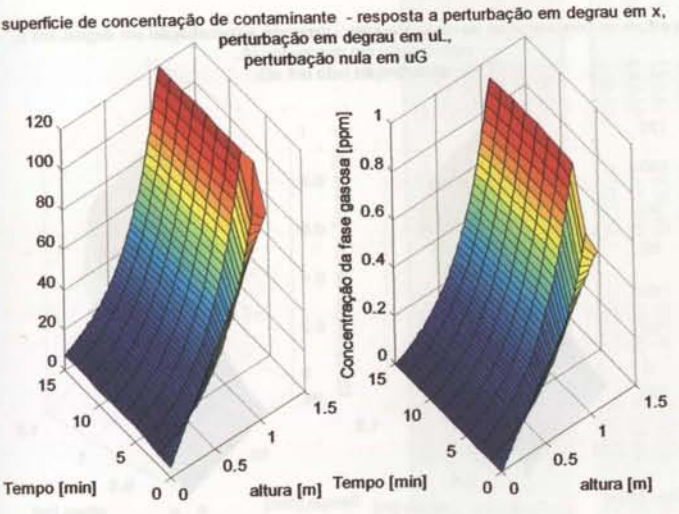


Figura 6.70 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 20 \times 10$ e $NPz \times NPt = 30 \times 10$



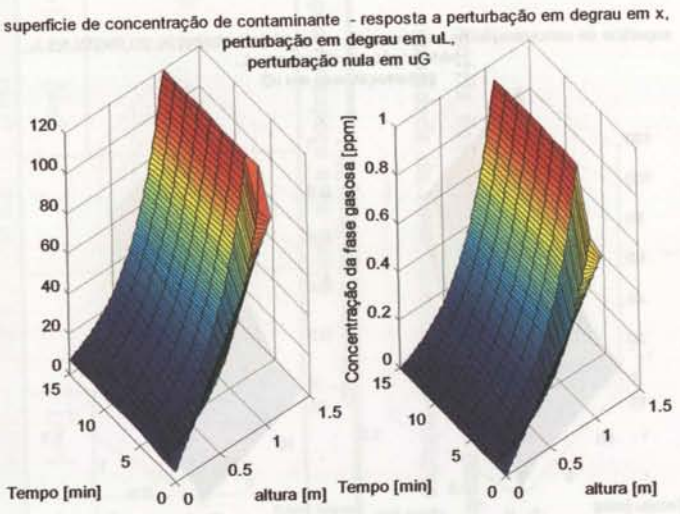
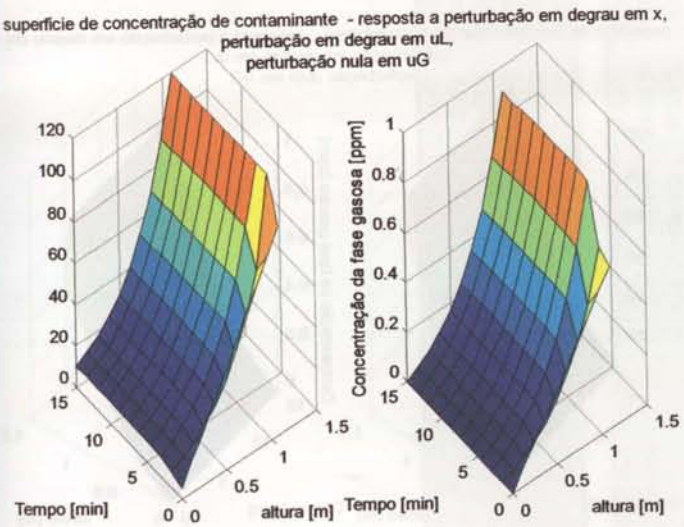


Figura 6.71 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 50 \times 10$ **e** $NPz \times NPt = 100 \times 10$



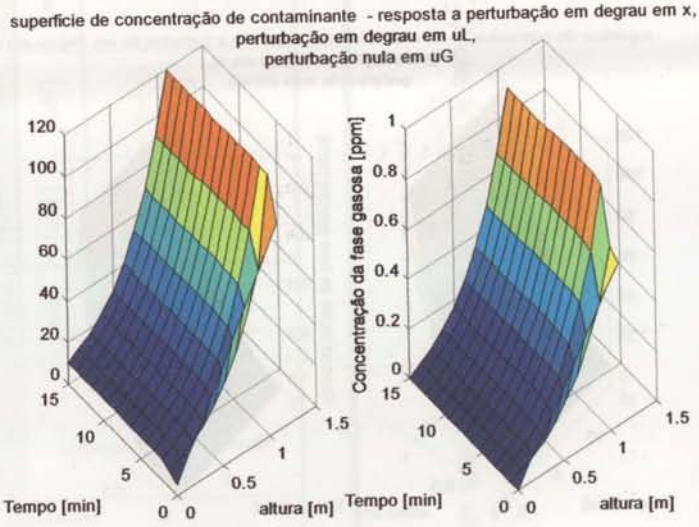


Figura 6.72 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 11$ **e** $NPz \times NPt = 10 \times 15$

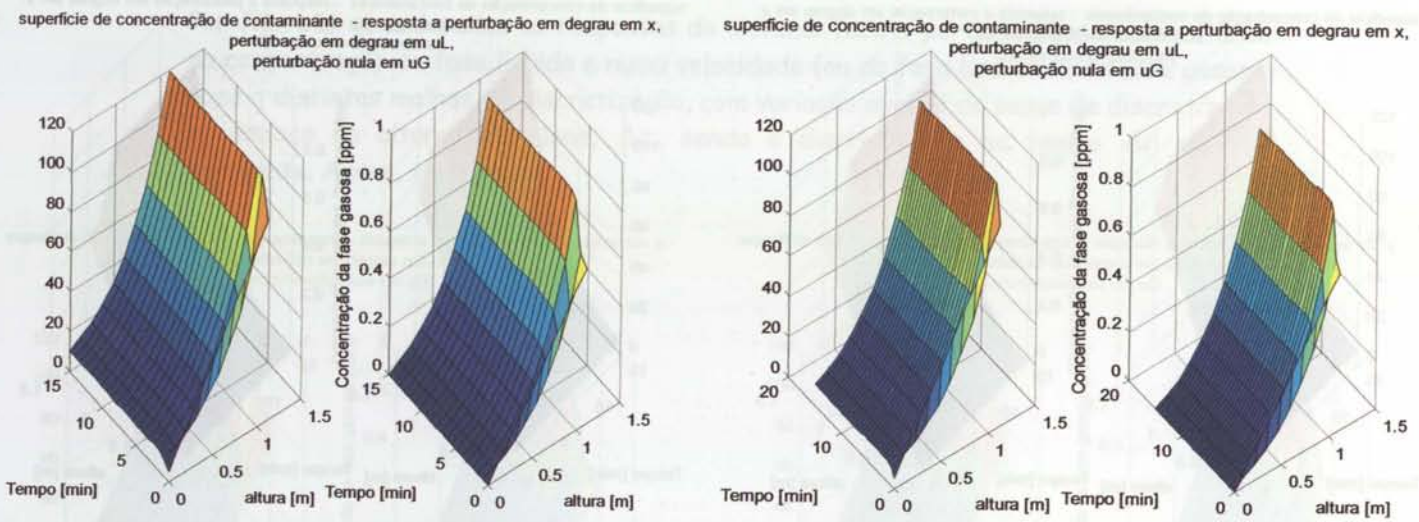


Figura 6.73 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 20$ **e** $NPz \times NPt = 10 \times 30$

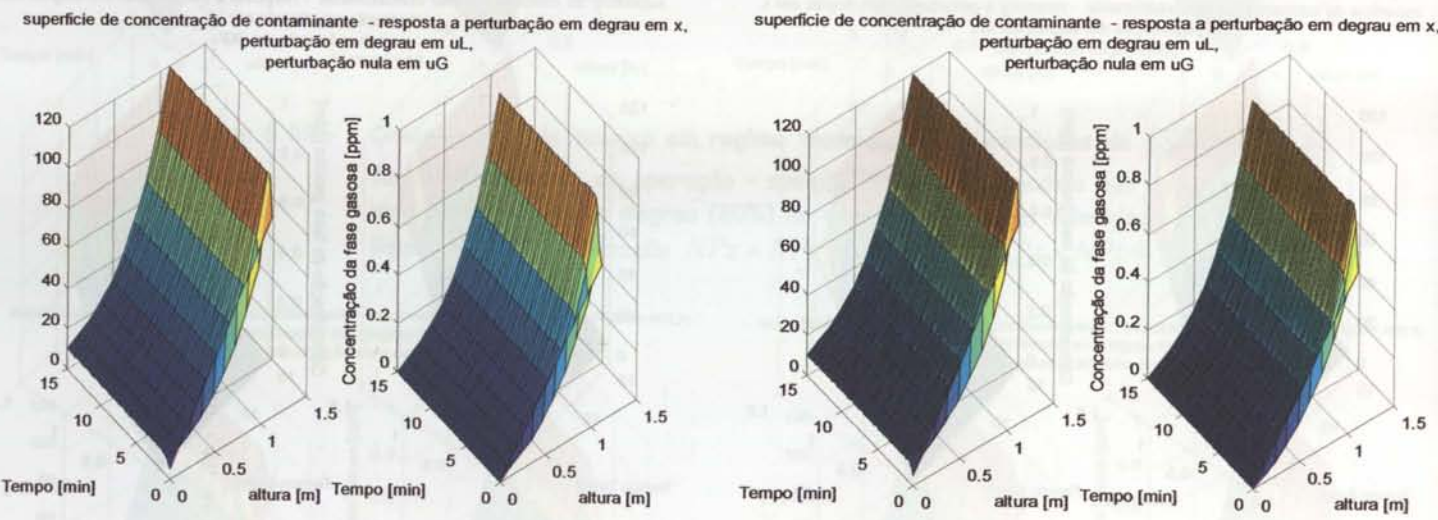


Figura 6.74 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 50$ **e** $NPz \times NPt = 10 \times 100$

Tabela 6.13 - Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_5) com o modelo dinâmico não linear com uma perturbação em degrau na concentração e na velocidade da fase líquida, em 5 minutos de operação

Discretização no espaço e no tempo						x_{out}			y_{out}			Características da matriz esparsa						
Número de pontos		dz	dt	Cociente $\frac{\Delta t}{\Delta z}$	Cociente $\frac{\Delta z}{\Delta t}$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	Dimensão (equações x incógnitas)	Nº total de componentes	Nº de elementos não nulos	Grau de esparsidade	$\rho(A)$	$\|A\|$	Nº de condição
z	t	$[m]$	[min]			$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$							
10	10	0.1222	1.6667	818.18	0.0012	5.0368	8.0912	10.1968	0.6506	0.6834	0.9033	162 X 162	26244	772	0.0294	2.8603	28.1243	631.02
15	10	0.0786	1.6667	1272.70	0.0008	5.0368	7.1244	9.0130	0.6506	0.6820	0.9130	252 X 252	63504	1207	0.0190	2.9073	28.2704	1002.20
20	10	0.0579	1.6667	1727.30	0.0006	5.0368	6.6714	8.4526	0.6506	0.6806	0.9175	342 X 342	116964	1642	0.0140	2.7505	28.3091	1372.80
30	10	0.0379	1.6667	2636.40	0.0004	5.0368	6.2381	7.9126	0.6506	0.6788	0.9219	522 X 522	272484	2512	0.0092	2.7287	28.3264	2113.30
50	10	0.0224	1.6667	4454.50	0.0002	5.0368	5.9053	7.4951	0.6506	0.6769	0.9253	882 X 882	777924	4252	0.0055	2.7111	28.3255	3593.50
100	10	0.0111	1.6667	9000.00	0.0001	5.0368	5.6636	7.1903	0.6506	0.6754	0.9278	1782 X 1782	3175524	8602	0.0027	2.6971	28.3166	7292.90
10	11	0.1222	1.5000	736.3636	0.0014	5.0368	8.1121	10.1895	0.6506	0.6842	0.9028	180 X 180	32400	859	0.0265	2.8047	25.3336	630.6313
10	15	0.1222	1.0714	525.9740	0.0019	5.0368	8.1945	10.1892	0.6506	0.6872	0.9028	252 X 252	63504	1207	0.0190	1.9605	18.1574	629.1339
10	20	0.1222	0.7895	387.5598	0.0026	5.0368	8.2944	10.1892	0.6506	0.6907	0.9028	342 X 342	116964	1642	0.0140	1.4067	13.4359	627.3713
10	30	0.1222	0.5172	253.9185	0.0039	5.0368	8.4846	10.1892	0.6506	0.6972	0.9028	522 X 522	272484	2512	0.0092	0.9534	8.8770	624.2198
10	50	0.1222	0.3061	150.2783	0.0067	5.0368	8.8289	10.1892	0.6506	0.7081	0.9028	882 X 882	777924	4252	0.0055	0.5803	5.3413	619.4050
10	100	0.1222	0.1515	74.3802	0.0134	5.0368	9.5107	10.1892	0.6506	0.7258	0.9028	1782 X 1782	3175524	8602	0.0027	0.2729	2.7520	619.3242

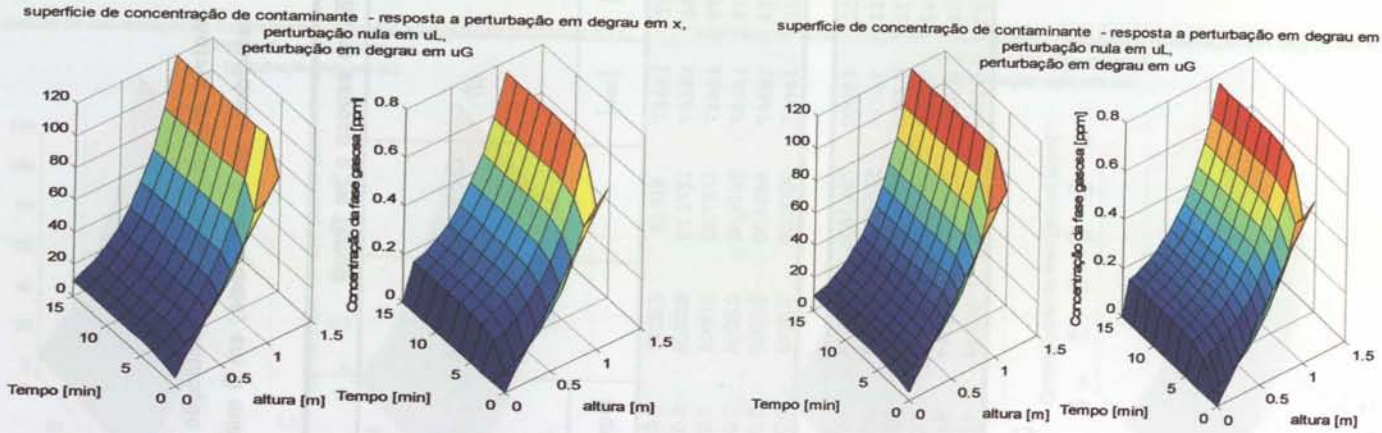


Figura 6.75 - Concentração de tolueno em regime transiente, nas condições de (ST_5), ao fim de 15 minutos de operação - solução numérica do modelo não linear com uma perturbação em degrau (20%) na concentração da fase líquida e na velocidade da fase gasosa numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 10$ e $NPz \times NPt = 15 \times 10$

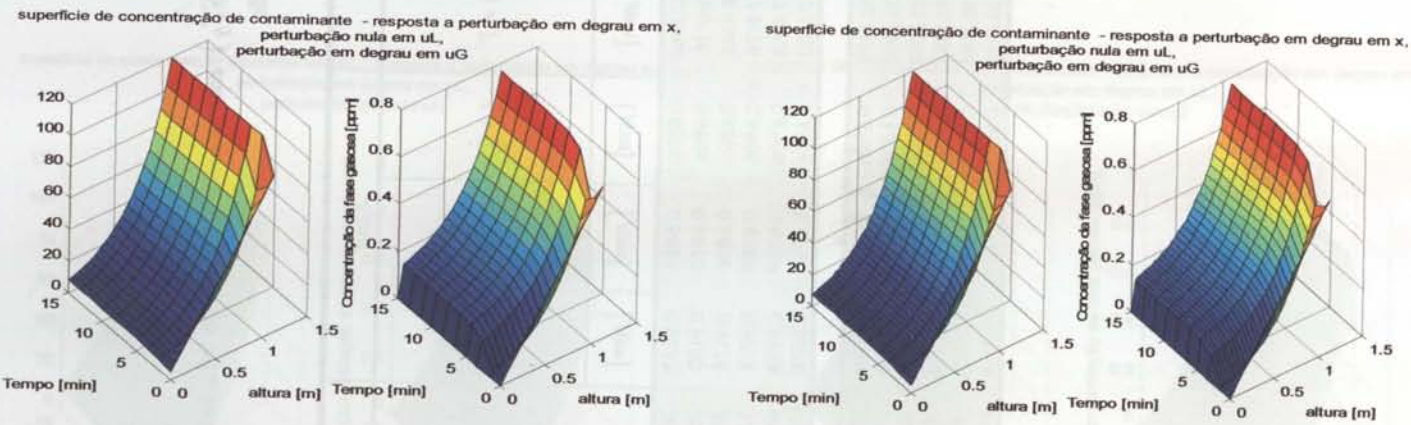


Figura 6.76 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 20 \times 10$ e $NPz \times NPt = 30 \times 10$

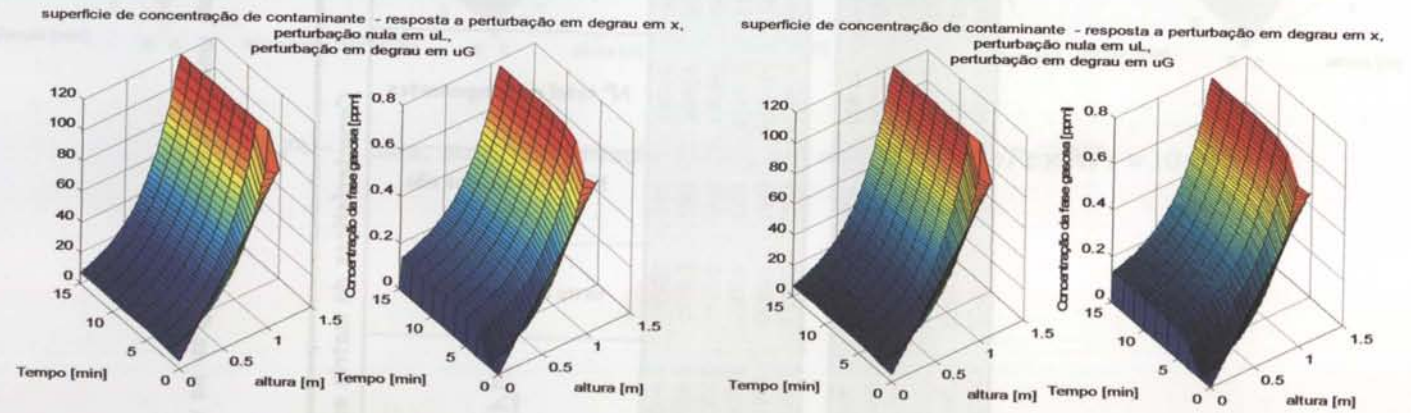


Figura 6.77 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 50 \times 10$ e $NPz \times NPt = 100 \times 10$

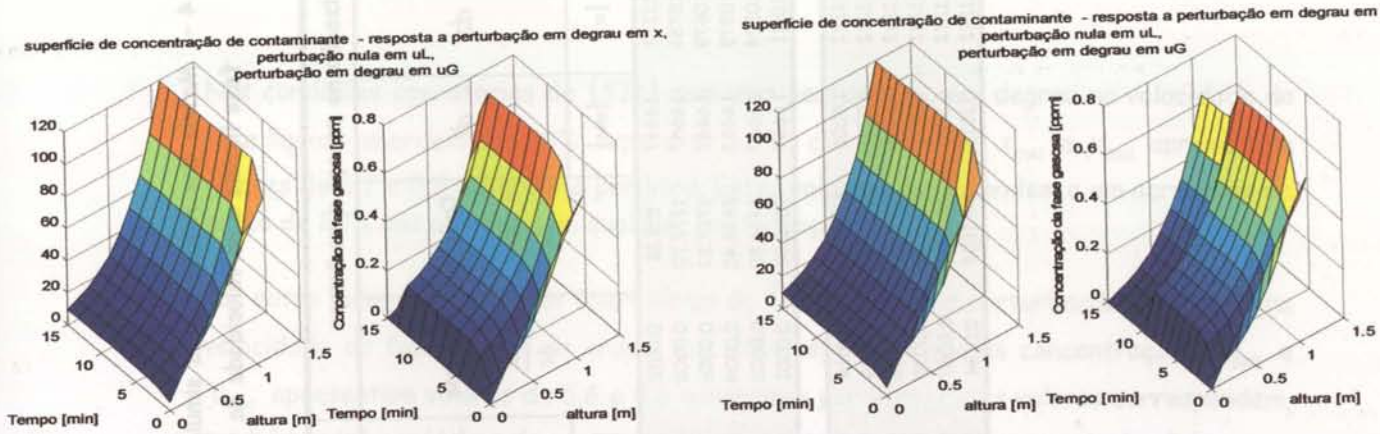


Figura 6.78 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 11$ **e** $NPz \times NPt = 10 \times 15$

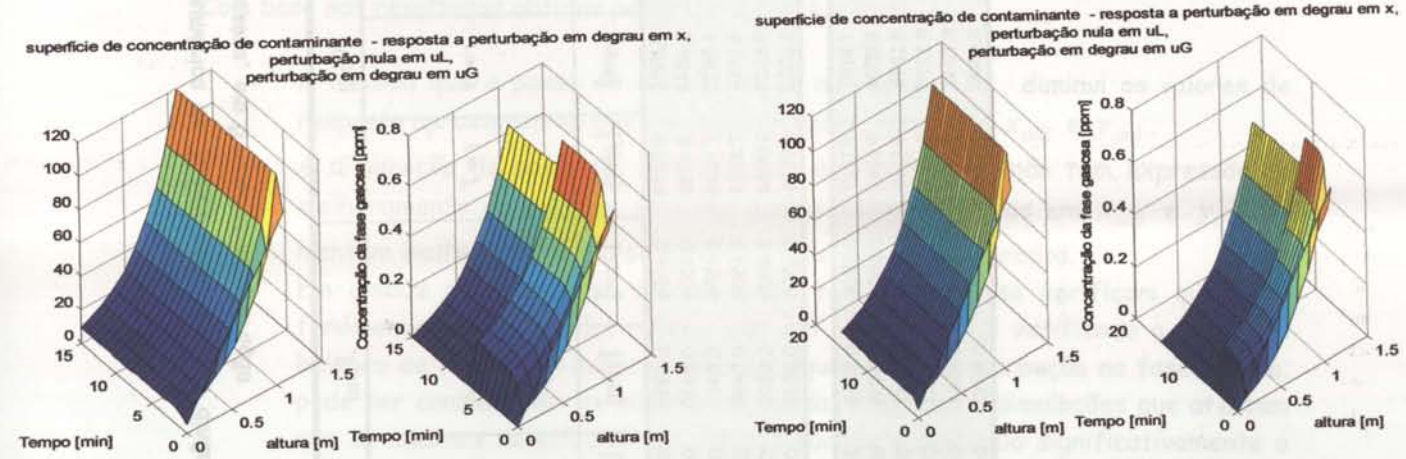


Figura 6.79 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 20$ **e** $NPz \times NPt = 10 \times 30$

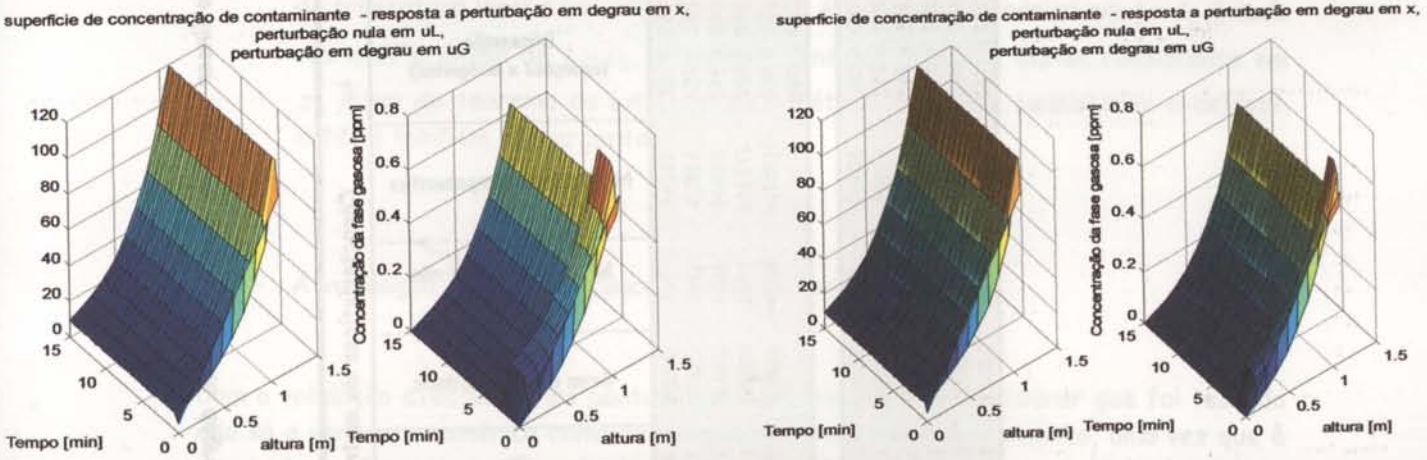


Figura 6.80 - Idem, numa discretização $NPz \times NPt = 10 \times 50$ **e** $NPz \times NPt = 10 \times 100$

Tabela 6.14 - Matriz dos resultados da simulação numérica de (ST_5) com o modelo dinâmico não linear com uma perturbação em degrau na concentração da fase líquida e na velocidade da fase gasosa, em 5 minutos de operação

Discretização no espaço e no tempo						x_{out}			y_{out}			Características da matriz esparsa						
Número de pontos		dz	dt	Cociente $\frac{\Delta t}{\Delta z}$	Cociente $\frac{\Delta z}{\Delta t}$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	$t=0'$	$t=0$	$t=T$	Dimensão (equações x incógnitas)	Nº total de componentes	Nº de elementos não nulos	Grau de esparsidade	$\rho(A)$	$\|A\|$	Nº de condição
z	t	$[m]$	$[\min]$			$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$	$[ppm]$							
10	10	0.1222	1.6667	818.18	0.0012	5.0368	7.8916	9.5555	0.6506	0.5359	0.7566	162 X 162	26244	764	0.0291	3.3512	33.7239	773.60
15	10	0.0786	1.6667	1272.70	0.0008	5.0368	6.9844	8.4331	0.6506	0.5430	0.7643	252 X 252	63504	1199	0.0189	2.9292	33.8926	1221.70
20	10	0.0579	1.6667	1727.30	0.0006	5.0368	6.5570	7.9038	0.6506	0.5463	0.7680	342 X 342	116964	1634	0.0140	2.8330	33.9521	1670.10
30	10	0.0379	1.6667	2636.40	0.0004	5.0368	6.1466	7.3953	0.6506	0.5495	0.7714	522 X 522	272484	2504	0.0092	2.7225	33.9784	2565.70
50	10	0.0224	1.6667	4454.50	0.0002	5.0368	5.8304	7.0032	0.6506	0.5520	0.7741	882 X 882	3175524	8594	0.0027	2.7006	33.9755	8832.30
100	10	0.0111	1.6667	9000.00	0.0001	5.0368	5.6003	6.7176	0.6506	0.5538	0.7761	1782 X 1782						
10	11	0.1222	1.5000	736.3636	0.0014	5.0368	7.9155	9.1219	0.6506	0.5368	0.6409	180 X 180	32400	851	0.0263	2.7322	30.3732	774.1480
10	15	0.1222	1.0714	525.9740	0.0019	5.0368	8.0091	9.1041	0.6506	0.5404	0.6331	252 X 252	63504	1199	0.0189	2.3658	21.7559	776.9039
10	20	0.1222	0.7895	387.5598	0.0026	5.0368	8.1225	9.1041	0.6506	0.5447	0.6331	342 X 342	116964	1634	0.0140	1.5342	16.0864	780.1119
10	30	0.1222	0.5172	253.9185	0.0039	5.0368	8.3375	9.1041	0.6506	0.5527	0.6331	522 X 522	272484	2504	0.0092	1.0293	10.6125	785.8268
10	50	0.1222	0.3061	150.2783	0.0067	5.0368	8.7243	9.1041	0.6506	0.5664	0.6331	882 X 882	777924	4244	0.0055	0.6435	6.3679	796.8623
10	100	0.1222	0.1515	74.3802	0.0134	5.0368	9.4800	9.1041	0.6506	0.5910	0.6331	1782 X 1782	3175524	8594	0.0027	0.2689	3.2601	824.3202

Nas condições operatórias de (ST_5) com uma perturbação em degrau na velocidade da fase líquida na ordem dos 20%, espera-se que as concentrações x_{out} e y_{out} apresentem valores de 5.7 e 0.8 miligramas por litro. Estes valores correspondem a um acréscimo de cerca de 20% dos obtidos sem qualquer perturbação.

Por outro lado, nas condições operatórias de (ST_5) com uma perturbação em degrau na velocidade da fase gasosa na ordem dos 20% espera-se que as concentrações x_{out} e y_{out} apresentem valores de 5.6 e 0.6 miligramas por litro. Estes valores correspondem, também, a um acréscimo de cerca de 20% dos obtidos sem qualquer perturbação.

Com base nos resultados obtidos poder-se-á concluir que:

- À medida que o passo de discretização no espaço, Δz, diminui os valores de resposta aproximam-se dos valores esperados, isto é, de x_{out} e y_{out}.
- A diminuição do passo de discretização no tempo, Δt, não tem expressão no melhoramento da solução, uma vez que os valores obtidos em x_{out} e y_{out} se mantém inalteráveis e não se aproximam dos valores esperados.
- Em ambos os grupos de discretização testados não se verificam quaisquer fenómenos estranhos. De referir que em cada caso foi verificado o fecho do balanço de massas. O salto verificado, aquando da perturbação na fase gasosa, pode ser considerado normal. Foram, ainda, efectuadas simulações que atestam que os mesmos resultados são obtidos quando é ampliado significativamente o tempo de operação.
- Dado que à medida em o passo de discretização Δz se aproxima de zero, o erro de truncatura local é um infinitésimo, isto é, a solução numérica em $t = t_i$ é cada vez mais próxima de $t = t_0$, o método numérico utilizado diz-se consistente em z. À luz do teorema de LAX, sendo o método numérico consistente e estável, então é também convergente.

6.5 - A validação do modelo físico e matemático

Com a validação efectuada nos pontos 6.3 e 6.4, poder-se-á considerar que foi testada não só a vertente numérica como também o próprio modelo matemático, uma vez que é possível verificar se os resultados teóricos, relativos à vertente matemática, são observados numericamente, aumentando a confiança relativamente à capacidade "exploratória" do código escrito.

Relembra-se de seguida alguns dos conceitos fundamentais utilizados na teoria dos sistemas dinâmicos.

i. As funções "pedestal unitário" e "delta ou impulso de Dirac" e a resposta do sistema a uma perturbação impulsional

Definição: Chama-se função "função pedestal unitário" à função $P_\Delta(t)$ que define um pedestal de altura unitária e largura Δ da seguinte forma:

$$P_\Delta(t)=\begin{cases}0, & t<\dfrac{-\Delta}{2}\\ 1, & \dfrac{-\Delta}{2}\le t\le\dfrac{\Delta}{2}\\ 0, & t\ge\dfrac{\Delta}{2}\end{cases} \qquad (6\text{-}24)$$

Definição: Chama-se "função pedestal unitário com translação temporal de $n.\Delta$ unidades temporais" à função $P_\Delta(t)$ que define um pedestal de altura unitária e largura Δ da seguinte forma:

$$P_\Delta(t)=\begin{cases}0, & t<n.\Delta-\dfrac{\Delta}{2}\\ 1, & n.\Delta-\dfrac{\Delta}{2}\le t\le n.\Delta+\dfrac{\Delta}{2}\\ 0, & t\ge n.\Delta+\dfrac{\Delta}{2}\end{cases} \qquad (6\text{-}25)$$

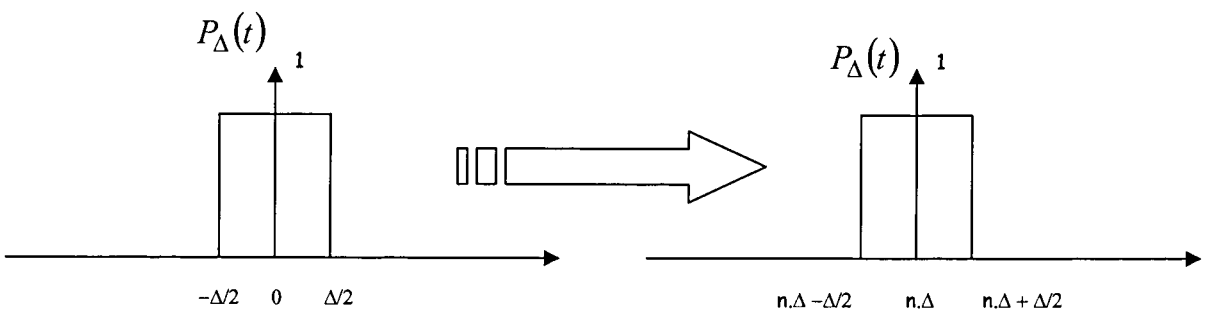


Figura 6.81 - A função pedestal unitário e a translação temporal desta função de $n.\Delta$ unidades temporais

Seja $u(t)$ a função que representa uma perturbação constituída por uma série de pedestais assim definida:

$$u(t) \cong \sum_{n=-\infty}^{+\infty} u(n.\Delta) P_{\Delta}(t - n.\Delta) \qquad (6\text{-}26)$$

No limite, ter-se-á que, quando Δ tende para 0, o número de impulsos n tende para ∞.

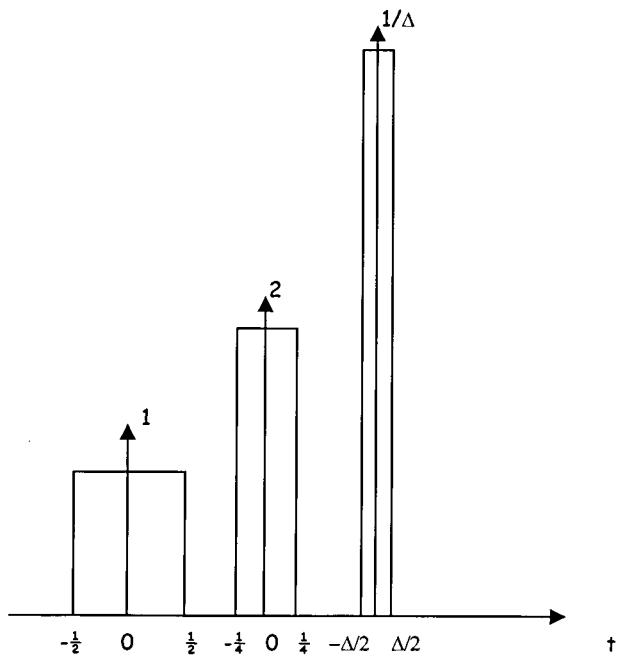


Figura 6.82 - Esquema do processo de redução

Neste contexto, pode considerar-se que $n.\Delta$ pode ser substituída pela variável contínua τ, assim como a largura Δ pode ser substituída por $d\tau$, pelo que a função entrada $u(t)$, anteriormente representada por um somatório, passa a ser definida através do seguinte integral:

$$u(t) \cong \lim_{\Delta \to 0} \left[\sum_{n=-\infty}^{+\infty} u(n.\Delta) \left[\frac{1}{\Delta} P_{\Delta}(t - n.\Delta) \right] . \Delta \right] = \int_{-\infty}^{+\infty} u(\tau) . \delta(t - \tau) d\tau \qquad (6\text{-}27)$$

onde:

$$\delta(t-\tau)=\lim_{\Delta\to 0}\left[\frac{1}{\Delta}P_{\Delta}(t-n.\Delta)\right]=\lim_{\Delta\to 0}\left[P_{\Delta}(t)\right] \qquad (6\text{-}28)$$

Definição: A função $\delta(t)$, dita função "delta" ou função "impulso de Dirac", é uma abstracção que na verdade não representa uma função mas sim uma generalização do conceito de função (derivada de ordem n de uma função contínua) e, sob o ponto de vista físico pode ser encarada como um pedestal de amplitude ilimitada e duração nula, tal que para $f(t)$ seja continua no ponto $t=t_0$:

$$\delta(t)=\int_{-\infty}^{+\infty} f(t).\delta(t-t_0)dt=f(t_0) \qquad (6\text{-}29)$$

Sendo uma função de distribuição, possui as seguintes propriedades:

- $\delta(t)$ é nula para $t\neq 0$;
- $\delta(t)$ é indefinida em $t=0$
- $\int\delta(t)dt=1$

Considere-se um sistema linear invariante ao qual se aplicam diversas perturbações $u(t)$ do tipo impulsional. Em cada instante t a perturbação (entrada) $u(t)=u(t)\delta(t)$ está associada uma resposta (saída) $h(t)=u(t).h(t)$. Assim:

- No instante $t=0$, o impulso $u(t)=u(0)\delta(t)$ produz a resposta $h(t)=u(0).h(t)$;
- No instante $t=\Delta$, o impulso $u(\Delta).\delta(t-\Delta)$ produz a resposta $h(t)=u(\Delta).h(t-\Delta)$;
- No instante $t=n.\Delta$, o impulso $u(n.\Delta).\delta(t-n.\Delta)$ produz a resposta $h(t)=u(n.\Delta).h(t-n.\Delta)$.

Ou seja, a aplicação de um impulso de área k provoca, devido à linearidade do sistema, uma resposta $k.h(t)$ e, dado que o sistema é temporalmente invariante, a uma perturbação $k.h(t-t_0)$, aplicada no instante t_0, corresponde uma resposta $k.h(t-t_0)$. Neste contexto, uma qualquer perturbação $u(t)$ aplicada a um sistema linear invariante pode ser representada de forma aproximada por:

$$u(t)\cong\lim_{\Delta\to 0}\left[\sum_{n=-\infty}^{+\infty}u(n.\Delta)\delta(t-n.\Delta).\Delta\right] \qquad (6\text{-}30)$$

Atendendo ao "princípio da sobreposição" de sistemas dinâmicos lineares, a função que representa a resposta completa do sistema $y(t)$ resultante de uma função entrada $u(t)$ corresponde à soma das respostas individuais, isto é:

$$y(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \Delta.u(n.\Delta).h(t - n.\Delta) \qquad (6\text{-}31)$$

Pelo que a saída se poderá escrever como a convolução de uma entrada arbitrária $u(t)$ com a resposta impulsional $h(t)$, do seguinte modo:

$$y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} u(\tau).h(t - \tau).d\tau \qquad (6\text{-}32)$$

Definição: Chama-se resposta impulsional de um sistema dinâmico linear à resposta $h(t)$ produzida por uma função "impulso de Dirac" que traduz um impulso unitário.

A resposta completa do sistema, $y(t)$, resultante da aplicação de uma perturbação $u(t)$ e na ausência de quaisquer outras entradas (sistema com condições iniciais nulas) corresponde à soma das respostas individuais, e pode ser obtida convoluindo $u(t)$ com $h(t)$, isto é:

$$y(t) = (u \times h)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} u(\tau).h(t - \tau).d\tau \qquad (6\text{-}33)$$

Os limites do integral de convolução são, em geral, $]-\infty,+\infty[$. No entanto, caso a entrada $u(t)$ seja uma função causal o limite superior do integral é t. Por sua vez, caso a função resposta impulsional $h(t)$ seja uma função causal, $h(t) = 0, t < 0$ o que implica $h(t - \tau) = 0, \tau > t$. Assim, poder-se-á identificar quatro situações possíveis:

- Se $u(t)$ e $h(t)$ não são casuais então: $y(t) = (u \times h)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} u(\tau).h(t - \tau).d\tau$
- Se $u(t)$ e $h(t)$ são casuais então: $y(t) = (u \times h)(t) = \int_{0}^{t} u(\tau).h(t - \tau).d\tau$

- Se $u(t)$ é casual e $h(t)$ não o é então: $y(t) = (u \times h)(t) = \int_{0}^{+\infty} u(\tau).h(t-\tau).d\tau$
- Se $u(t)$ não é casual e $h(t)$ é então: $y(t) = (u \times h)(t) = \int_{-\infty}^{t} u(\tau).h(t-\tau).d\tau$

ii. A função "degrau de Heaviside" e a resposta do sistema a uma perturbação indicial

Definição: Chama-se função "degrau de Heaviside" à função $\sigma(t)$ assim definida:

$$\sigma(t) = \begin{cases} 1, & t \geq 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases} \qquad (6\text{-}34)$$

Definição: Chama-se resposta indicial de um sistema linear à resposta $g(t)$ produzida por uma perturbação definida por uma função "degrau de Heaviside". Esta resposta pode ser obtida convoluindo $\sigma(t)$ com $h(t)$, isto é:

$$g(t) = (\sigma \times h)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\tau).h(t-\tau).d\tau \qquad (6\text{-}35)$$

Dado que $\sigma(t)$ é nulo para $t < 0$, poder-se-á escrever:

$$g(t) = \int_{0}^{+\infty} h(t-\tau).d\tau = \int_{-\infty}^{t} h(\tau).d\tau \qquad (6\text{-}36)$$

A resposta completa do sistema, $y(t)$, resultante da aplicação de uma perturbação $u(t)$ e na ausência de quaisquer outras entradas (sistema com condições iniciais nulas) corresponde à soma das respostas individuais, e pode ser obtida pelo integral da resposta impulsional:

$$\int_{-\infty}^{t} u(\tau).d\tau = \int_{-\infty}^{t} y(\tau).d\tau \qquad (6\text{-}37)$$

Sendo a derivada da função degrau traduzida pela função "impulso de Dirac", a

integração, por partes, da equação de convolução de uma entrada arbitrária $u(t)$ com a resposta impulsional $h(t)$ dá origem a:

$$y(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}u(\tau).h(t-\tau).d\tau=\left[-u(\tau).g(t-\tau)\right]_{-\infty}^{+\infty}+\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{du(\tau)}{d\tau}.g(t-\tau).d\tau \tag{6-38}$$

Se $u(t)$ e $g(t)$ forem nulos para $t=-\infty$ a resposta completa do sistema, $y(t)$, pode ser escrita como convolução da resposta indicial $g(t)$ com a derivada da entrada $u(t)$ da seguinte forma:

$$y(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{du(\tau)}{d\tau}.g(t-\tau).d\tau \tag{6-39}$$

iii. A função "sinusóide" e a resposta do sistema a uma perturbação frequêncial

Definição: Sendo M a amplitude do sinal e ω a pulsação ou frequência angular, chama-se função "sinusóide" à função assim definida:

$$f(t)=\begin{cases}0, & t<0\\ M.\sin(\omega t), & t\geq 0\end{cases} \tag{6-40}$$

Definição: Chama-se resposta frequêncial de um sistema linear contínuo à resposta produzida por uma perturbação definida por uma função "sinusoidal". Esta resposta é, para sistemas lineares, uma nova sinusóide de diferente amplitude, mas com a mesma frequência que a perturbação e com um certo atraso de fase, que traduz o ganho e a fase da resposta do sistema para perturbações sinusoidais de todas as frequências.

Caracterização da situação a testar

Nesta fase de validação, pretende-se verificar se o modelo captura fenómenos conhecidos, do ponto de vista físico e matemático, para então se poder partir para novas descobertas. As variáveis de estado consideradas são os débitos, das fases líquida e gasosa, e as concentrações das fases líquida e gasosa na alimentação. As variáveis de

saída correspondem às concentrações da fase na saída da coluna, x_{out} e y_{out}, respectivamente.

As simulações do comportamento dinâmico do sistema para as perturbações mais frequentes da fase líquida, isto é, resposta ao impulso, resposta ao pedestal e resposta frequêncial são novamente efectuadas com as condições operatórias definidas por (ST_2), isto é, pela coluna com 0.1375 metros de diâmetro, preenchida com anéis Raflux de 15 milímetros de calibre numa altura de 1.10 metros, a operar sob 23°C e 1 bar de pressão, com um caudal volumétrico de 1.429E-05 metros cúbicos por segundo numa relação entre fases de 146 unidades. A malha de discretização utilizada foi mantida constante e contempla 20 pontos na altura e no tempo.

Os resultados obtidos são seguidamente apresentados de uma forma prática e não apresentaram comportamentos estranhos ou não-previsíveis.

6.5.1 - Resultados do modelo linear

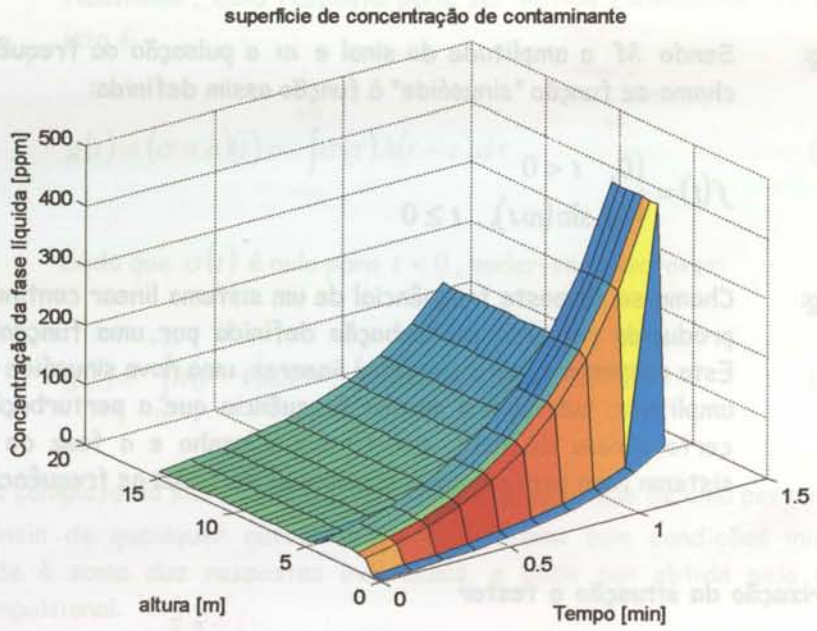


Figura 6.83 - Solução numérica do modelo dinâmico linear com uma perturbação em pedestal na concentração da fase líquida e na velocidade da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

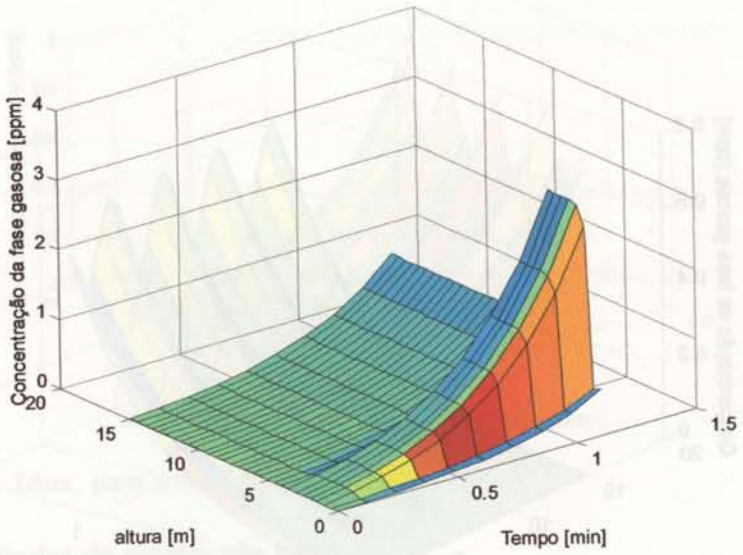


Figura 6.84 - Idem, para a fase gasosa

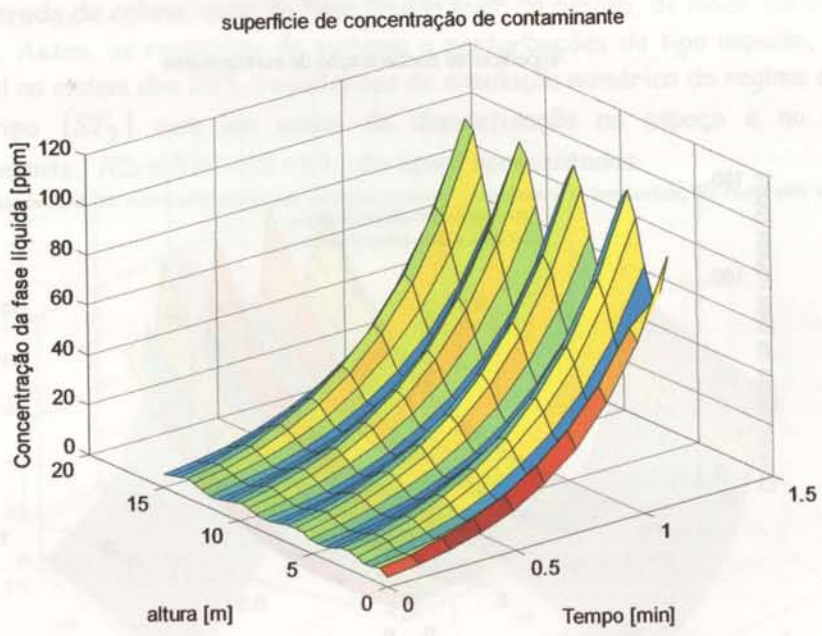


Figura 6.85 - Solução numérica do modelo dinâmico linear com uma perturbação do tipo sinusoidal na concentração da fase líquida e na velocidade da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

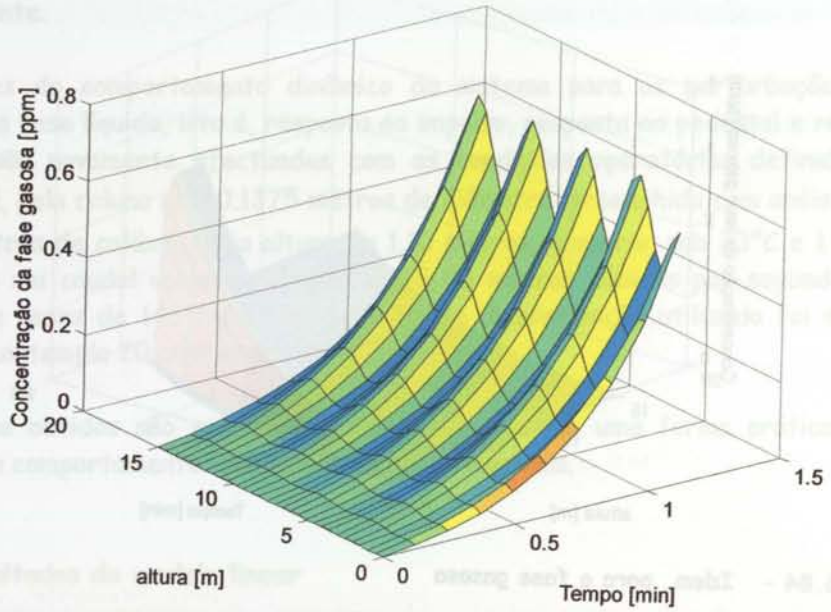


Figura 6.86 - Idem, para a fase gasosa

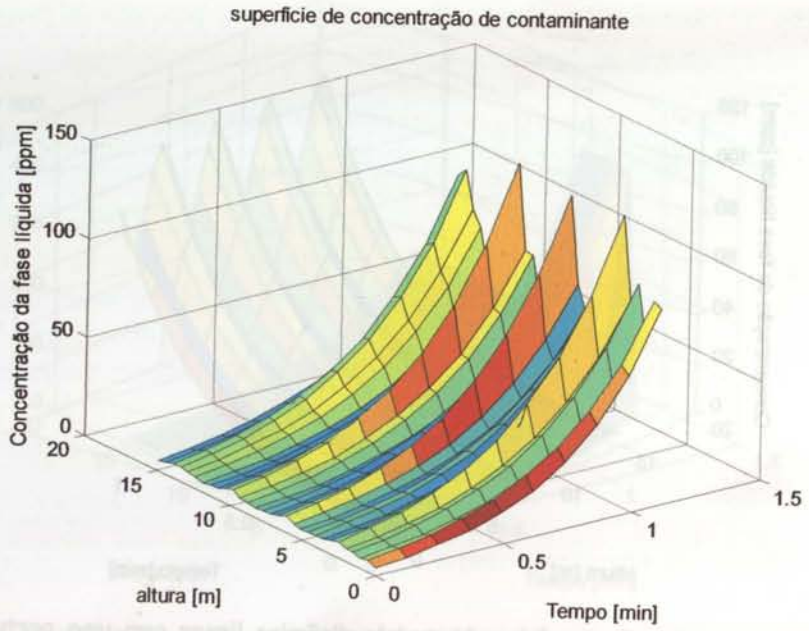


Figura 6.87 - Solução numérica do modelo dinâmico linear com uma perturbação do tipo sinusoidal na concentração da fase líquida e na velocidade da fase gasosa (variante com componentes aleatórias), nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

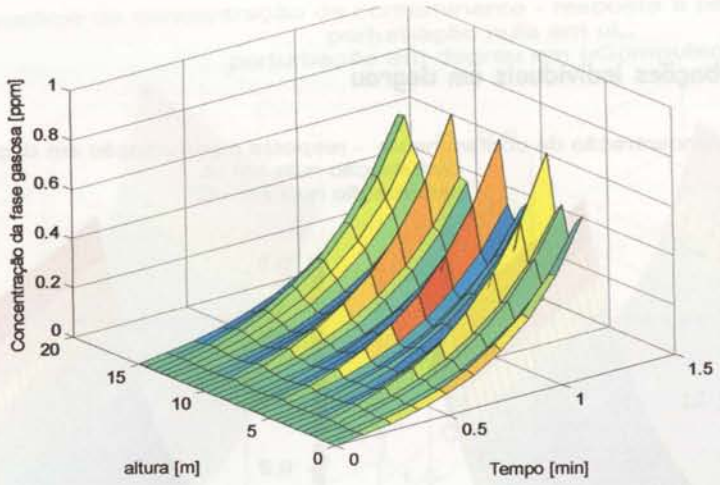


Figura 6.88 - Idem, para a fase gasosa

6.5.2 - Resultados do modelo não linear

Nesta fase de simulação considerou-se que o sistema pode ser submetido às perturbações mais frequentes, quer nos valores de concentração e de relação entre fases à entrada da coluna, quer da fase líquida quer da gasosa, de modo individual ou em simultâneo. Assim, as respostas do sistema a perturbações do tipo impulso, pedestal e frequêncial na ordem dos 20%, resultantes de simulação numérica do regime dinâmico na situação tipo (ST_2) com um passo de discretização no espaço e no tempo de, respectivamente, $NIz \times NIt = 19 \times 19$, são agora apresentadas.

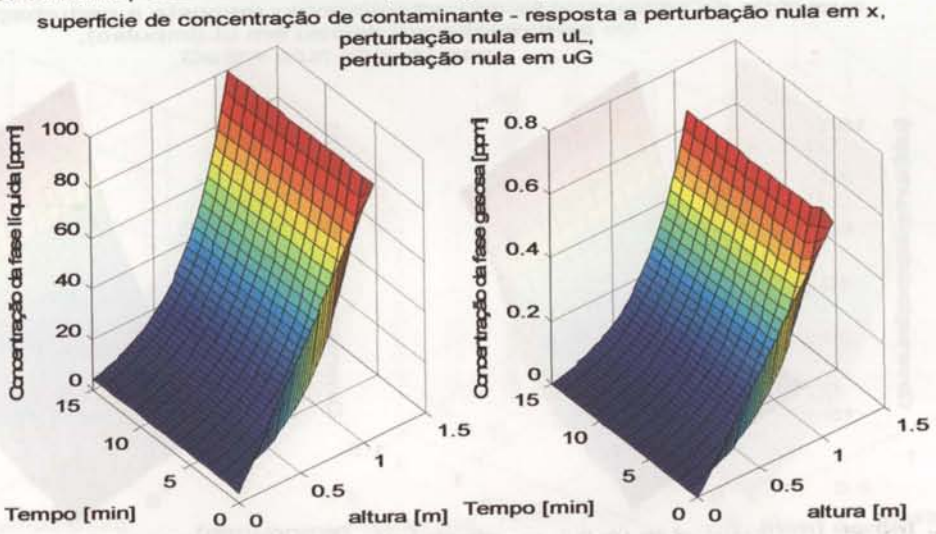


Figura 6.89 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação nula em todas as variáveis de entrada, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

i. Perturbações individuais em degrau

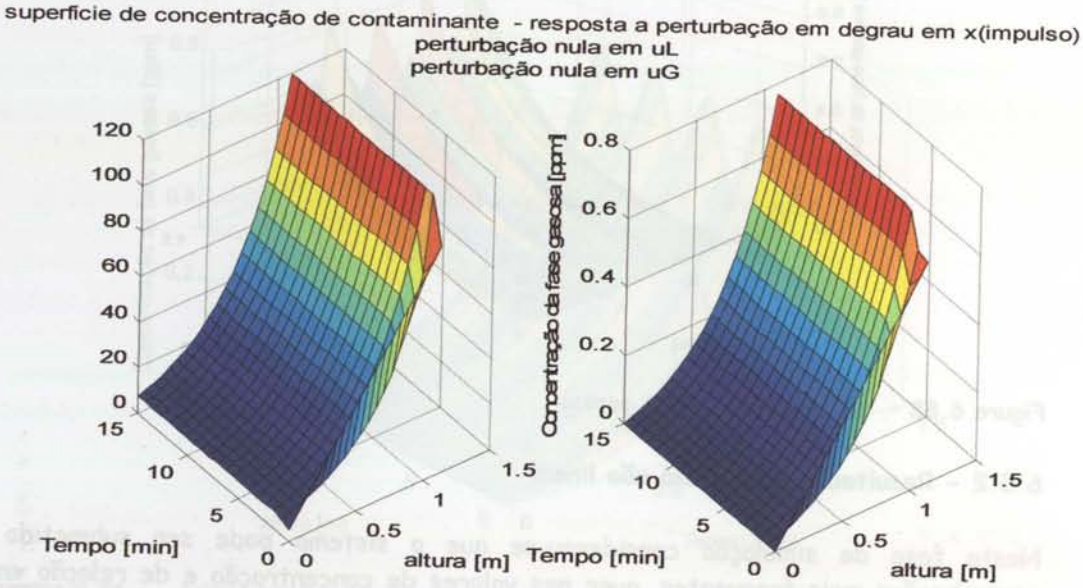


Figura 6.90 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em degrau na concentração da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

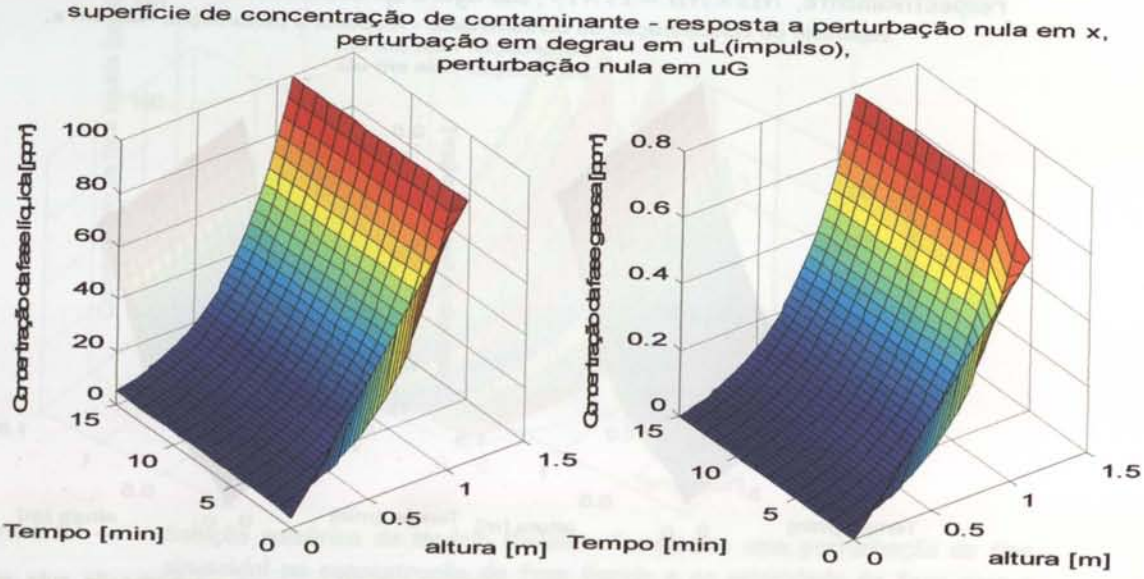


Figura 6.91 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em degrau na velocidade da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

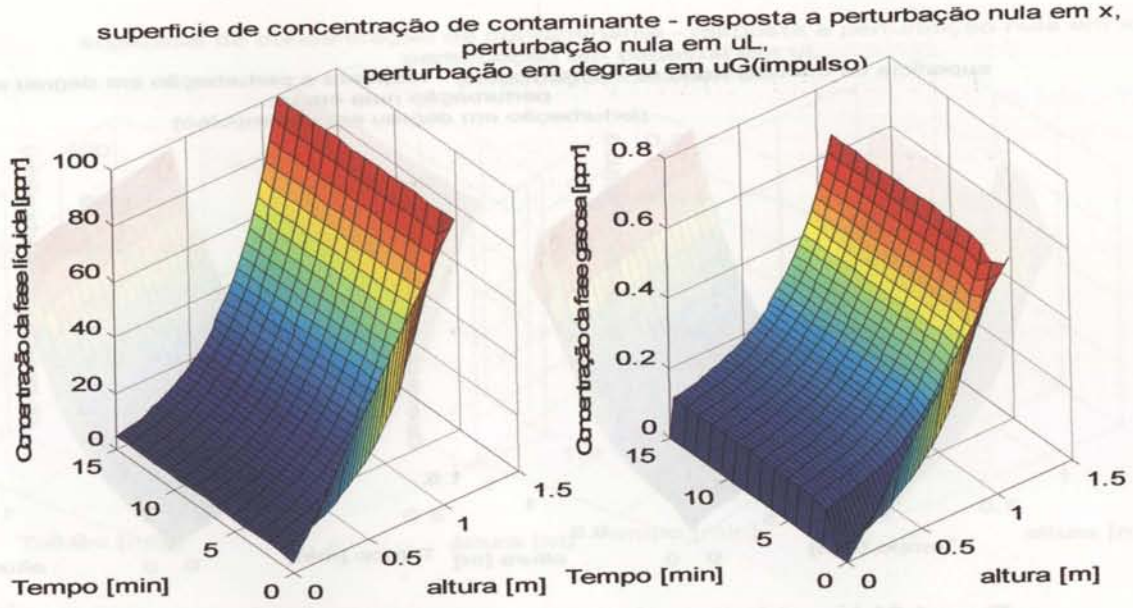


Figura 6.92 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em degrau na velocidade da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

ii. Perturbações simultâneas em degrau

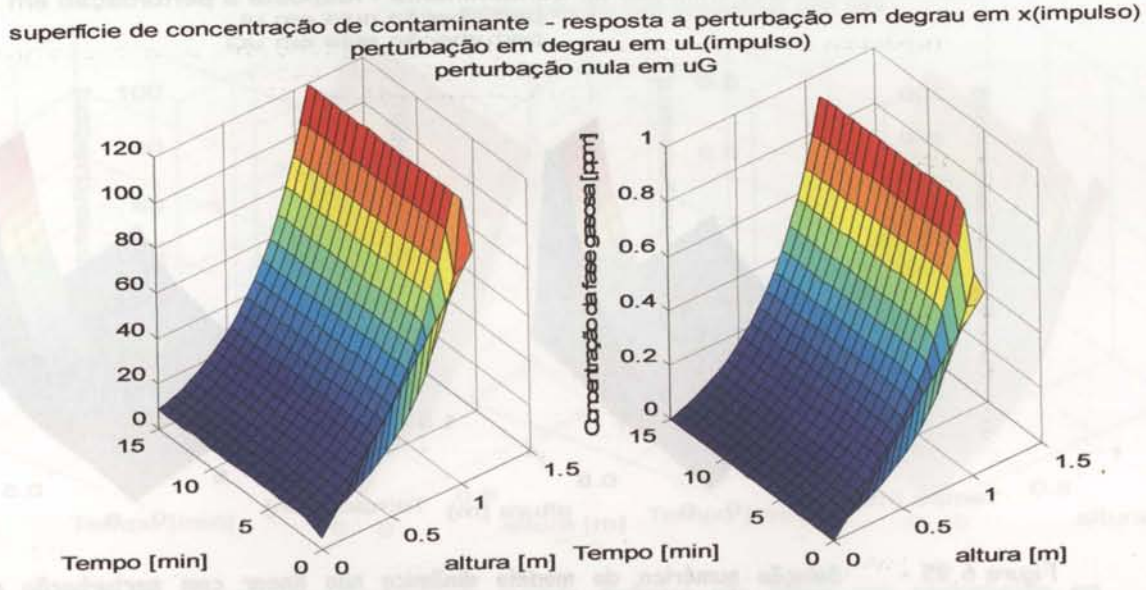


Figura 6.93 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em degrau na concentração e no caudal da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

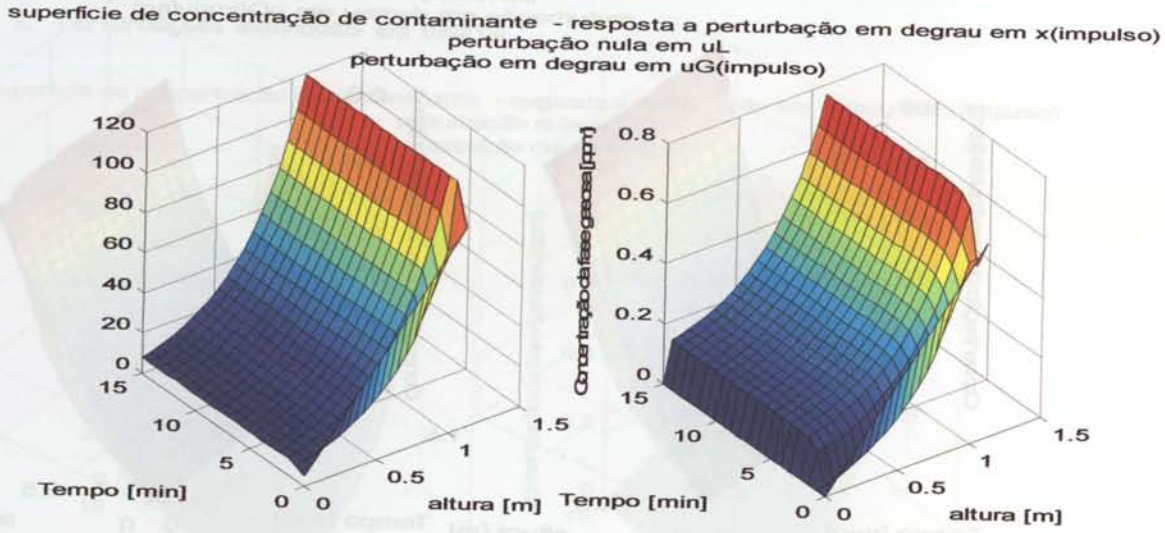


Figura 6.94 - **Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em degrau na concentração da fase líquida e no caudal da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação**

iii. Perturbações individuais em pedestal

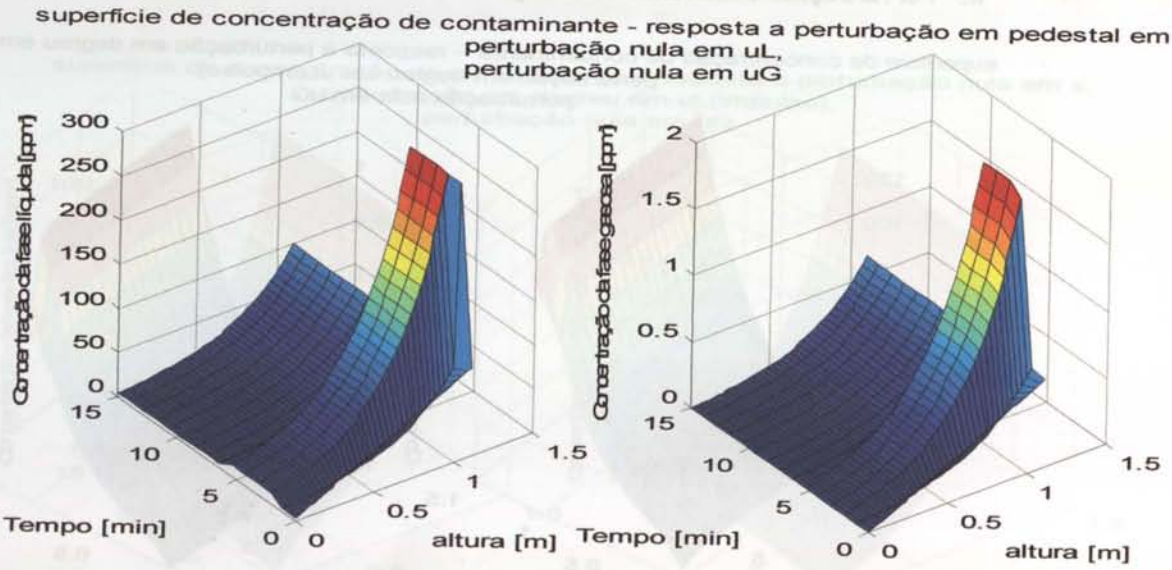


Figura 6.95 - **Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em pedestal na concentração da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação**

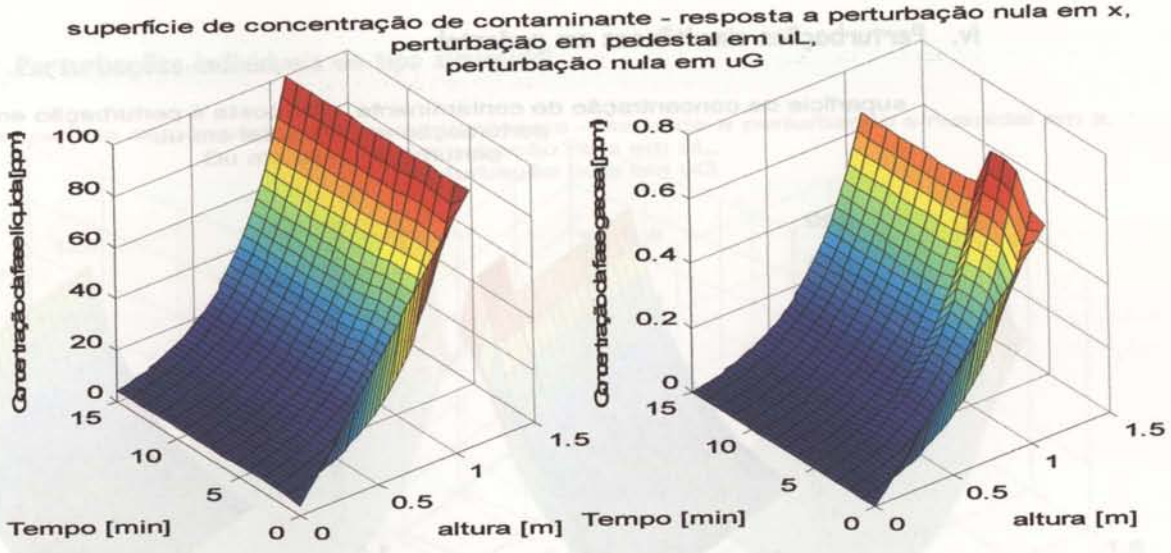


Figura 6.96 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em pedestal na velocidade da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

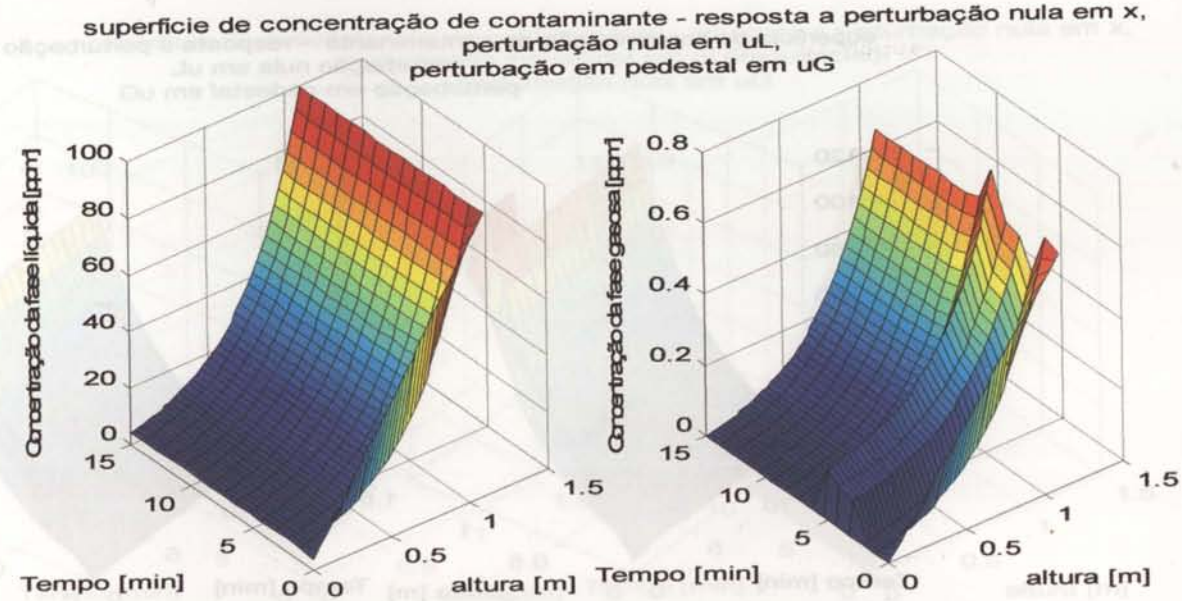


Figura 6.97 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em pedestal na velocidade da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

iv. Perturbações simultâneas em pedestal

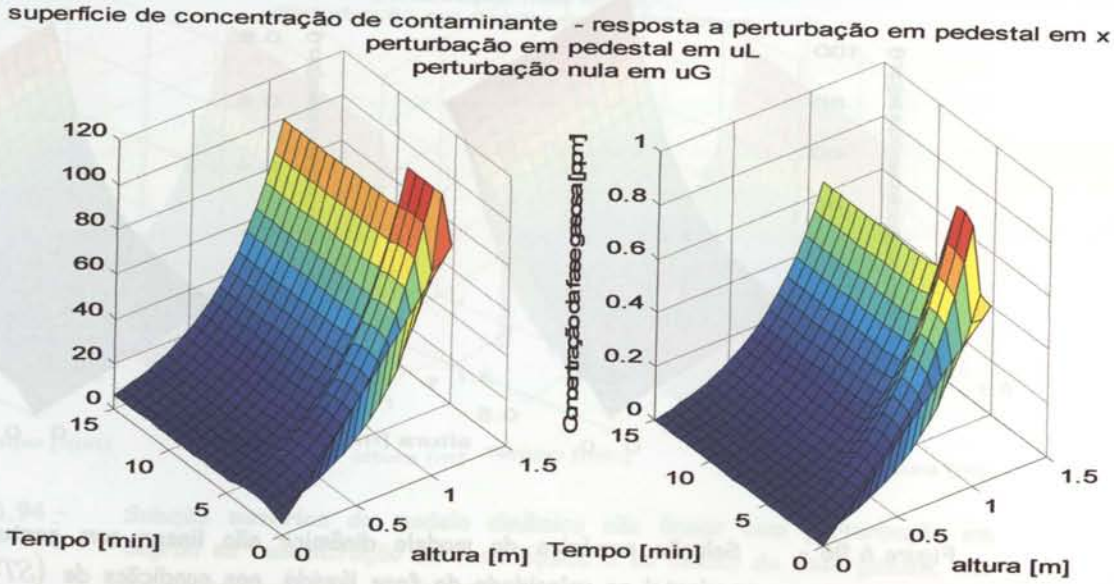


Figura 6.98 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em pedestal na concentração e no caudal da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

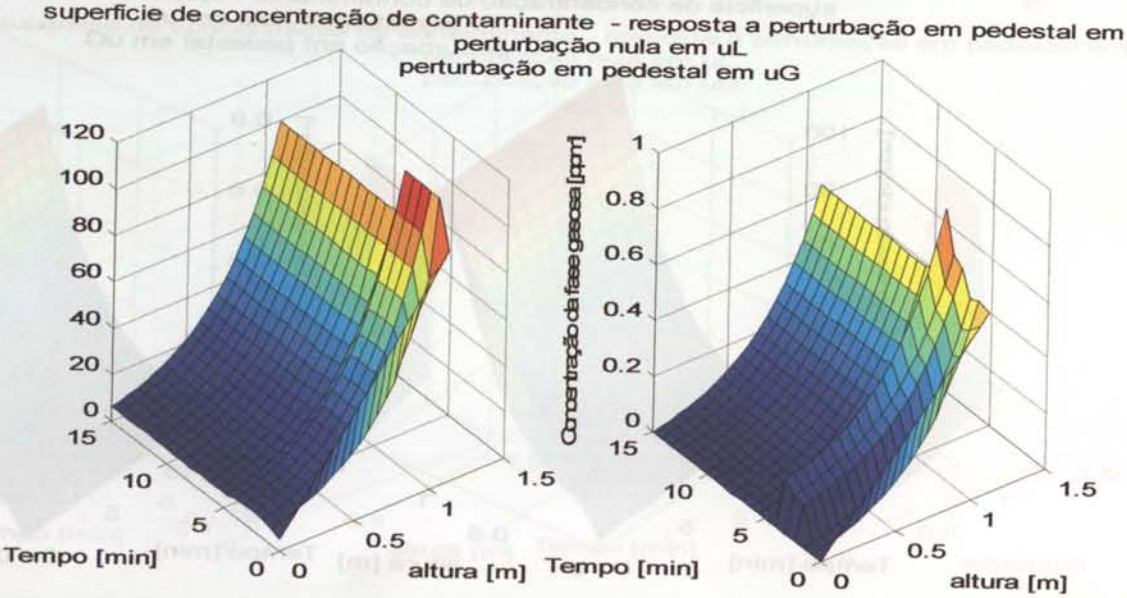


Figura 6.99 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação em pedestal na concentração da fase líquida e no caudal da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

v. Perturbações individuais do tipo sinusoidal

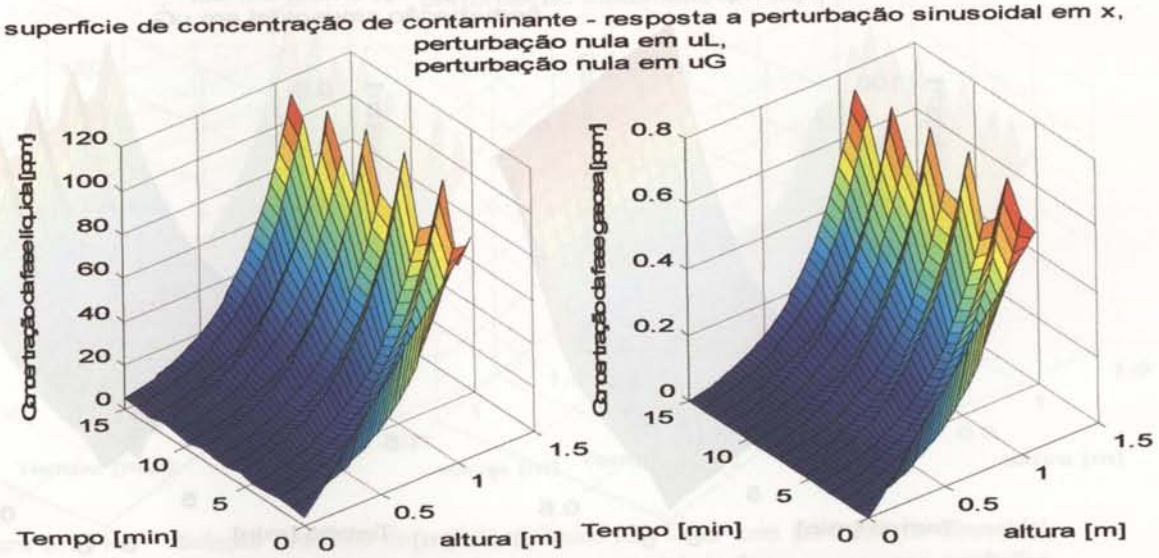


Figura 6.100 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação sinusoidal na concentração da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação 15 minutos de operação

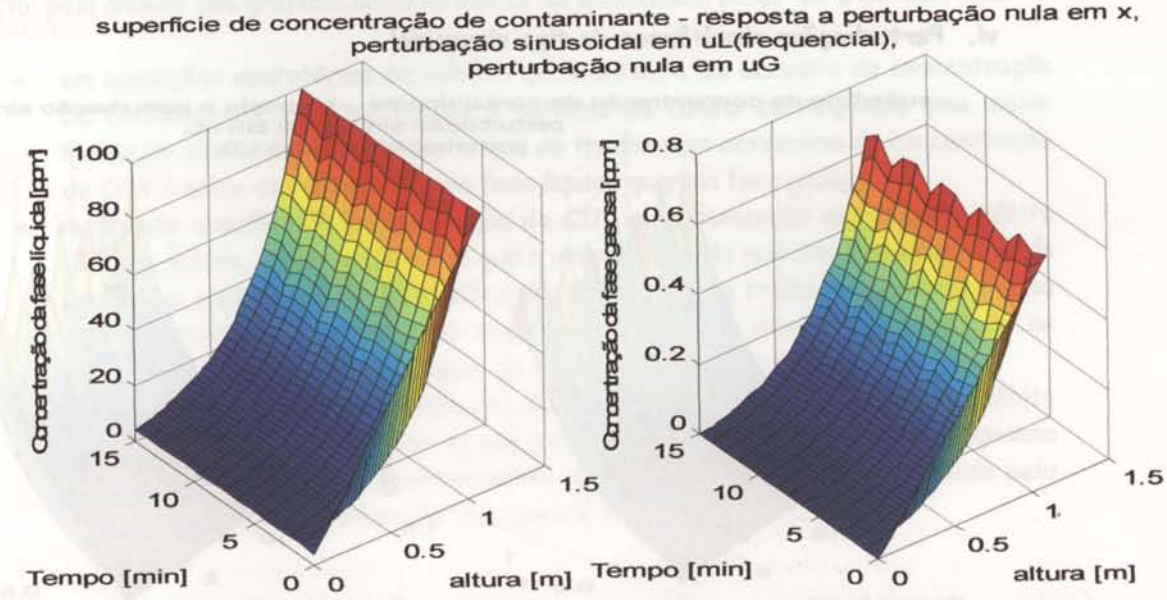


Figura 6.101 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação sinusoidal na velocidade da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

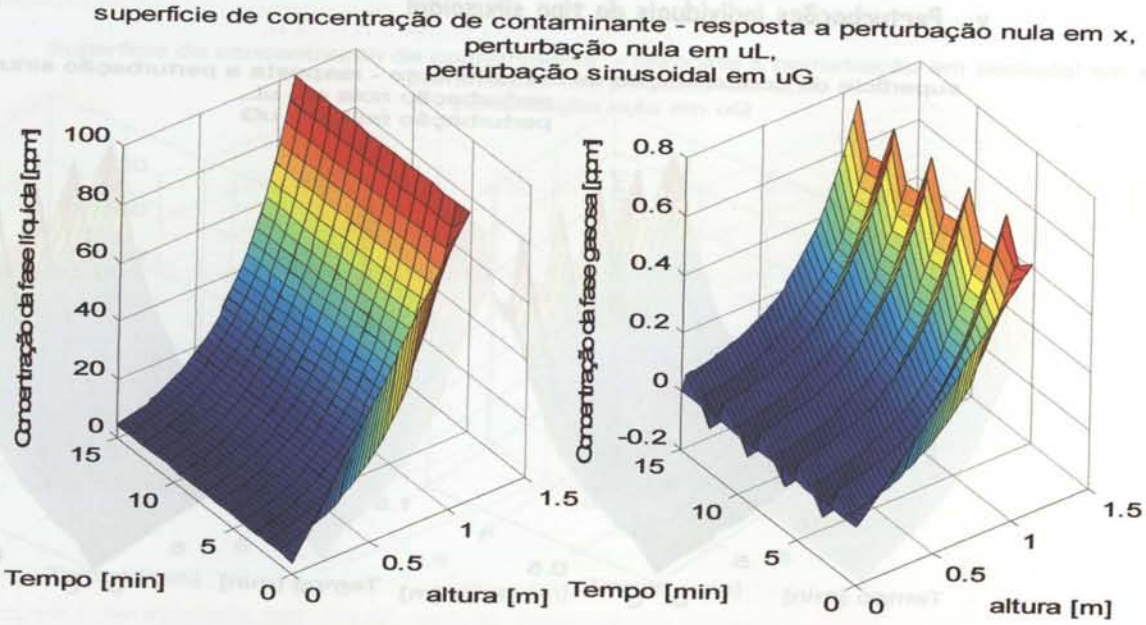


Figura 6.102 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação sinusoidal na velocidade da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

vi. Perturbações simultâneas do tipo sinusoidal

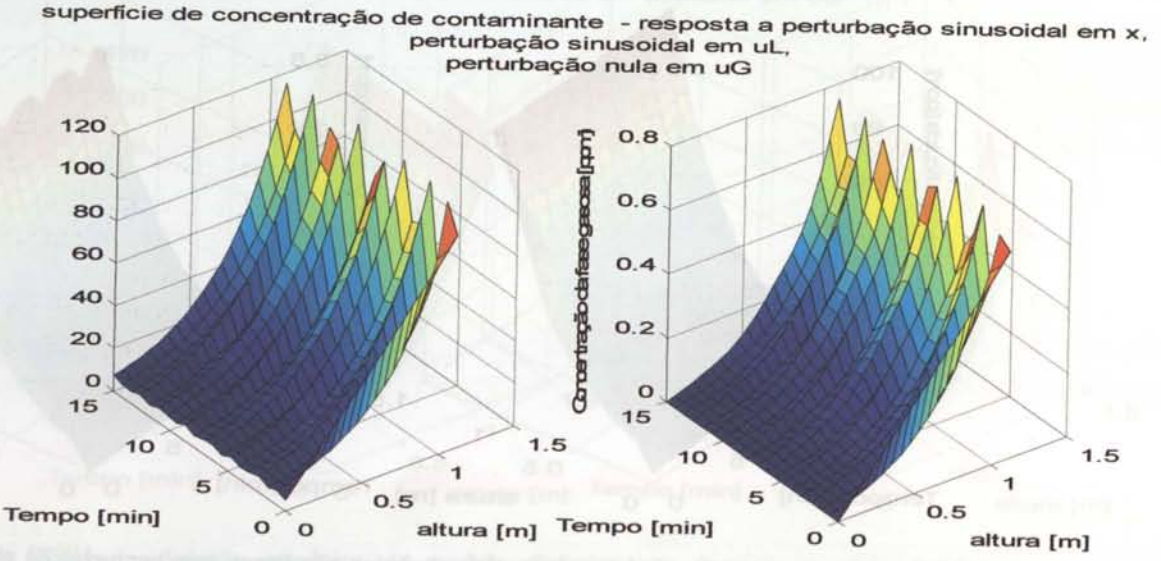


Figura 6.103 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação sinusoidal na concentração e no caudal da fase líquida, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

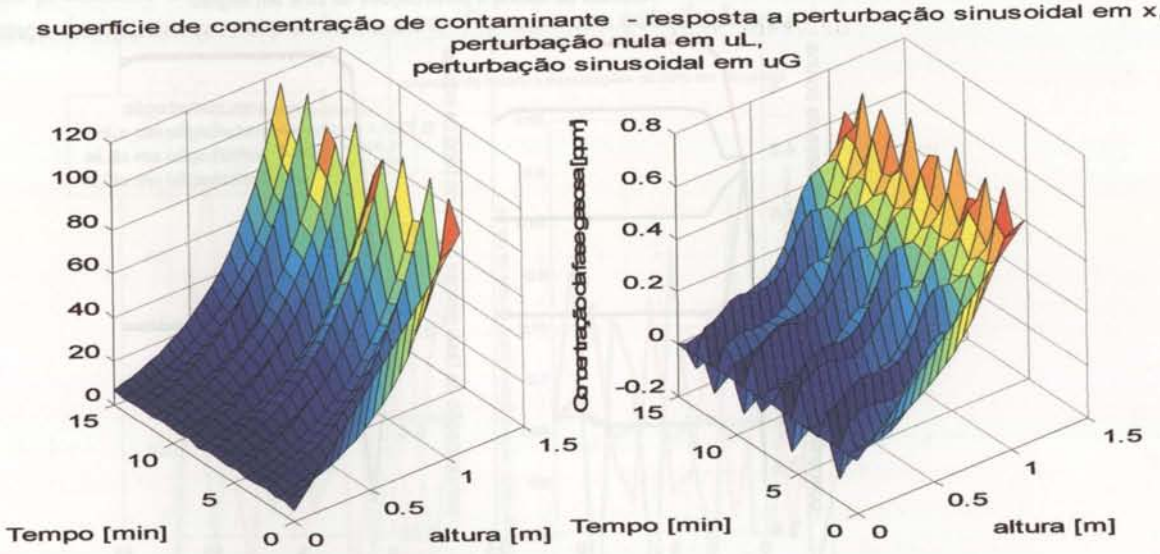


Figura 6.104 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação sinusoidal na concentração da fase líquida e no caudal da fase gasosa, nas condições de (ST_2), ao fim de 15 minutos de operação

Os resultados obtidos não apresentam comportamentos estranhos ou não-previsíveis. De facto, pela análise dos gráficos anteriormente apresentados, poder-se-á concluir que:

- em condições operatórias de débitos constantes, a um aumento da concentração de contaminante na fase líquida à entrada da coluna corresponde uma maior massa de contaminante a tratar o que se traduz num acréscimo da concentração de COV à saída da coluna, quer na fase líquida quer na fase gasosa.
- mantendo constante a concentração de COV na alimentação assim como débito da fase gasosa, pode verificar-se que a um aumento da velocidade da fase líquida uma maior quantidade de COV entra na coluna o que se traduz numa maior massa de contaminante a tratar pelo que, uma vez que o caudal de extracção se mantém invariante, a percentagem de remoção alcançada é menor.
- mantendo constante a concentração de COV na alimentação assim como débito da fase líquida, pode verificar-se que a um aumento da velocidade da fase gasosa uma maior quantidade de contaminante na fase líquida pode ser removido pelo que a percentagem de remoção alcançada é maior.

O grau de influência que cada um dos tipos de perturbação testados imprime ao sistema pode ser também analisado:

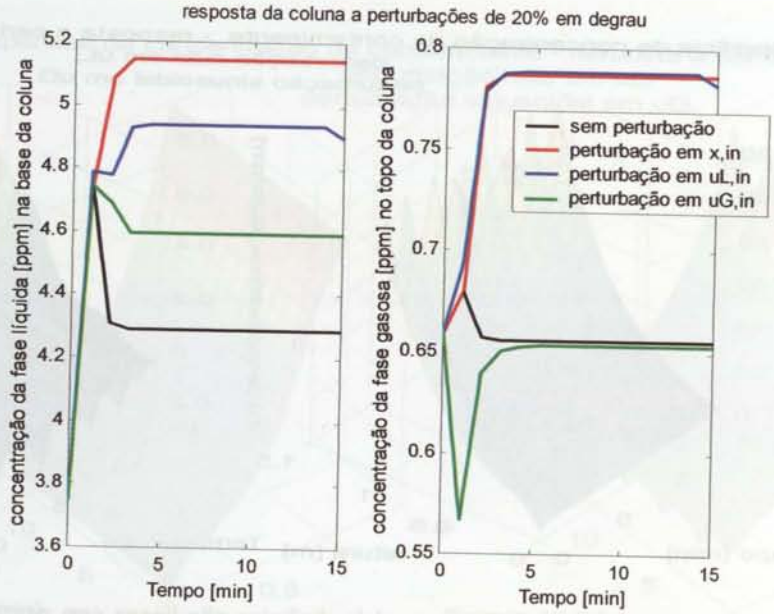


Figura 6.105 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação de 20% em degrau nas três variáveis de entrada, nas condições de (ST_4), ao fim de 15 minutos de operação

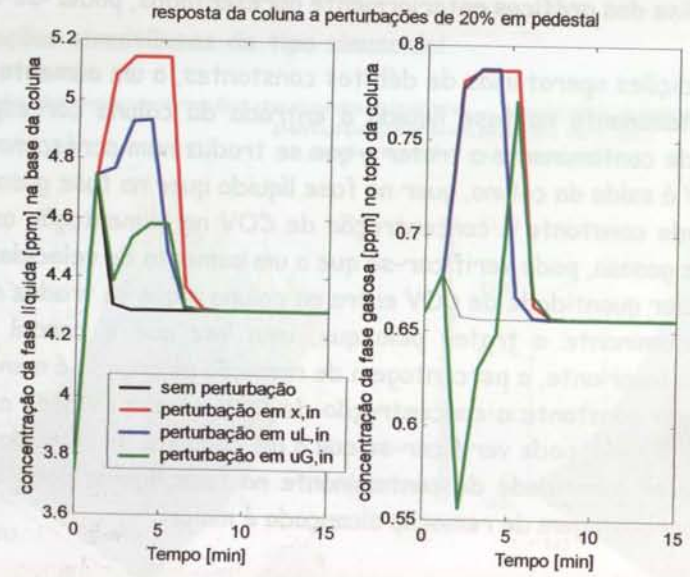


Figura 6.106 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação de 20% em pedestal nas três variáveis de entrada, nas condições de (ST_4), ao fim de 15 minutos de operação

Neste dois gráficos é evidente o efeito de sobre-elevação na fase líquida e de resposta inversa na fase gasosa. Este fenómeno não será de estranhar, sendo frequente neste

tipo de processos de transferência de massa. Para cada situação simulada, efectuou-se o balanço de massas correspondente e verificou-se que este fechava.

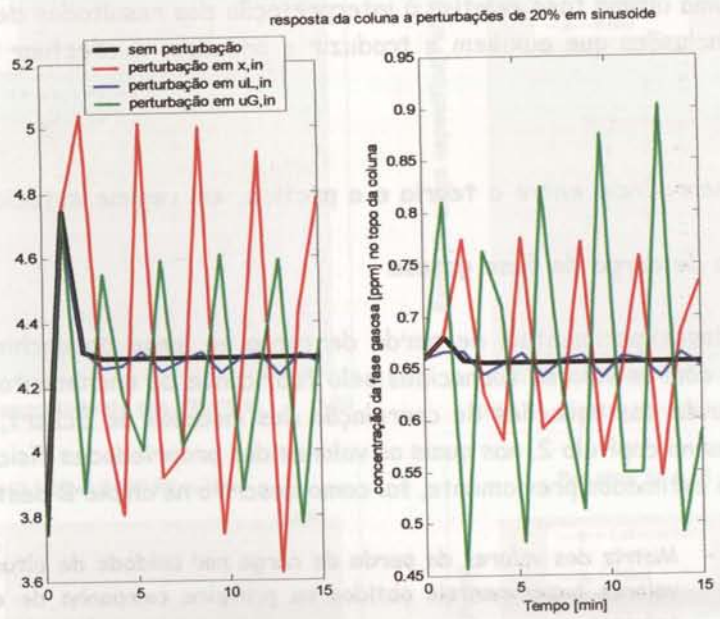


Figura 6.107 - Solução numérica do modelo dinâmico não linear com perturbação de 20% em sinusóide nas três variáveis de entrada, nas condições de (ST_4), ao fim de 15 minutos de operação

6.6 - Aferição da qualidade do modelo global

A exploração numérica dos modelos teóricos hidrodinâmico e de transferência de massa efectuada no ponto 3.2 do capítulo 3 vem confirmar o previsto aquando das respectivas presentações no capítulo 2, isto é, que a variação das condições operatórias, por mais reduzida que seja, influencia significativamente o comportamento de uma coluna com enchimento desordenado destinada ao arrastamento por ar e que todos modelos apresentados traduzem a realidade desta operação com um certo grau de aproximação.

Uma vez adquiridos os dados das variáveis envolvidas nas simulações laboratoriais, os quais foram já expostos no ponto 6.2 deste capítulo de forma clara e sintetizada para que pudessem ser informativos, e tendo como objectivo principal deste capítulo a validação do modelo global, nas suas versões física matemática e numérica, a qualidade do modelo, assim como a sua adequação a futuras interpretações de eventuais simulações sob condições operatórias distintas das então apresentadas, irá agora ser aferida pelo ajuste à realidade ensaiada através do recurso a análise estatística. Neste contexto, o estudo estatístico que se pretende realizar contempla diversas fases sendo

a primeira relativa à aquisição de dados, já exposta anteriormente, a segunda relativa à análise dos dados estatísticos, essencialmente ligada ao cálculo de medidas estatísticas, e por fim, uma última fase relativa à interpretação dos resultados de forma a permitir tirar as conclusões que auxiliem a traduzir o processo e efectuar as generalizações possíveis.

6.6.1 - Concordância entre a teoria e a pratica, em regime estacionário

i. A perda de carga da fase gasosa

Os resultados experimentais de perda de carga ao longo do enchimento são, agora, comparados com os valores fornecidos pelo fabricante do enchimento e com os valores obtidos através das equações de correlação dos modelos de Eckert, Robbins e Billet, apresentadas no capítulo 2, nas quais os valores das propriedades físicas da fase líquida e gasosa são estimados previamente, tal como descrito no anexo B desta tese.

Tabela 6.15 - Matriz dos valores da perda de carga por unidade de altura de enchimento - valores experimentais obtidos na primeira campanha de ensaios VS valores teóricos

Ensaio	Valores Experimentais	Valores do Fabricante	Ábaco de Eckert				Valores simulados pelo Modelo de Robbins	Valores simulados pelo Modelo de Billet
Nº	$[Pa.m^{-1}]$	$[Pa.m^{-1}]$	Abcissa	Ordenada	$[in_{H_2O}.ft^{-1}]$	$[Pa.m^{-1}]$	$[Pa.m^{-1}]$	$[Pa.m^{-1}]$
1	8,89	-	0,0000	0,0007	-	-	3,94	7,09
2	17,79	15,00	0,0000	0.0017	-	-	9,82	15,75
3	26,68	19,00	0,0000	0.0027	-	-	16,13	24,56
4	35,57	22,00	0,0000	0.0034	-	-	20,05	29,89
5	53,36	40,00	0,0000	0.0058	-	-	33,89	48,22
6	17,79	-	0.2874	0,0005	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	3,24	5,69
7	17,79	-	0.1561	0.0017	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	11,00	16,44
8	31,13	-	0.1213	0.0028	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	18,20	25,81
9	53,36	-	0.0910	0.0049	$\Delta P \approx 0.05$	$\Delta P \approx 40$	32,36	43,50
10	22,23	-	0.5999	0,0005	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	3,67	5,93
11	22,23	20,00	0.3258	0.0017	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	12,45	17,11
12	31,13	22,00	0.2849	0.0022	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	16,27	21,74
13	48,91	30,00	0.2533	0.0028	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	20,60	26,86
14	17,79	-	0.3448	0,0003	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	2,25	4,19
15	17,79	-	0.1561	0.0017	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	11,00	16,44
16	31,13	-	0.1820	0.0012	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	8,09	12,53
17	53,36	-	0.0993	0.0041	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	27,19	37,12
18	66,70	-	0.0910	0.0049	$\Delta P \approx 0.05$	$\Delta P \approx 40$	32,36	43,50

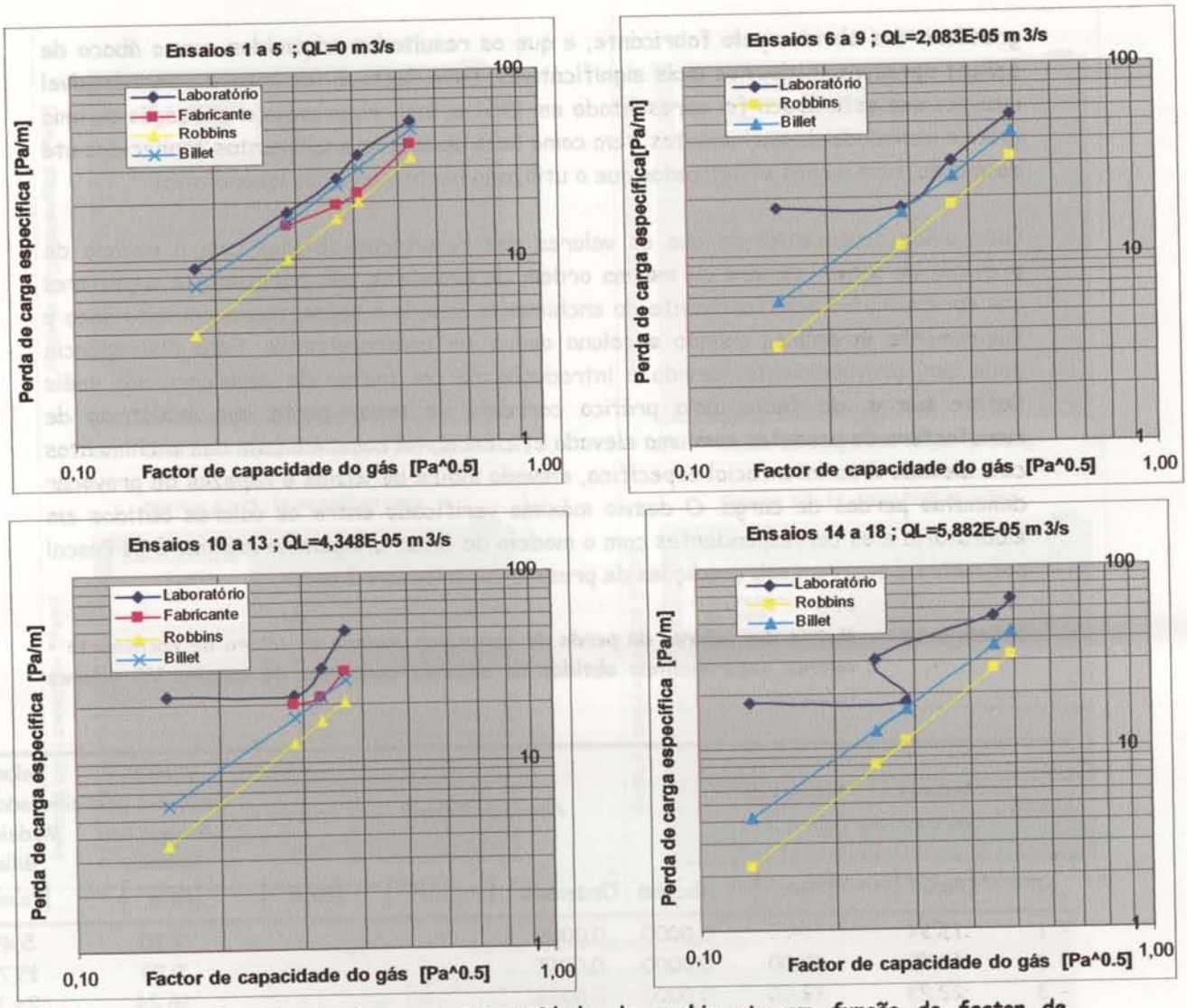


Figura 6.108 - Perda de carga por unidade de enchimento em função do factor de capacidade do ar, F_G - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios, e de simulação numérica

Os valores obtidos experimentalmente na primeira campanha estão em concordância com os valores previstos, pois verifica-se que, de facto, à medida que os caudais de líquido e de ar aumentam, o índice de vazios diminui e, por conseguinte, aumenta a perda de carga ao longo do enchimento. No entanto, os valores de perda de carga obtidos em laboratório são ligeiramente superiores aos sugeridos quer pelo fabricante quer pelos modelos de Eckert, Robbins e Billet.

Analisando mais detalhadamente a tabela anterior, poder-se-á concluir que os valores obtidos com os modelos de previsão de Billet e de Robbins são da mesma ordem de

grandeza dos obtidos pelo fabricante, e que os resultados adquiridos com o ábaco de Eckert apresentam desvios mais significativos. Este facto é facilmente compreensível uma vez que este ábaco foi apresentado em 1961 e, embora preveja a utilização de uma grande variedade de enchimentos, tem como base apenas os enchimentos conhecidos até essa data, bem menos sofisticados que o utilizado nesta simulação laboratorial.

Pode ainda acrescentar-se que os valores dos resultados obtidos com o modelo de previsão de Billet, embora da mesma ordem de grandeza, são ligeiramente superiores aos apresentados pelo fabricante do enchimento quando a coluna opera em leito seco e ligeiramente inferiores quando a coluna opera em contracorrente. Esta discrepância pode ser, provavelmente, devida à introdução de um factor de segurança nos anéis Raflux que é, de facto, uma prática corrente na maior parte das indústrias de manufactura de produtos com uma elevada eficiência, tal como é o caso dos enchimentos com elevada área interfacial específica, elevado índice de vazios e capazes de provocar diminutas perdas de carga. O desvio máximo verificado entre os valores obtidos em laboratório e os correspondentes com o modelo de Billet atingem no máximo 3.61 Pascal por metro e ocorrem sob condições de pressão superiores a 2 bar.

Tabela 6.16 - Matriz dos valores da perda de carga por unidade de altura de enchimento - valores experimentais obtidos na segunda campanha de ensaios VS valores teóricos

Ensaio	Valores Experimentais	Valores do Fabricante	Ábaco de Eckert				Valores simulados pelo Modelo de Robbins	Valores simulados pelo Modelo de Billet
Nº	$[Pa.m^{-1}]$	$[Pa.m^{-1}]$	Abcissa	Ordenada	$[in_{H_2O}.ft^{-1}]$	$[Pa.m^{-1}]$	$[Pa.m^{-1}]$	$[Pa.m^{-1}]$
1	13,34	-	0,0000	0.0005	-	-	2,90	5,45
2	17,79	15,00	0,0000	0.0017	-	-	9,83	15,76
3	22,23	18,00	0,0000	0.0028	-	-	16,24	24,71
4	17,79	-	0.2759	0.0005	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	3,23	5,69
5	22,23	16,00	0.1499	0.0017	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	10,95	16,42
6	26,68	25,00	0.1165	0.0028	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	18,12	25,77
7	40,02	40,00	0.0874	0.0049	$\Delta P \approx 0.05$	$\Delta P \approx 40$	32,21	43,44
8	26,68	20,00	0.3258	0.0017	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	12,45	17,11
9	40,02	22,00	0.2849	0.0022	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	16,27	21,74
10	48,91	32,00	0.2280	0.0034	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	25,43	32,49
11	53,36	60,00	0.1752	0.0058	$0.05 < \Delta P < 0.10$	$40 < \Delta P < 80$	43,06	52,5
12	26,68	20,00	0.3568	0.0017	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	12,73	17,24
13	40,02	32,00	0.2497	0.0034	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	26,01	32,72
14	53,36	60,00	0.1920	0.0058	$0.05 < \Delta P < 0.10$	$40 < \Delta P < 80$	43,96	52,79
15	22,23	-	0.7261	0.0005	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	3,86	6,02
16	24,01	20,00	0.3944	0.0017	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	13,08	17,39
17	44,47	30,00	0.3066	0.0028	$\Delta P < 0.05$	$\Delta P < 40$	21,65	27,28
18	62,25	55,00	0.2299	0.0049	$0.05 < \Delta P < 0.10$	$40 < \Delta P < 80$	38,49	45,99

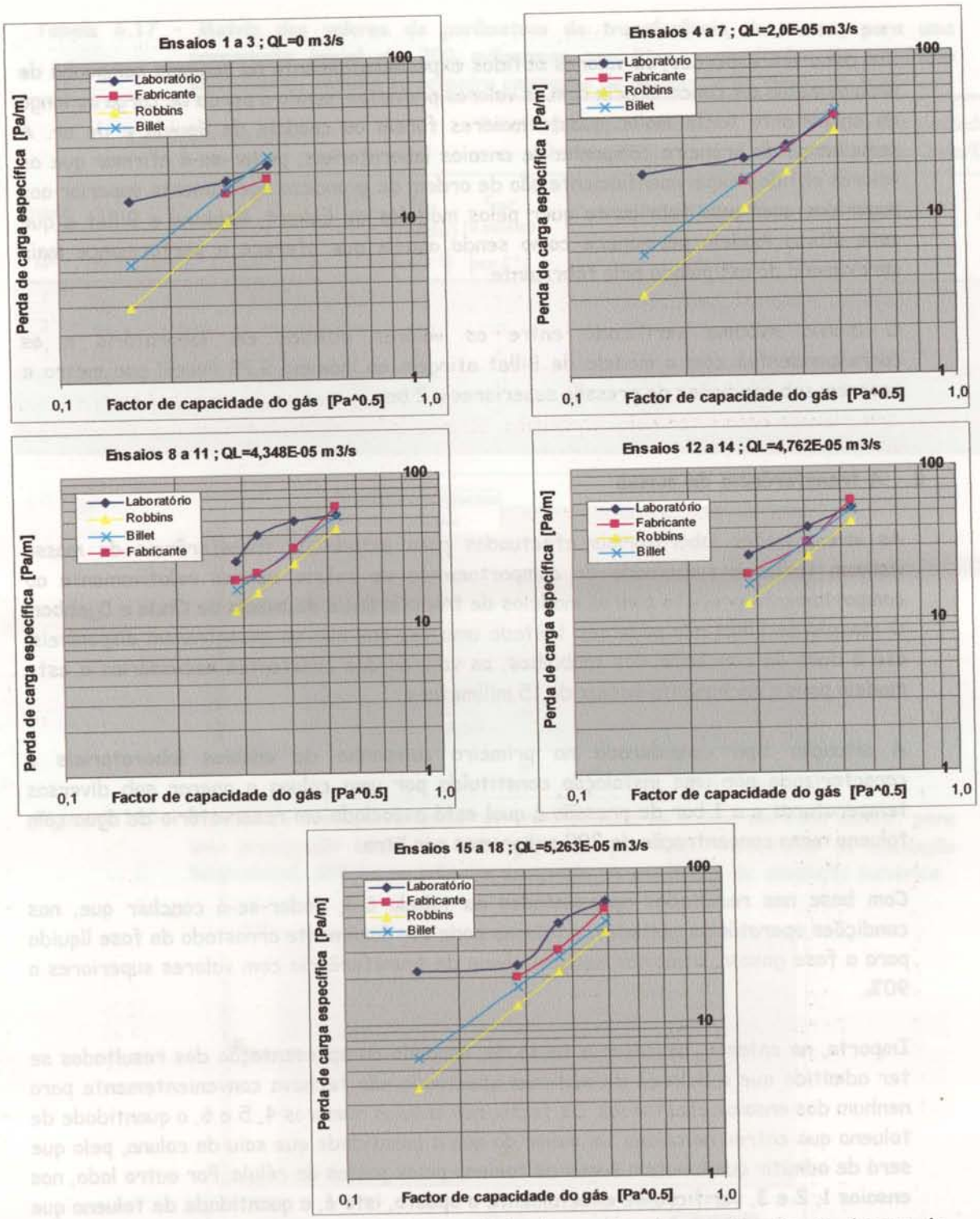


Figura 6.109 - Perda de carga por unidade de enchimento em função do factor de capacidade do ar, F_G - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios, e de simulação numérica

Tal como era esperado, os valores obtidos experimentalmente na segunda campanha de ensaios estão em concordância com os valores previstos, sendo a perda de carga ao longo do enchimento tanto maior quanto maiores forem os caudais de líquido e de ar. À semelhança da primeira campanha de ensaios laboratoriais, poder-se-á afirmar que os valores obtidos experimentalmente são de ordem de grandeza ligeiramente superior aos sugeridos quer pelo fabricante quer pelos modelos de Eckert, Robbins e Billet e que este último modelo permanece como sendo aquele que oferece a performance mais aproximada do estipulado pelo fabricante.

O desvio máximo verificado entre os valores obtidos em laboratório e os correspondentes com o modelo de Billet atingem no máximo 9.79 Pascal por metro e ocorrem sob condições de pressão superiores a 2 bar.

ii. A transferência de massa

As investigações laboratoriais efectuadas para estudo da transferência de massa visavam testar a fiabilidade do comportamento da coluna, apenas relativamente ao comportamento previsto com os modelos de transferência de massa de Onda e Djebbar. O modelo de Billet não pôde ser testado uma vez que não se encontraram disponíveis, até à data de conclusão dos trabalhos, os valores das constantes necessárias a este modelo para o enchimento Raflux de 15 milímetros.

A situação tipo considerada na primeira campanha de ensaios laboratoriais é caracterizada por uma instalação constituída por uma coluna a operar sob diversas temperaturas e a 1 bar de pressão à qual está associado um reservatório de água com tolueno numa concentração de 200 miligramas por litro.

Com base nos resultados apresentados na tabela 6.3, poder-se-á concluir que, nas condições operatórias testadas, o tolueno pode ser facilmente arrastado da fase líquida para a fase gasosa, atingindo sempre níveis de transferência com valores superiores a 90%.

Importa, no entanto, salientar o facto de, aquando da apresentação dos resultados se ter admitido que o balanço de material efectuado não fechava convenientemente para nenhum dos ensaios efectuados. De facto, nos ensaios números 4, 5 e 6, a quantidade de tolueno que entrou na coluna foi maior do que a quantidade que saiu da coluna, pelo que será de admitir que existem fugas de tolueno pelas juntas da célula. Por outro lado, nos ensaios 1, 2 e 3, verificou-se exactamente o oposto, isto é, a quantidade de tolueno que entrou na coluna foi inferior à quantidade que saiu da coluna, sugerindo que existiram erros na análise das amostras [Queirós, 2001].

Tabela 6.17 - Matriz dos valores de parâmetros de transferência de massa, para uma preparação inicial de 200 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios, e de simulação numérica

	Condições operatórios				Resultados experimentais [Queirós, 2001]						Resultados simulados com o Modelo de Onda/Djebbar	
Ensaio Nº	T [°C]	Q_L $[m^3.s^{-1}]$	Q_G $[m^3.s^{-1}]$	$\left(\frac{G}{L}\right)$	x_{in} (v.médio) $[mg.l^{-1}]$	x_{out} (v.médio) $[mg.l^{-1}]$	S	NTU	HTU [m]	K_La $[s^{-1}]$	K_La * $[s^{-1}]$	HTU * [m]
1	23	1,67E-05	2,11E-03	126	92	7	33	2,64	0,42	2,70E-03	3,00E-03	0,37
2	24	1,67E-05	3,31E-03	198	140	10	53	2,72	0,41	2,80E-03	3,10E-03	0,36
3	22	1,67E-05	6,06E-03	363	84	5	91	2,93	0,39	2,90E-03	3,00E-03	0,38
4	24	2,78E-05	6,06E-03	218	163	10	58	2,82	0,39	4,80E-03	4,70E-03	0,40
5	24	3,03E-05	4,41E-03	146	105	8	39	2,67	0,42	4,90E-03	5,00E-03	0,41
6	25	3,45E-05	2,11E-03	61	87	7	17	2,63	0,42	5,60E-03	5,60E-03	0,42

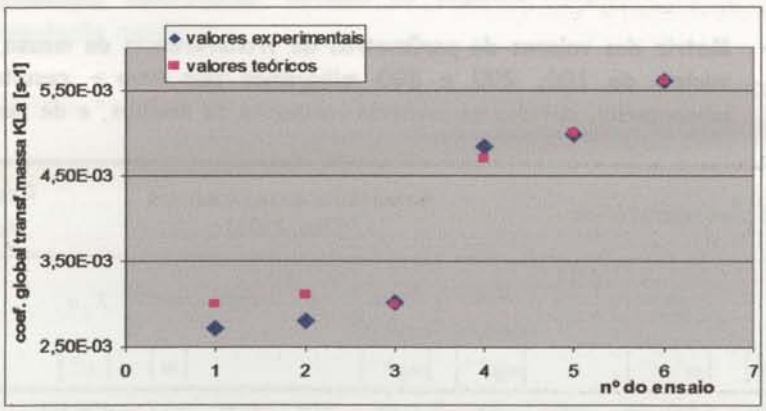


Figura 6.110 - Valores do coeficiente global de transferência de massa em cada ensaio, para uma preparação inicial de 200 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios, e de simulação numérica

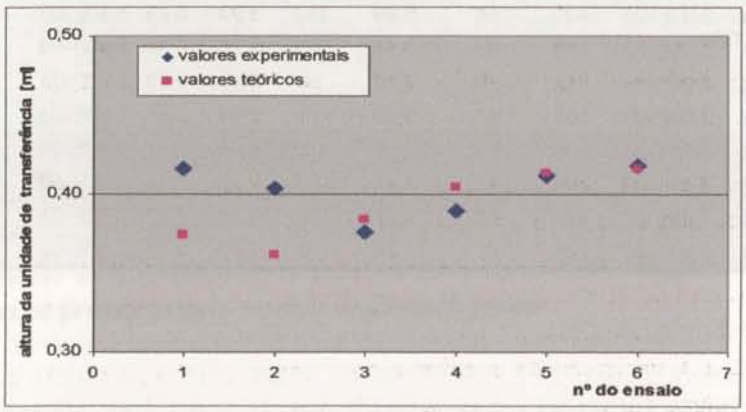


Figura 6.111 - Valores da altura da unidade de transferência de massa em cada ensaio, para uma preparação inicial de 200 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na primeira campanha de ensaios, e de simulação numérica

Neste estudo, os resultados obtidos para os coeficientes de transferência de massa, para a gama de caudais de líquido e de ar testadas, são coerentes com os pressupostos teóricos apresentados no capítulo 2. Nas condições operatórias encontradas, os valores obtidos nesta simulação laboratorial são da mesma ordem de grandeza que os previstos pelo modelo de Onda/Djebbar. Estas constatações eram esperadas pois é consensual considerar de entre estes modelos de transferência de massa que o modelo das duas resistências de Onda fornece um encaixe total mais favorável quando aplicado a transferência de compostos orgânicos voláteis da fase líquida para a fase gasosa [Perry, 1984], [Roberts, 1985], [Lamarche, 1989] e o posterior ajuste efectuado por Djebbar destina-se precisamente a contemplar enchimentos modernos como é o caso dos anéis Raflux.

Os resultados obtidos na segunda campanha de ensaios são, agora, apresentados na seguinte tabela:

Tabela 6.18 - Matriz dos valores de parâmetros de transferência de massa, para preparações iniciais de 100, 200 e 300 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios, e de simulação numérica

	Condições operatórios			Resultados experimentais [Otal, 2003]					Resultados simulados com o Modelo de Onda/Djebbar		
Ensaio	Q_L	Q_G	$\left(\frac{G}{L}\right)$	x_{in} (v.médio)	x_{out} (v.médio)	S	NTU	HTU	K_La	K_La^*	HTU^*
Nº	$[m^3.s^{-1}]$	$[m^3.s^{-1}]$		$[mgl^{-1}]$	$[mgl^{-1}]$			$[m]$	$[s^{-1}]$	$[s^{-1}]$	$[m]$
1	9,62E-06	3,85E-03	400	32	0,55	103	4,09	0,27	2,40E-03	2,00E-03	0,33
2	1,43E-05	3,85E-03	269	75	2,21	70	3,56	0,31	3,10E-03	2,70E-03	0,36
3	9,62E-06	2,09E-03	217	76	2,45	56	3,48	0,32	2,10E-03	2,00E-03	0,33
4	1,43E-05	2,09E-03	146	79	2,97	38	3,34	0,33	2,90E-03	2,70E-03	0,36
5	9,62E-06	3,85E-03	400	44	0,89	103	3,93	0,28	2,30E-03	2,00E-03	0,33
6	1,43E-05	3,85E-03	269	80	3,16	70	3,26	0,34	2,90E-03	2,70E-03	0,36
7	9,62E-06	2,09E-03	217	60	2,67	56	3,15	0,35	1,90E-03	2,00E-03	0,33
8	1,43E-05	2,09E-03	146	90	5,05	38	2,93	0,38	2,60E-03	2,70E-03	0,36
9	9,62E-06	3,85E-03	400	53	0,91	103	4,09	0,27	2,40E-03	2,00E-03	0,33
10	1,43E-05	3,85E-03	269	41	1,65	70	3,25	0,34	2,90E-03	2,70E-03	0,36
11	9,62E-06	2,09E-03	217	52	2,82	56	2,95	0,37	1,70E-03	2,00E-03	0,33
12	1,43E-05	2,09E-03	146	89	5,24	38	2,88	0,38	2,50E-03	2,70E-03	0,36

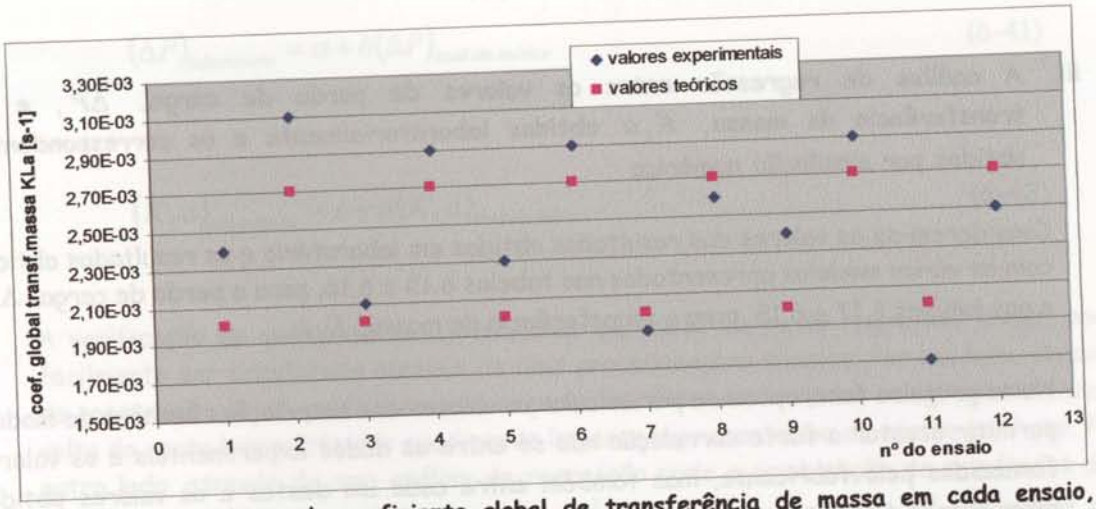


Figura 6.112 - Valores do coeficiente global de transferência de massa em cada ensaio, para uma preparação inicial de 200 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios, e de simulação numérica

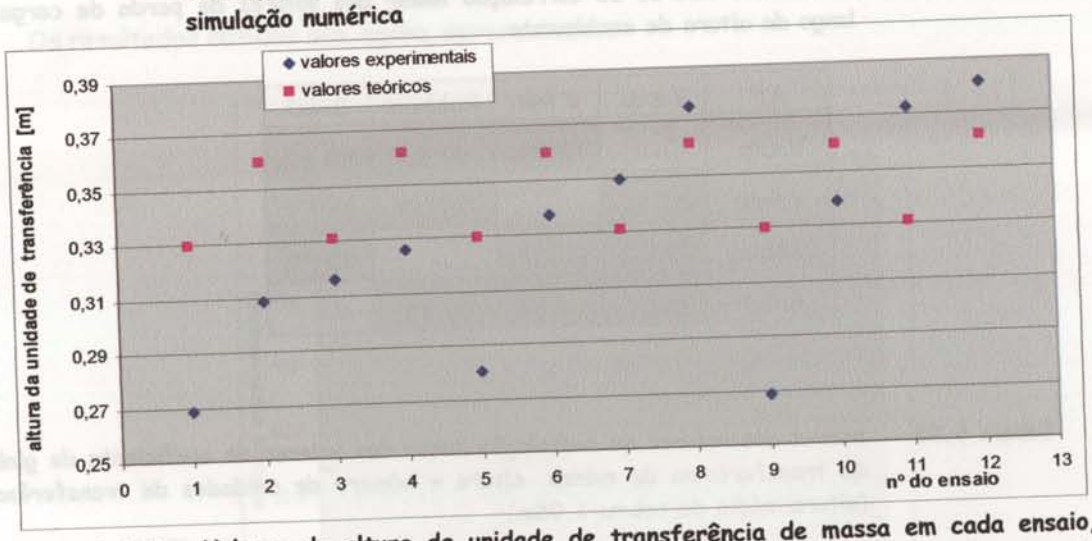


Figura 6.113 - Valores da altura da unidade de transferência de massa em cada ensaio, para uma preparação inicial de 200 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios, e de simulação numérica

Tal como na primeira campanha de ensaios laboratoriais, os resultados obtidos na segunda campanha são, também, coerentes com os pressupostos teóricos apresentados no capítulo 2, sendo os valores obtidos em cada simulação laboratorial da mesma ordem de grandeza que os previstos pelo modelo de Onda/Djebbar.

iii. A análise de regressão entre os valores de perda de carga, ΔP, e de transferência de massa, $K_L a$ obtidos laboratorialmente e os correspondentes obtidos por simulação numérica

Considerem-se os valores dos resultados obtidos em laboratório e os resultados obtidos com os vários modelos apresentados nas tabelas 6.15 e 6.16, para a perda de carga, ΔP, e nas tabelas 6.17 e 6.18, para a transferência de massa, $K_L a$.

Numa primeira fase, optou-se por calcular os valores das correlações lineares de modo a permitir atestar a forte correlação não só entre os dados experimentais e os valores fornecidos pelo fabricante, mas também entre cada um destes e os valores obtidos pelos outros dois autores de referência. Assim:

Tabela 6.19 - Matriz dos valores de correlação linear dos valores de perda de carga ao longo da altura de enchimento

ΔP	V.exp.	V.fab.	Robbins	Billet
V.exp.	-	87,1%	89,6%	88,6%
V.fab.	87,1%	-	98,0%	94,5%
Robbins	89,6%	98,0%	-	99,3%
Billet	88,6%	94,5%	99,3%	-

Tabela 6.20 - Matriz dos valores de correlação linear dos valores do coeficiente de global de transferência de massa, altura e número de unidades de transferência (altura média da coluna 1.08m)

	V.exp./ Djebbar
$K_L a$	82,3%
HTU	68,4%
NTU	100,0%

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que as variáveis analisadas, ΔP e $K_L a$, apresentam uma clara relação linear. Assim, para a avaliação da performance dos modelos teóricos, admitiram-se as seguintes equações de correlação entre valores laboratoriais e correspondentes obtidos com os modelos numéricos:

$$(\Delta P)_{laboratorio} = a + b(\Delta P)_{\text{mod}elo\ teórico} \quad (6\text{-}41)$$

e

$$(K_L a)_{laboratorio} = c + d(K_L a)_{\text{mod}elo\ teórico} \quad (6\text{-}42)$$

A verificação da qualidade do ajuste, dado por cada curva de regressão linear, pode facilmente ser constatado através de dois procedimentos simples. Por um lado, através da construção de um gráfico no qual se possa verificar se os dados se agrupam ou não à volta da recta bissectriz dos quadrantes ímpares representativa do ajuste perfeito. Por outro lado, através de uma análise de regressão onde a combinação de resultados dos valores do coeficiente de determinação, r^2, e do desvio padrão, SE, próximos de, respectivamente, da unidade e de zero, indicando uma qualidade satisfatória do ajuste.

Os resultados obtidos são, agora, apresentados.

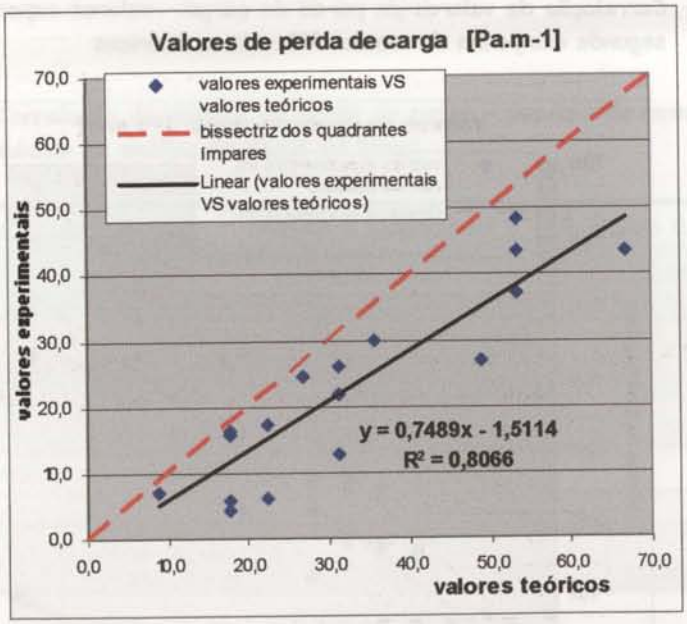


Figura 6.114 - Correlação de valores de perda de carga - valores experimentais obtidos na segunda campanha de ensaios VS valores teóricos

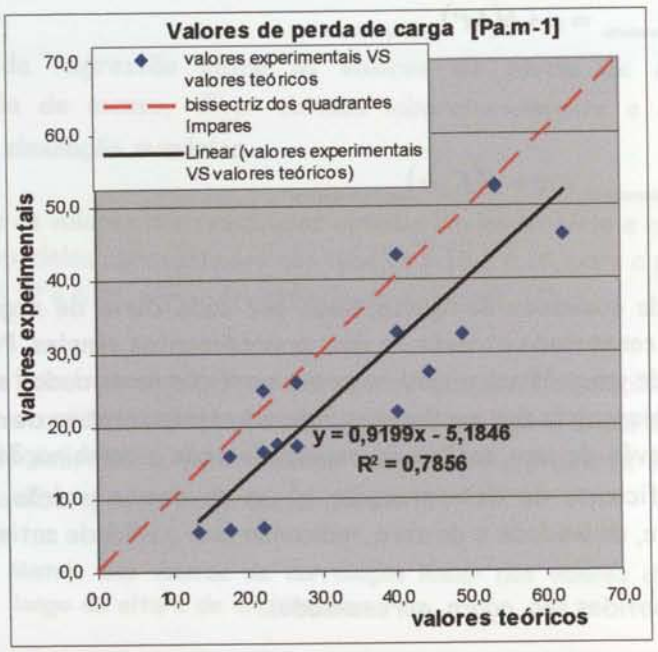


Figura 6.115 - Correlação de valores de perda de carga - valores experimentais obtidos na segunda campanha de ensaios VS valores teóricos

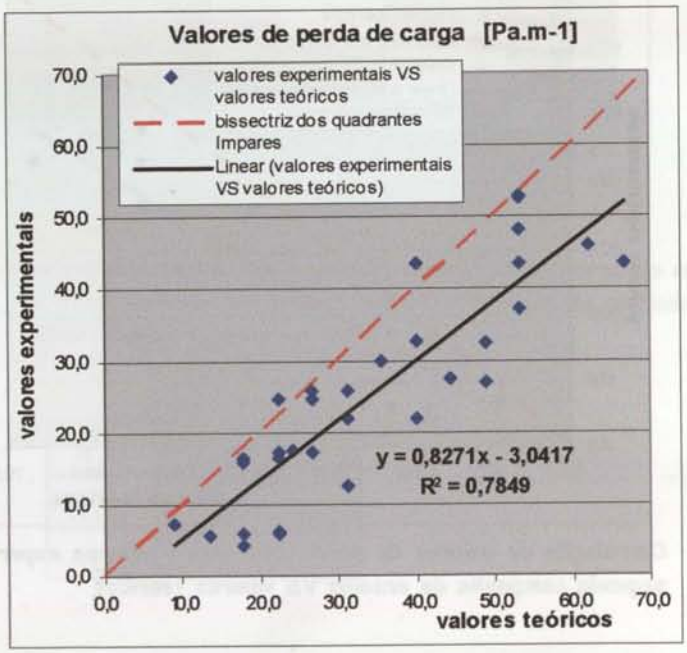


Figura 6.116 - Correlação de valores de perda de carga - valores experimentais obtidos nas duas campanhas de ensaios VS valores teóricos

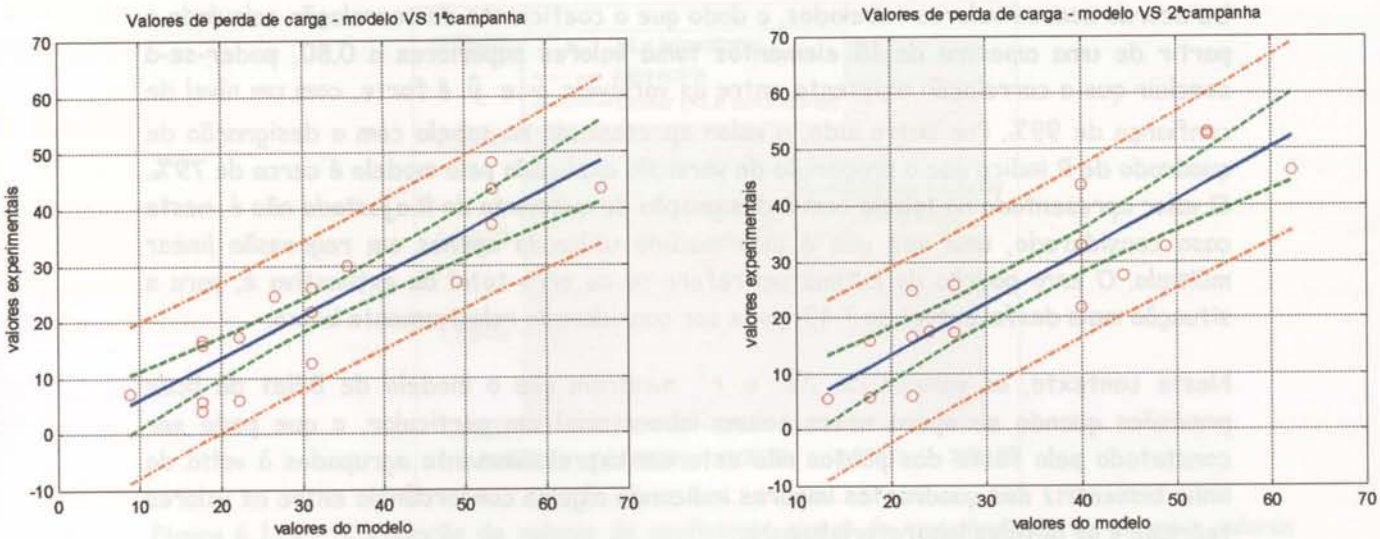


Figura 6.117 - Valores de perda de carga (vermelho), recta de regressão (azul), canal de confiança a 95% em torno da média (verde) e canal de confiança a 95% em torno da recta de regressão (laranja)

Tabela 6.21 - Correlação de valores de perda de carga - sumário de resultados obtidos no módulo de análise de dados do Excel

Estatística de regressão	Figura 6.114	Figura 6.115	Figura 6.116
R	0,898	0,886	0,886
Quadrado de R	0,807	0,786	0,785
Quadrado de R ajustado	0,794	0,772	0,779
Erro-padrão	7,49E+00	6,96E+00	7,23E+00
Observações	18	18	36
Coeficientes da recta de ajuste			
Interceptar (b_0)	7,7915906	11,59941	9,9112664
Variável X 1 (b_1)	1,0770718	0,854011	0,9490247

O coeficiente de correlação, apresentado na tabela com a designação de R, mede o grau de relacionamento linear entre os valores emparelhados de $\hat{y}$, valores experimentais do parâmetro perda de carga associado a uma determinada relação entre fases, e y, os correspondentes valores teóricos obtidos a partir do modelo de Billet. O seu valor, por ser superior ao valor crítico para o nível de significância adoptado, indica que existe correlação entre as variáveis y e $\hat{y}$.

De acordo com os valores tabelados, e dado que o coeficiente de correlação calculado a partir de uma amostra de 18 elementos toma valores superiores a 0.80, poder-se-á concluir que a correlação existente entre as variáveis y e $\hat{y}$ é forte, com um nível de confiança de 99%. Por outro lado, o valor apresentado na tabela com a designação de quadrado de R indica que a proporção de variação explicada pelo modelo é cerca de 79%. O valor apresentado na tabela com a designação de quadrado de R ajustado não é, neste caso considerado, uma vez que é uma medida utilizada apenas em regressão linear múltipla. O erro padrão da estimativa refere-se ao erro total da estimativa e, para a situação mais desfavorável de 7.49, pode ser considerado relativamente baixo.

Neste contexto, os valores de SE e r^2 mostram que o modelo de Billet dá boas previsões quando se opera nesta coluna laboratorial em particular, o que pode ser constatado pelo facto dos pontos não estarem expressivamente agrupados à volta da linha bissectriz dos quadrantes ímpares indicando alguma concordância entre os valores teóricos e os obtidos laboratorialmente.

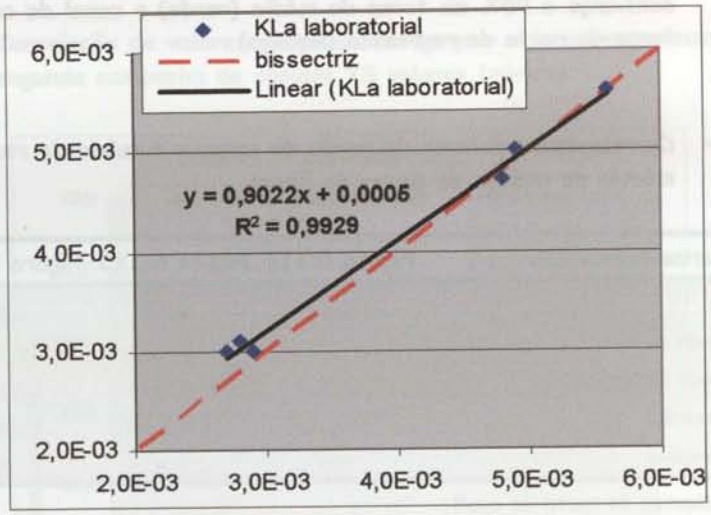


Figura 6.118 - Correlação de valores de coeficiente global de transferência de massa - valores experimentais obtidos na primeira campanha de ensaios VS valores teóricos

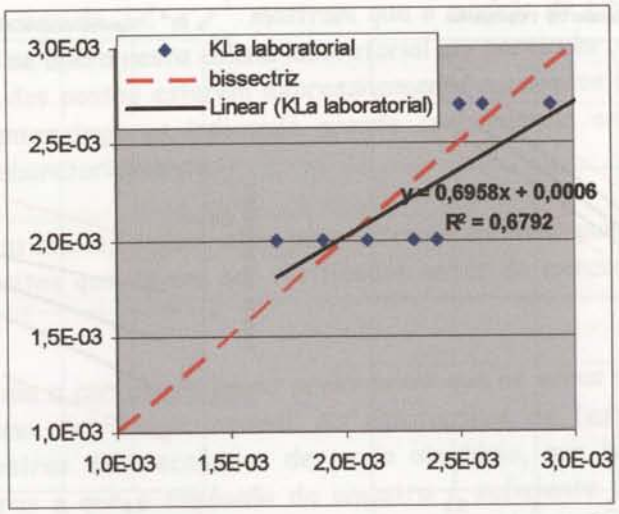


Figura 6.119 - Correlação de valores de coeficiente global de transferência de massa - valores experimentais obtidos na segunda campanha de ensaios VS valores teóricos

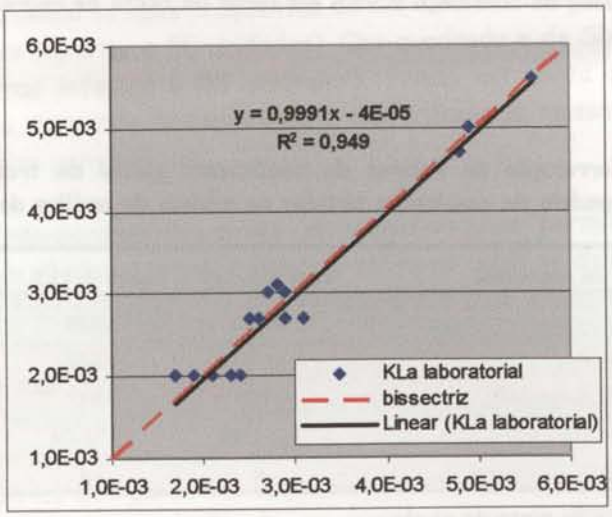


Figura 6.120 - Correlação de valores de coeficiente global de transferência de massa - valores experimentais obtidos nas duas campanhas de ensaios VS valores teóricos

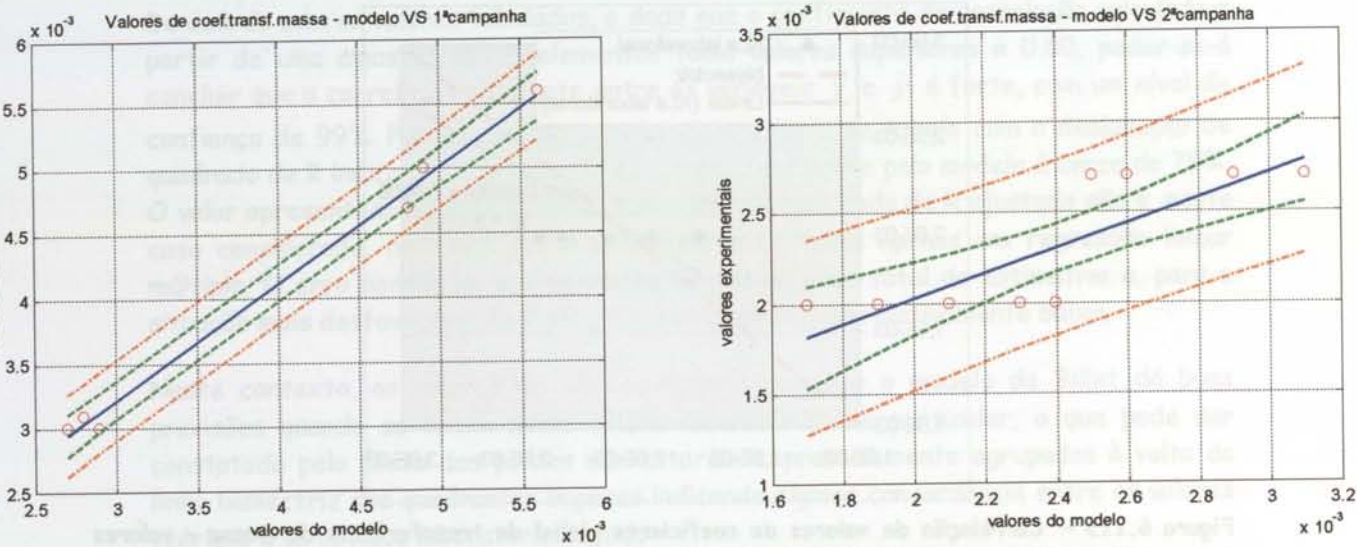


Figura 6.121 - Valores de coeficiente global de transferência de massa (vermelho), recta de regressão (azul), canal de confiança a 95% em torno da média (verde) e canal de confiança a 95% em torno da recta de regressão (laranja)

Tabela 6.22 - Correlação de valores de coeficiente global de transferência de massa - sumário de resultados obtidos no módulo de análise de dados do Excel

Estatística de regressão	Figura 6.118	Figura 6.119	Figura 6.120
R	0,996	0,824	0,974
Quadrado de R	0,993	0,679	0,949
Quadrado de R ajustado	0,991	0,647	0,946
Erro-padrão	1,22E-04	2,57E-04	2,47E-04
Observações	6	12	18
Coeficientes da recta de ajuste			
Interceptar	-0,000525317	0,000180952	0,000191024
Variável X 1	1,100487805	0,976190476	0,94983962

Tal como anteriormente, e de acordo com os valores agora obtidos, e dado que o coeficiente de correlação calculado a partir de uma amostra de 18 elementos toma valores superiores a 0.97, poder-se-á concluir que a correlação existente entre as variáveis y e $\hat{y}$ é forte, com um nível de confiança de 99%. O valor apresentado na tabela com a designação de quadrado de R indica que a proporção de variação explicada pelo modelo é cerca de 95%. O erro padrão da estimativa refere-se ao erro total da estimativa e, para a situação mais desfavorável de 2,47E-04 pode ser considerado extremamente baixo.

Neste contexto, os valores de SE e r^2 mostram que o modelo de Onda/Djebbar dá boas previsões quando se opera nesta coluna laboratorial em particular, o que pode ser constatado pelo facto dos pontos estarem expressivamente agrupados à volta da linha bissectriz dos quadrantes ímpares indicando grande concordância entre os valores teóricos e os obtidos laboratorialmente.

Todos os testes estatísticos, sejam eles paramétricos ou não paramétricos, têm pressupostos ou requisitos que devem ser verificados antes da execução de qualquer análise estatística.

Os métodos que utilizam a correlação linear pressupõem que os erros na obtenção dos dados obedecem a uma distribuição normal. As estatísticas de teste paramétricas assumem que as amostras são recolhidas de modo aleatório, que há independência intrínseca das amostras e que a dimensão de amostra é suficiente para que não se verifiquem violações do pressuposto de normalidade, de modo a não comprometer o teste. Essa normalidade pode ser avaliada pela observação visual da representação gráfica das distribuições de frequência (histogramas, normal Q-Q-plots, etc.) ou por testes de normalidade sendo os mais frequentes os testes de Kolmogorov-Smirnov (para um número de amostras superior a 50 unidades), Qui-quadrado e de Shapiro-Wilk (para um número de amostras inferior a 50 unidades). Tendo em conta o tipo de dados concretos em presença, de perda de carga e de transferência de massa, não se justifica efectuar qualquer análise paramétrica.

A técnica estatística não-paramétrica ou de *"distribuition free"* permite a execução de testes em amostras recolhidas de modo aleatório sobre as quais se desconhece a forma de distribuição. De facto, estes testes não-paramétricos implicam muito poucos pressupostos relativamente à natureza dos dados, não são sistemáticos mas são, regra geral, considerados menos robustos que os testes paramétricos. Como exemplos deste tipo de testes que permitem verificar a igualdade de uma distribuição em duas amostras emparelhadas, destacam-se os dois mais populares, isto é, o teste dos sinais (Sign test) e o teste não paramétrico dos pares correspondentes em filas sinalizadas de Wilcoxon (The Wilcoxon Signed Rank Test). Tendo em conta o tipo de dados concretos em presença não se considerou necessário recorrer a estatísticas não paramétricas.

6.6.2 - Concordância entre a teoria e a pratica, em regime transiente

A reprodução em laboratório de (ST_3), isto é, a simulação do arrastamento por ar do tolueno dissolvido da água efectuada sob uma temperatura operatória de 27ºC, valores da concentração de tolueno, nas fases líquida e gasosa à entrada da coluna de, respectivamente, 100 e 0 miligramas por litro, e caudal volumétrico de água, Q_L, com valor constante de 1.429x10-5 metros cúbicos por segundo, para uma relação entre

fases de 146 e com introdução de uma perturbação em degrau na concentração da fase líquida à entrada da coluna, traduzida por um incremento de tolueno na água passando este valor a ser, em regime transiente, de 500 miligramas por litro não foi exequível. De facto, não foi possível garantir as condições operatórias relativas à concentração de tolueno na água à entrada da coluna. Assim, e por uma questão de organização, as condições operatórias da situação tipo testada laboratorialmente passar-se-á a denominar (ST_4) e corresponderá à situação (ST_3) com correcção nos valores de concentração de tolueno na água à entrada da coluna em estado estacionário e dinâmico de, respectivamente, 13.50 e 30 miligramas por litro.

Os resultados obtidos, apresentados na tabela 6.5 e com correspondente representação gráfica na figura 6.10, evidenciam um efeito de "overshooting" (sobre-elevação) nos valores da concentração à saída da coluna nos instantes iniciais tendendo posteriormente para uma ligeira estabilização. Este facto pode ser explicado devido a três factores claros patentes num ensaio desta natureza. Por um lado, as condições operatórias de temperatura registadas apresentavam valores francamente elevadas nesta época do ano por comparação com a temperatura ambiental que se verifica numa água subterrânea real e para a qual é adequado este processo de remoção. Por outro lado, as dificuldades na manipulação do tolueno, homogeneização da solução nos reservatórios e recolha de amostras, foram enormes e estão patentes nos resultados obtidos, já que as concentrações efectivamente obtidas na água de alimentação eram substancialmente menores que as esperadas. Por fim, poder-se-á considerar que o processo de análise das amostras em cromatografia gasosa através da técnica de "Headspace" é bastante falível[8]. Estes resultados sugerem, ainda, que a dinâmica do processo de remoção poderá não ser claramente de primeira ordem sendo provável que contenha um efeito de armazenamento de segunda ordem. Este facto será posteriormente analisado.

A eficiência da transferência de contaminantes da fase líquida para a fase gasosa depende fundamentalmente do coeficiente de transferência de massa, do valor da constante da Lei de Henry e da relação entre fases. Nas condições anteriormente analisadas, os valores do coeficiente global de transferência de massa, $K_L a$, obtidos na experimentação laboratorial foram da mesma ordem de grandeza que os previstos por simulação com o modelo de Onda/Djebbar. A simulação numérica que agora se efectuará considerará que o único factor remanescente, pois todos os restantes foram já utilizados e testados no cálculo de $K_L a$ e não revelaram problemas de maior, que poderá introduzir algum erro é o número de unidades de enchimento, NTU. Assim, serão exploradas três vertentes: o número de unidades de transferência real, este número corrigido positivamente de 20% e, por fim, uma correcção negativa de 20%.

8 Foi efectuada a repetição deste ensaio em Dezembro 2003, com uma temperatura operatória de aproximadamente 17.5°C e os resultados foram ainda menos satisfatórios.

Os resultados das simulações efectuadas são, agora, apresentados. Nas simulações numéricas os valores das propriedades físicas da fase líquida e gasosa são estimados previamente, tal como descrito no anexo B desta tese, e os passos de discretização utilizados no espaço e no tempo foram de, respectivamente, 1.1 centímetros e 1 minuto o que corresponde a considerar 20 pontos na altura da coluna e 1 ponto por cada minuto de operação.

Tabela 6.23 - Matriz dos valores da concentração de tolueno na água à saída da coluna, após resposta da coluna face a uma perturbação da fase líquida à entrada do tipo degrau, de 13.50 para 30 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios, e de simulação numérica

			Resultados			
			[Otal, 2003]	Onda/Djebbar	Onda/Djebbar	Onda/Djebbar
Regime	Tempo	x_{in} (v.médio)	x_{out} (v.médio)	x_{out} (v.exacto)	x_{out} (v.exacto)	x_{out} (v.exacto)
	[minutos]	$[mg.l^{-1}]$	$[mg.l^{-1}]$	$[mg.l^{-1}]$	$[mg.l^{-1}]$	$[mg.l^{-1}]$
Estacionário	0	13,50	0,08	0,46	0,23	0,90
Transiente	0	30,00	0,24	1,02	0,52	1,99
	1	30,00	0,42	1,02	0,52	1,99
	2	30,00	0,49	1,02	0,52	1,99
	3	30,00	0,35	1,02	0,52	1,99
	4	30,00	0,25	1,02	0,52	1,99
	5	30,00	0,39	1,02	0,52	1,99
	6	30,00	0,36	1,02	0,52	1,99
	7	30,00	0,35	1,02	0,52	1,99
	8	30,00	0,28	1,02	0,52	1,99
	9	30,00	0,31	1,02	0,52	1,99
	10	30,00	0,35	1,02	0,52	1,99
	15	30,00	0,41	1,02	0,52	1,99
	20	30,00	0,3	1,02	0,52	1,99
	30	30,00	0,64	1,02	0,52	1,99
	45	30,00	0,43	1,02	0,52	1,99
	60	30,00	0,58	1,02	0,52	1,99

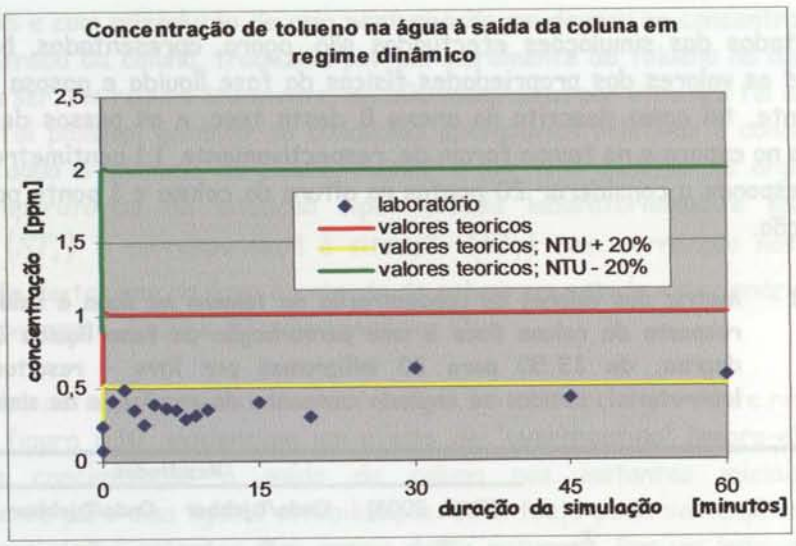


Figura 6.122 - Perfil de concentrações de tolueno na água, à saída da coluna, após resposta da coluna face a uma perturbação da fase líquida à entrada do tipo degrau, de 13.50 para 30 miligramas por litro - resultados de simulação laboratorial, obtidos na segunda campanha de ensaios, e de simulação numérica

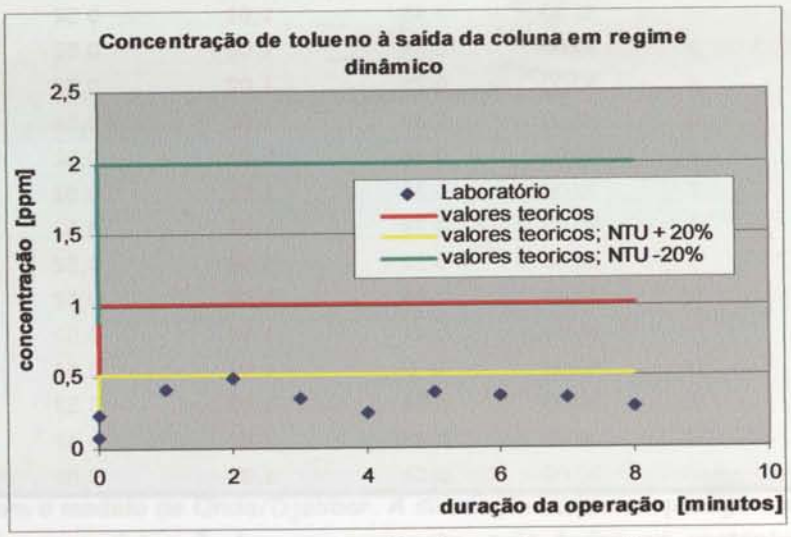


Figura 6.123 - Idem - detalhe dos primeiros 8 minutos de operação

De acordo com os resultados obtidos, poder-se-á concluir que esta coluna é mais eficiente que o esperado na medida em que afectando o parâmetro altura de enchimento de um erro positivo de aproximadamente 20% os valores de remoção previstos com o modelo aproximam-se bastante dos valores detectados experimentalmente.

6.7 - Conclusões

A validação do modelo matemático global que traduz o processo físico de tratamento de água contaminada com COVs através da tecnologia de arrastamento por ar numa coluna com enchimento desordenado assenta, essencialmente, na análise do rigor com que o problema é bem formulado, isto é, na verificação da existência da solução do problema, da sua unicidade, assim como da sua dependência contínua dos dados iniciais do problema.

A análise numérica efectuada sobre cada método numérico utilizado na resolução do problema em causa, simulação do regime estacionário e do regime transiente, implicou não só a análise detalhada do modelo matemático desta operação unitária, com especial destaque na sua concepção, condições iniciais admissíveis e comportamento da solução, mas também dos meios físicos (máquina e software) disponíveis e da precisão com que se pretendia obter resultados. Neste contexto, os dois métodos numéricos utilizados foram devidamente analisados ao nível de consistência, de estabilidade e de convergência.

A resolução do sistema associado ao modelo matemático por técnicas de integração numérica pressupôs a linearização das equações diferenciais não lineares. Sendo estas equações tipicamente hiperbólicas, era de esperar alguma dificuldade na sua resolução numérica, podendo mesmo ocorrer facilmente problemas de instabilidade algorítmica. De facto a frente aguçada e o pico que aparece na solução, nomeadamente quando se efectuou uma perturbação na velocidade da fase gasosa, torna-se evidente a partir de um passo de discretização no tempo $\Delta t = 10$. Este fenómeno não parece ser motivado pelas condições fronteira mas sim devido ao facto se verificar a existência de uma resposta inversa. Este fenómeno pode ser facilmente explicado uma vez que, sob o ponto de vista físico, quando se provoca no sistema um aumento instantâneo do caudal da fase gasosa haverá forçosamente um aumento de diluição. No entanto, como aquando da construção do sistema se admitiu que não se verificariam gradientes de velocidade ao longo da coluna, o efeito do aumento da relação entre fases só se torna evidente após um determinado período de tempo.

Os resultados numéricos obtidos são interessantes pois, além de não reflectirem quaisquer fenómenos espúrios (estranhos ou adulterados), a precisão dos resultados esperados parece ser adequada quando associada a intervalos de discretização relativamente pequenos num tempo de computação razoável. No entanto, verificou-se que a reprodução da dinâmica do sistema sujeito a uma perturbação do tipo degrau em qualquer uma das variáveis de entrada exige uma discretização no espaço bastante grande para que sejam alcançados os valores correspondentes ao estado estacionário.

Foram, também, efectuadas previsões de comportamento do modelo face a novas perturbações de funcionamento do processo. Os resultados então obtidos foram idênticos.

Pelo exposto, e dado que as condições auxiliares impostas, quer no modelo linear quer no não linear, estão correctamente ajustadas ao tipo de EDPs consideradas, não sendo nem excessivas nem deficitárias, e dado que a solução depende continuamente dos dados, este problema pode considerar-se bem formulado.

Com vista a verificar a validade científica do modelo e garantir uma relativa concordância entre a teoria e a prática foram realizadas experiências laboratoriais. O processo de aquisição de dados laboratoriais foi provido de abordagem eficiente que consistiu em, por um lado, utilizar um planeamento experimental cuidado e, por outro lado, considerar a replicação de recolha de dados com características semelhantes (dupla e em alguns casos até tripla) de modo a garantir a existência de amostras com tamanhos suficientemente grandes e susceptíveis de reduzir os efeitos da variação amostral aleatória. Assim, todas as simulações laboratoriais da perda de carga da fase gasosa e da transferência de massa para várias condições operatórias foram planeados e realizados com um sistema tolueno-água, tendo em vista a análise e representatividade de amostras. Para as condições operatórias testadas, e tal como esperado, os anéis Raflux utilizados como enchimento da coluna de arrastamento por ar revelaram-se bastante eficientes, permitindo encontrar valores de perda de carga e de altura de unidade de transferência relativamente reduzidos, o que se traduziu numa remoção de tolueno da água com relativa facilidade, indubitavelmente comprovada com valores obtidos sempre superiores a 90%. No que diz respeito aos valores encontrados para perda de carga da fase gasosa e para os coeficientes de transferência de massa, nas condições operatórias testadas, pode concluir-se os valores obtidos na simulação laboratorial são da mesma ordem de grandeza que os previstos pelo modelo de Billet e pelo modelo de Onda/Djebbar, respectivamente. Os resultados obtidos são coerentes com os pressupostos teóricos apresentados no capítulo 2.

É evidente que a validade dos valores obtidos para estes parâmetros é questionável, na medida em que não foi possível determiná-los experimentalmente na sua plenitude uma vez que o controlo através de medição de valores de concentração ao longo da coluna não é exequível nesta coluna particular. De facto, em todo este trabalho experimental ficou clara a indiscutível dificuldade de estimativa do erro dos valores dos parâmetros obtidos em laboratório, cujo processo se revelou bastante complexo dada a quantidade de sub-processos envolvidos e de delicado controlo.

Por fim, a qualidade do modelo foi aferida pelo ajuste dos valores previstos nos modelos teóricos à realidade ensaiada em laboratório. O estudo da concordância foi efectuado com o recurso a correlações estatísticos. No entanto, esta abordagem foi efectuada de forma simples, dispensada da apresentação de qualquer tipo de desenvolvimento teórico

mais profundo, remetendo todos os detalhes e aspectos adicionais para a bibliografia consultada e referenciada no fim deste texto. Os resultados obtidos foram animadores.

Pelo exposto, poder-se-á concluir que os modelos concebidos, o físico-matemático e o numérico, reflectem um razoável nível de informação sobre o complexo comportamento de uma coluna com enchimento desordenado quando utilizada na remoção de COVs por arrastamento por ar.

6.8 - Bibliografia e referências bibliográficas

[Billet, 1994] Billet, R. (1994). *Packed towers in processing and environmental technology.* John Wiley & Sons, Inc.

[Djebbar, 1998] Djebbar, Y. (1998). *Prediction of mass transfer coefficients of air stripping packed towers for volatile organic compound removal.* Tese de Doutoramento em Engenharia Civil. Universidade de Otava - Canadá.

[Eckert, 1975] Eckert, John S. (1975). *How tower packing behave.* Chemical Engineering, p.70-76.

[Fiúza, 1992] Fiúza, A., Madureira, C. e Lopes, C. (1992). *Estratégia de Projecto - lições escritas para um curso realizado sob coordenação da associação Universidade-Empresa para a formação contínua de licenciados em engenharia no âmbito da indústria e dos recursos do subsolo.* FEUP. Porto

[Fiúza, 1994] Fiúza, A. (1994). *Dinâmica dos Sistemas - apontamentos para uma Disciplina do Mestrado em Gestão de Recursos Minerais e para uma disciplina da licenciatura em Engenharia Química.* FEUP. Porto

[Fiúza, 2002] Fiúza, A. (2002). *Noções fundamentais de química ambiental.* Publicação interna da F.E.U.P

[Fiúza, 1991] Fiúza, A. (1991). *Aquisição e análise de dados - apontamentos para a disciplina de aquisição e análise de dados.* FEUP.

[Fiúza, 2003] Fiúza, A. (2003). *Estatística não paramétrica - apontamentos.* FEUP.

[Lamarche, 1989] Lamarche, P.; Droste, R. (Janeiro, 1989). *Air stripping mass transfer correlations for volatile organics.* Journal AWWA, p.78-89.

[Matos, 1995] Matos, M.A. (1995), *Manual operacional para a regressão linear.* FEUP em www.fe.up.pt/~mam último acesso em Junho 2003

[Onda, 1968] Onda, K. (1968). *Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns.* Journal of Chemical Engineering of Japan, vol.1, n°1, p.56-62.

[Otal, 2003] Otal, C. (2003). *Recuperação de um cov utilizando uma coluna de arrastamento por ar.* Trabalho da cadeira de Projecto de Licenciatura em Engenharia Química.

[Queirós, 2001] Queirós, C. ; Luz, M. (2001). *Tratamento de água subterrânea contaminada com tolueno por arrastamento por ar.* Trabalho da cadeira de Projecto de Licenciatura em Engenharia Química.

[Robbins, 1991] Robbins, L. A. (1991). *Improve pressure-drop prediction with a new correlation.* Chemical Engineering Progress, p.87-91.

[Roberts, 1985] Roberts, P.V. ; Munz, C. (1985). *Evaluating two-resistance models for air stripping of volatile organic contaminants in a countercurrent packed column.* Environmental Science Technology, vol. 19, n°2, p.164-173.

[Sá, 1993] Sá, M., (1993). *Análise de Dados - apontamentos para a disciplina de Análise de Dados.* FEUP.

[S.R.C, 2000] Syracuse Research Corporation. (2000). *Toxicological profile for toluene.* Department of health and human services - Agency for toxic substances and disease registry.

[Triola, 1998] Triola, M.F. (1998). *Introdução à estatística.* LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 7ªedição.

[Winston, 1987] Winston, W.L. (1987). *Operations Research: Applications and Algorithms.* PWS-KENT Publishing Company.

[WWW, Rauschert] http://www.rauschertus.com/process_technologies/ último acesso em Janeiro 2003.

Capítulo 7

Síntese de conclusões

7.1 Conclusões sobre o trabalho realizado

A utilização da água subterrânea para satisfação de necessidades de abastecimento doméstico tem vindo a aumentar nos últimos anos em Portugal. A publicação recente de legislação europeia, visando a exigência de padrões mínimos de qualidade, oferece diversas perspectivas de investigação nesta área.

Encontram-se publicados diversos trabalhos que indicam que as águas contaminadas com COVs são passíveis de serem facilmente tratadas através da manipulação de colunas com enchimento desordenado aplicadas a tecnologias de remoção, tal como é o caso da tecnologia do arrastamento por ar. A eficiência da transferência de massa num sistema líquido-gás, utilizado na remoção de COVs à temperatura ambiente, depende fundamentalmente da constante de Henry do contaminante e das condições operatórias utilizadas, expressas em primeiro lugar pela relação de caudais G/L utilizada, e secundariamente pelas características do enchimento do leito de transferência (área específica disponibilizada para o contacto interfacial, porosidade, geometria dos canais formados pela disposição do enchimento, calibre, forma e textura). A modelação da dinâmica deste processo de remoção não tem sido até à data objecto de investigação sistemática. A caracterização da transferência tem recorrido essencialmente a modelos empíricos, revestindo a forma de correlações experimentalistas, por vezes de aplicação restrita, apontando para a necessidade de um estudo mais aprofundado dos fundamentos do processo tais como a hidrodinâmica das fases envolvidas e condições nas interfaces.

Castro e Fiúza [Castro, 1997] desenvolveram um modelo para simular a dinâmica do arrastamento de um COV por ar em colunas com enchimento desordenado, submetidas a regimes hidráulicos convenientes. O modelo fenomenológico, baseado em relações fenomenológicas como as da conservação da massa, corresponde já a níveis muito elaborados do conhecimento das propriedades genéricas deste sistema. No entanto, a enorme complexidade dos parâmetros intervenientes e as suas interrelações, torna a exacta descrição teórica deste processo praticamente impossível, sendo obrigatório efectuar simplificações e admitir pressupostos, os quais terão de ser validados, quer relativamente à componente processual experimental, quer relativamente à componente numérica algorítmica. A investigação desenvolvida nesta área, foi efectuada com a consciência de se estar a abordar um tema cujos conceitos teóricos e respectivos procedimentos práticos necessitavam, contudo, de um esclarecimento adicional. As conclusões mais relevantes que se podem extrair do trabalho realizado e exposto nos capítulos anteriores são, agora, apresentadas de forma sucinta:

- Após um exaustivo levantamento do estado da arte relativamente aos modelos clássicos individuais que permitem o cálculo da perda de carga da fase gasosa e da transferência de massa numa coluna com enchimento desordenado a operar

com dois fluxos, líquido e gasoso, em contracorrente, foi desenvolvido um software constituído por dois módulos principais: o primeiro destinado ao projecto desta operação unitária, concretamente ao dimensionamento do diâmetro de uma coluna e da altura de enchimento necessárias a uma determinada remoção, e o segundo destinado à simulação numérica do comportamento da coluna em estado estacionário. Esta aplicação foi desenvolvida em MatLab, num ambiente computacional que procurou, desde logo, facilitar a sua utilização por um qualquer utilizador mediante a selecção de determinada configuração característica da instalação a considerar no processo de remoção. A definição das características básicas dos componentes associados a uma determinada instalação a simular/calcular, tais como contaminante, enchimento e condições de operação relacionadas com temperatura, pressão e caudais, é efectuada pelo acesso a bases de dados disponibilizadas para o efeito. Uma vez seleccionada a opção de instalação desejada, o cálculo numérico das funções de transferência associadas ao processo é efectuado com recurso aos modelos de Ekert-Robbins-Billet, no caso da perda de carga, e Onda-Djebbar-Billet, no caso da transferência de massa, sendo a solução obtida e a própria composição do ambiente de simulação exibida no ecrã. Desta forma, o utilizador pode identificar o grau de influência dos diferentes parâmetros intervenientes no processo do arrastamento por ar, conhecer a influência de cada componente na saída do sistema, analisar as diferentes dinâmicas associadas aos processos, bem como desenvolver e fundamentar indicações de projecto.

- A análise crítica efectuada com base nos resultados obtidos nas várias simulações efectuados com o programa de simulação apresentado, permite concluir que os factores que mais influenciam o regime hidráulico e a transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa são, uma vez definido um contaminante, a relação entre as velocidades das fases (ou seja, a respectiva relação de caudais) e as propriedades físicas do enchimento (tais como, a porosidade e a área superficial por unidade de volume). Estas conclusões vêem confirmar as anteriores simulações efectuadas por Castro [Castro, 1997]. O software desenvolvido corresponde às expectativas criadas, uma vez que, para além de relativamente eficiente e versátil, possibilita a obtenção de resultados numéricos válidos, dentro dos intervalos de segurança admitidos pelos autores dos modelos testados, e reais tal como pôde ser verificado aquando da reprodução de uma operação à escala industrial cujos resultados se encontram publicados em Hand [Hand, 1986].

- Foi possível aplicar os algoritmos implementados, com resultados satisfatórios, na resolução modelo fenomenológico não linear equacionado por Castro e Fiúza [Castro, 1997]. Esta nova aplicação, também ela desenvolvida em ambiente MatLab, permite a obtenção da solução numérica deste modelo dinâmico constituído por um sistema de equações diferenciais de 1ª ordem, do tipo

hiperbólico, nas versões linear e não linear. A obtenção de uma solução única está sempre dependente da fixação do valor de alguns parâmetros, da caracterização do estado de referência, através das condições iniciais (CI), e da definição das condições de fronteira (CF). Este conjunto de condições origina diferentes sistemas, com diferentes graus de complexidade, e desempenhos distintos.

- Na resolução numérica para obtenção do comportamento do sistema no estado estacionário, traduzido por um sistema linear de EDOs, foi escolhido o método explícito de Euler, o qual, pese embora a sua relativa robustez face aos métodos de Runge-Kutta e Heun, se revelou adequado às finalidades propostas. Este método numérico foi exaustivamente estudado face à sua precisão e robustez, uma vez que a solução analítica exacta existia e tinha sido determinada.

- Na resolução numérica para obtenção do comportamento dinâmico do modelo, traduzido por um sistema de EDPs não lineares, foi seleccionado o método de diferenças finitas, na medida em que a existência de condições fronteiras em extremos físicos opostos para cada uma das fases envolvidas no processo impossibilitava a definição de estratégias de resolução numérica de percurso orientado, bem como as de ponderação de células vizinhas, obrigando à consideração simultânea de 2 equações por cada uma das células definidas pela discretização espaço-temporal. Neste contexto, uma discretização espaço-temporal de, por exemplo, 50x50, implicaria resolver um sistema de 5 000 equações a 5 000 incógnitas, originando uma matriz principal do sistema com 25 milhões de elementos. Dado que estas matrizes apresentavam características de esparsidade (neste exemplo, dos 25 milhões de elementos da matriz principal, apenas 24 700 são não nulos, ou seja a densidade de elementos não nulos é de 0,000988), adoptaram-se métodos numéricos de manipulação de matrizes esparsas. Após discretização das equações que compunham o sistema, a construção da matriz esparsa dos coeficientes das incógnitas do problema e do vector dos seus termos independentes, intervenientes numa formulação do tipo $\underline{\underline{A}}.\underline{x} = \underline{b}$, a resolução deste problema passou a ser tratada de modo bastante simples sendo a solução obtida directamente por eliminação Gaussiana. O tratamento esparso revelou possuir a enorme vantagem de imprimir à aplicação uma poupança drástica no armazenamento de variáveis, embora acarretasse maiores dificuldades de manipulação algébrica.

- A análise dos métodos numéricos que possibilitaram a resolução deste modelo foi efectuada nas vertentes de consistência, convergência e estabilidade. Os resultados de desempenho de cada modelo numérico proposto foram apresentados. O método explícito de Euler aplicado a este problema diferencial em estado estacionário pode considerar-se consistente já que garante que a solução de uma equação diferencial converge para a solução exacta do problema

à medida que o passo de discretização se aproxima de zero e convergente uma vez que oferece uma boa simulação da solução analítica, isto é, as aproximações mantêm-se muito próximas da solução exacta, sendo a aproximação tanto melhor quando mais reduzida for a dimensão do passo de discretização, Δz, embora o tempo de cálculo, tal como seria de esperar, aumente substancialmente. A análise dos resultados obtidos permite concluir que, para uma determinada perturbação no sistema, os valores do erro de truncatura local, para as fases líquida e gasosa, não apresentam grande variação, mantendo um valor aproximadamente constante (estável) dentro do intervalo de discretização considerado.

- O método numérico de diferenças finitas com esquema explícito utilizado na resolução do modelo dinâmico pode considerar-se consistente em z e em t, pois à medida em os passos de discretização Δz e Δt se aproximam de zero, o erro de truncatura local é um infinitésimo. A solução numérica é tanto mais estável quanto maior for o máximo dos valores próprios da matriz esparsa. À luz do teorema de LAX, sendo o método numérico consistente e estável, então é também convergente. No entanto, pôde verificar-se que nem sempre uma maior discretização corresponde aos melhores desempenhos. No modelo linear, à medida que o passo de discretização no espaço, Δz, diminui os valores de resposta aproximam-se dos valores esperados mas, no entanto, a diminuição do passo de discretização no tempo, Δt, não se traduz num melhoramento da solução, uma vez que os valores obtidos em x_{out} e y_{out} se mantém inalteráveis e não se aproximam dos valores esperados, se a discretização espacial não for conveniente. No modelo não linear, verifica-se que pretender uma malha de discretização muito apertada pode levar a uma perda de tempo de computação numérica dos algoritmos que determinam a resposta do sistema, chegando-se a superfícies de concentração que não convergem para as concentrações em estado estacionário. Outras vezes, mesmo atingindo as concentrações desejadas, o desempenho não melhora significativamente. Como regra geral um grau intermédio de complexidade revelou ser o melhor compromisso. O grau de precisão alcançado neste processo de modelação é resultado da relação de compromisso entre o tempo e o custo dispendido na sua formulação e verificação. O emprego de matrizes esparsas veio revelar que o tempo de CPU dispendido com o método directo utilizado neste problema bidimensional, mesmo quando o problema apresenta matrizes de grande dimensão, pode ser considerado razoável e eficiente. Em ambos os grupos de discretização testados não se verificam quaisquer fenómenos estranhos.

- De modo a validar os resultados numéricos da solução do modelo matemático, foram realizadas simulações laboratoriais sobre uma coluna experimental com 15 centímetros de diâmetro externo e 1.10 metros de altura, preenchida com anéis Raflux de plástico com 15 milímetros de calibre a operar num sistema de água

com tolueno e ar. Esta coluna que alcançou resultados animadores com remoções sempre superiores a 90%. Os resultados obtidos nas simulações laboratoriais efectuadas estão de acordo com os fundamentos teóricos e permitiram verificar experimentalmente que se a relação de fases G/L for excessiva existe um aumento da perda de carga ao longo do enchimento, e que a eficiência na remoção de tolueno a partir do arrastamento por ar depende fortemente das condições operatórias concretamente, da temperatura e das relações volumétricas entre fases.

- Constatou-se igualmente que os algoritmos utilizados na quantificação dos parâmetros de perda de carga e de transferência de massa eram fiáveis, uma vez que originavam resultados dentro da mesma gama dos obtidos na instalação laboratorial, e semelhantes aos resultados experimentais publicados por Hand [Hand, 1986]. No entanto, verificou-se que os valores obtidos em laboratório apresentavam alguma discrepância face aos valores esperados. De facto, os valores de perda de carga obtidos em laboratório eram ligeiramente superiores aos sugeridos quer pelo fabricante quer pelos modelos de Eckert, Robbins e Billet. Os valores dos resultados obtidos com os modelos de Eckert e Robbins apresentam desvios mais significativos, principalmente os adquiridos com o ábaco de Eckert. Este facto é facilmente compreensível uma vez que este ábaco foi apresentado em 1961 e, embora preveja a utilização de uma grande variedade de enchimentos, tem como base apenas os enchimentos conhecidos até essa data, bem menos sofisticados que o utilizado nesta simulação laboratorial. Os valores dos resultados obtidos com o modelo de previsão de Billet, embora da mesma ordem de grandeza, eram ligeiramente superiores aos apresentados pelo fabricante do enchimento quando a coluna opera em leito seco e ligeiramente inferiores quando a coluna opera em contracorrente. Esta discrepância pode ser, provavelmente, devida à introdução de um factor de segurança nos anéis Raflux que é, de facto, uma prática corrente na maior parte das indústrias de manufactura de produtos com uma elevada eficiência, tal como é o caso dos enchimentos com elevada área interfacial específica, elevado índice de vazios e capazes de provocar diminutas perdas de carga.

- No que diz respeito aos valores do coeficiente de transferência de massa, $K_L a$, da altura da unidade de transferência, HTU, e do número de unidades de transferência, NTU, pode constatar-se que os resultados obtidos na simulação laboratorial são da mesma ordem de grandeza que os previstos pelo modelo de Onda/Djebbar. Esta constatação era esperada pois é consensual considerar de entre estes modelos de transferência de massa que o modelo das duas resistências de Onda fornece um encaixe total mais favorável quando aplicado a transferência de compostos orgânicos voláteis da fase líquida para a fase gasosa [Perry, 1984], [Roberts, 1985], [Lamarche, 1989] e o posterior ajuste efectuado por Djebbar destina-se precisamente a contemplar enchimentos modernos como

é o caso dos anéis Raflux. A justificação mais plausível para a ocorrência das ligeiras discrepâncias no entanto verificadas reside no facto de, por um lado, e tal como já anteriormente constatado, a coluna projectada possuir um enchimento que se revelou bastante mais eficiente que o estimado pelo próprio fabricante e, por outro lado, a realização das investigações laboratoriais confrontou-se com algumas dificuldades, nomeadamente no que diz respeito à manipulação das amostras de tolueno. De facto, é de admitir uma forte probabilidade de ocorrência de erros experimentais aquando da análise de valores numa ordem de grandeza dos miligramas por litro, o que conduz forçosamente a um controlo analítico de concentração algo impreciso e com uma margem de erro significativa com implicações no resultado final. De facto, no relatório de trabalho da primeira campanha de ensaios laboratoriais admitiu-se que o balanço de material efectuado não fechava convenientemente para nenhum dos ensaios efectuados [Queirós, 2001].

- O modelo fenomenológico apresentado pode, no entanto, ser considerado uma representação conceptual dotada de coerência interna que, embora apresentado de forma bastante simples, é suficientemente rigoroso e apoiado em teorias suficientemente conclusivas, pelo que não se justifica a concepção de um modelo mais sofisticado, nomeadamente a inclusão de gradientes de velocidade na altura da coluna e efeitos de dispersão radial da fase líquido. O software desenvolvido para sua simulação dinâmica é de simples operação, fiável e consistente, exibindo uma estabilidade operacional que permite uma resposta rápida a alterações das condições de operação, durante o período da experiência. Por estes motivos justifica-se a utilização desta ferramenta à escala industrial.

7.2 Possibilidades de desenvolvimentos futuros

Como trabalho posterior, considera-se que seria interessante eleger como rumo de investigação os seguintes itens:

- No campo experimental seria interessante introduzir na coluna mais pontos de amostragem de modo a desenvolver um controlo mais apertado das concentrações de COVs nas fases líquida e gasosa, permitindo imprimir aos resultados da análise efectuada uma maior autenticidade e representatividade da situação simulada. Por outro, lado testar um enchimento menos poderoso. De facto, um bom material de enchimento é aquele que possui um baixo factor de enchimento e uma elevada área interfacial. Um baixo factor de enchimento implica menores perdas de carga e um menor diâmetro da coluna, enquanto que uma área interfacial elevada traduz um elevado coeficiente global de

transferência de massa, elevada velocidade de transferência e baixa altura de enchimento. De um modo geral, poder-se-á dizer que, à medida que o calibre de determinado enchimento aumenta, aumenta a sua capacidade, e é proporcionanda uma área específica para a transferência de massa cada vez menor e por conseguinte, uma menor perda de carga. Assim, o coeficiente global de transferência de massa diminuirá (devido ao aumento do coeficiente de transferência de massa da fase liquida e à diminuição do coeficiente de transferência de massa da fase gasosa) o que implicará um aumento proporcional do diâmetro e da altura da coluna de enchimento. Será interessante verificar, uma vez que a influência da temperatura já foi anteriormente investigada, a resposta da coluna a outras relações entre fases e a outros enchimentos. Em investigações anteriores [Castro, 1997] o contaminante elegido foi o clorofórmio, composto bastante volátil, e que colocava sérios problemas derivados do tempo que mediava entre a recolha das amostras e a execução da análise. Seleccionou-se agora, por esta razão, um composto bastante menos volátil. A existência simultânea de vários contaminantes com diferentes potenciais de volatilização poderá constituir um tema interessante de investigação. No entanto, todos os eventuais desenvolvimentos neste campo experimental pressupõem, evidentemente, um apoio infraestrutural que não é fácil de alcançar: lapsos temporais extremamente curtos entre a recolha das amostras e a sua análise, métodos de selagem eficazes nos porta-amostras, desenvolvimento de padrões e calibrações para outros compostos e disponibilidade temporal dos analistas em estreita coordenação com a investigação a desenvolver.

- A optimização das condições operatórias não coloca igualmente nenhum problema relevante, devendo trabalhar-se com relações volumétricas de caudais G/L tão elevadas quanto possível, mas suficientemente afastadas do regime de inundação.

- O programa de projecto e dimensionamento pode, ainda, ser aperfeiçoado. Com efeito, a solução não é única. A optimização não foi considerada nesta investigação, não tendo sido considerada prioritária. A principal razão desta opção residiu no facto de que a dispersão dos investimentos resultantes de dimensionamentos alternativos é pouco relevante, sendo mesmo inferior ao erro da própria estimativa do investimento. O problema também não era particularmente complicado e, pelos menos aparentemente, não coloca novos problemas de algoritmização.

- No campo da simulação, a eficiência dos algoritmos pode ser melhorada quer em termos de tempo de execução, quer em termos de aumento da discriminação das células de cálculo, não sendo no entanto de esperar progressos espectaculares. A interface com o utilizador poderá sofrer ajustes e melhoramentos.

- Relativamente à concepção fenomenológica do modelo e à eliminação de pressupostos restritivos, as principais constrições derivam do sistema de transporte das fases. Se para a fase gasosa não repugna admitir um transporte perfeito (*plug-flow*), com constância das velocidades ao longo de toda a secção transversal, e a alteração instantânea da velocidade no interior da coluna - a velocidade é uma função do tempo e não do espaço - já os mesmos pressupostos relativamente à fase líquida são mais difíceis de justificar. Com efeito, o tempo de residência da fase gasosa no interior da coluna é extremamente curto, da ordem de segundos, donde se poder admitir a inexistência de gradientes internos de velocidade. O tempo de residência da fase líquida é dezenas de vezes superior, sendo determinado pela relação de caudais. O escoamento da fase líquida é fisicamente discreto, constituindo esta uma fase dispersa. No entanto, uma descrição formal é extremamente complexa porque as unidades discretas elementares da fase não constituem volumes geométricos regulares, tais como, por exemplo, as gotículas na extracção líquido-líquido. Existirá pois, face a uma alteração no caudal de escoamento desta fase, um gradiente transitório de velocidade no interior da coluna. Os efeitos de parede não são relevantes uma vez que as colunas são construídas com obstáculos que minimizam este efeito. Já o pressuposto de transporte ideal por esta fase é fisicamente realista, dados os inúmeros efeitos de mistura que ocorrem ao longo do transporte originados pela interacção com o enchimento.

- A grande utilização dos modelos de simulação está patente no controlo automático dos processos industriais. As estratégias de controlo por actuação antecipada (feedforward) com base em modelos fenomenológicos do processo, com ou sem correcções retroactivas, constituem claramente a opção mais avançada e robusta. O modelo dinâmico de simulação serve claramente os propósitos de uma tal estratégia. A principal perturbação é claramente constituída pela concentração da fase líquida à entrada. Com efeito, numa situação em que a fonte da contaminação é extinta as concentrações aumentam temporalmente à medida que a pluma se aproxima dos pontos de captação. Numa situação de fonte activa de contaminação existirão forçosamente oscilações na concentração. Ora as concentrações de compostos orgânicos podem ser analisadas em linha utilizando cromatógrafos especiais de processo. O objectivo último do controlo não seria neste caso a eficiência da remoção, mas garantir uma concentração mínima do contaminante no efluente líquido. Assim uma estratégia coerente imporia:

    - Análise periódica da concentração da alimentação por um cromatógrafo de processo;

- Quando em presença de uma perturbação, o modelo calcularia a relação de fases necessária para obter uma concentração no efluente inferior ao patamar de admissibilidade.
- Esta relação de fases seria obtida fazendo variar o caudal da fase gasosa, manipulando a abertura de uma válvula de controlo. O algoritmo poderá também verificar se o regime operatório seleccionado está suficientemente afastado do regime de inundação; se tal acontecer uma estratégia alternativa poderia ser concebida, com manipulação simultânea dos débitos das duas fases.

➢ Naturalmente poderá parecer utópico considerar uma estratégia de controlo tão evoluída para um processo não produtivo, que não origina receitas, e em que normalmente apenas se pretende minimizar o custo operatório, sendo ainda este pouco dependente das condições operatórias. Com efeito, os custos são essencialmente energéticos: custos de bombagem e de compressão de ar, não existindo consumo de reagentes onerosos ou perdas de produtividade assinaláveis. Mas as bases para que este progresso seja realizável foram lançadas. É doravante possível afirmar que a operação pode ser controlada com uma estratégia preditiva evoluída baseada num modelo fenomenológico dinâmico e coerente do processo.

Anexo A

Bases de dados utilizadas na construção do software

Tabela A.1 - Matriz dos valores limite de concentração dos COVs mais vulgarmente encontrados na água subterrânea (pbm ou μg/L)[1]

Nome do composto	Intervenção*	Objectivo*	Subterrânea**	Superficial**	Consumo**	Consumo***
Bromofórmio						Soma total de tri-halometanos < 100
Clorofórmio				60	60	
Bromodiclorometano						
Dibromoclorometano						0.5
Cloreto de vinilo	0.7				40	
Cis-1,2-dicloroetileno						
Etilbenzeno	150	0.20		50		
Tolueno	1000	0.20				
Tricloroetileno			30	30	30	
Tetracloroetileno			10	10	10	
Acetona	180	0.01				
Benzeno		0.20	10	10	1.0	1.0
m-Diclorobenzeno	50	0.01				
1,1-dicloroetano			4	4	4	
1,2-dicloroetano	400	0.01				3.0
1,1,1-tricloroetano	500	0.01	6	6		
Diclorometano		0.01	20	20	20	
1,2-dicloropropano			60			
Tetracloroetileno			10	10	10	
Tetracloroeteno						Soma < 10
Tricloroeteno						
Tricloroetileno			30	30	30	
m-Xileno	70	0.20		400		

Tabela A.2 - Matriz das propriedades físico-químicas COVs mais comuns [Lagrega, 1994], [Djebbar, 1998], [Treybal, 1980]

Nome do composto	Constante eq. (2-91)		Constante eq. (2-92)	Solubilidade em água (mg/L)		Pressão de vapor (atm)	Peso molecular	Volumes molais	Fórmula química
	A	*B*	*A**	a 20°C	a 25°C	a 20°C	(g/mole)		
Clorofórmio	9.84	4610	4612	8,00E+03	-	1,60E+02	119,37	92,30	$CHCl_3$
Diclometano	6.65	3820	4375	2,00e+04	-	3,49E+02	84.93	71.40	CH_2Cl_2
Cloreto de vinilo	7.39	3290	3729	4,27e+03	-	2,66e+03	62.5	61.60	C_2H_2Cl
Cis-1,2-dicloroetileno	5.16	3140	4192	-	-	-	96.94	86.20	$C_2H_2Cl_2$
Etilbenzeno	6.10	3240	4375	1,52e+02	-	7,00E+00	106.18	155.40	C_8H_{10}
Tolueno	5.13	3020	8100	5,15e+02	-	2,20E+01	92.15	133.20	C_7H_8
Tetracloroeteno	12.4	4920	4918	-	1,50e+02	6,00e+01	165.82	128.00	C_2Cl_4
Tricloroetileno	11.4	4780	4780	-	1,10E+00	6,00E+01	131,38	107,10	C_2HCl_3

1

*** DL nº243/2001 anexo I parte b)

** Base de dados da EEA - ref. Japão

* Base de dados da EEA - ref. Holanda, 1994 para a água subterrânea

Tabela A.3 - Matriz dos valores da tensão superficial[2] crítica do material de enchimento - valores obtidos são devidos Dvorak e Staudinger [Djebbar, 1998], [Perry, 1984]

material	Tensão superficial crítica $[N.m^{-1}]$
Carbono	0.056
Cerâmica	0.062
Vidro	0.073
Polipropileno	0.0285
Polietileno	0.033
Aço	0.075

Tabela A.4 - Matriz dos valores das características físicas dos materiais de enchimento não estruturados mais comuns [Seader, 1998]

Nome do enchimento	Material	d	a	ε	F_e	Constantes do modelo de Billet					
		$[mm]$	$[m^2.m^{-3}]$	$[m^3.m^{-3}]$		C_S	C_{Fl}	C_P	C_h	C_L	C_G
Anéis Bialecki	Metal	25	210.0	0.956	-	2.916	1.896	0.891	0.692	1.431	0.331
Anéis Hiflow	Metal	50	92.3	0.977	16	2.702	1.626	0.421	0.876	1.168	0.408
	Plástico	50	117.1	0.925	20	2.894	1.871	0.327	1.038	1.487	0.345
Anéis NOR PAC	Plástico	50	86.8	0.947	14	2.959	1.786	0.350	0.651	1.080	0.322
		25	202.0	0.953	31	3.277	2.472	0.383	0.601	0.883	0.366
Anéis Pall	Metal	50	112.6	0.951	27	2.725	1.580	0.763	0.784	1.192	0.410
	Plástico	50	111.1	0.919	26	2.816	1.757	0.698	0.593	1.239	0.368
		35	151.1	0.906	40	2.654	1.742	0.927	0.718	0.856	0.380
		25	225.0	0.887	55	2.696	2.064	0.865	0.528	0.905	0.446
Anéis Raflux	Plástico	15	307.9	0.894	-	2.825	2.400	0.595	0.491	-	-
Anéis Raschig	Cerâmica	25	190.0	0.680	179	2.454	1.899	1.329	0.577	1.361	0.412
Anéis Tellerette	Plástico	25	190.0	0.930	40	2.913	2.132	0.538	0.588	0.899	-
Selas INTALOX	Plástico	50	122.1	0.908	28	-	-	0.758	-	-	-

2 A tensão superficial é um parâmetro bastante importante numa operação de arrastamento por ar, já que tem um papel importante na formação de gotas e na determinação da área superficial molhada do enchimento.

Referências bibliográficas

[Billet, 1994] Billet, R. (1994). Packed towers in processing and environmental technology. John Wiley & Sons, Inc.

[Djebbar, 1998] Djebbar, Y. (1998). Prediction of mass transfer coefficients of air stripping packed towers for volatile organic compound removal. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil. Universidade de Otava - Canadá.

[LaGrega, 1994] LaGrega, M.D. (1994). *Hazardous waste management.* McGraw-Hill, International Edition, Civil Engineering Series.

[Perry, 1984] Perry, R.; Green, D. (1984). Perry's chemical engineers handbook. McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series, 6ª edição.

[Seader, 1998] Seader, J.D.; Henley, E. J. (1998). Separation process principles. John Wiley & Sons, Inc.

[Treybal, 1980] Treybal, R.E. (1980). Mass transfer operations. McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series, 3ª edição.

Base de dados da EEA http://star.eea.eu.int/

Anexo B

Estimativa dos coeficientes de difusão de um composto orgânico volátil na água e no ar e das principais propriedades físicas das fases líquida e gasosa

Índice do anexo B:

B.1 - Introdução

B.2 - Modelos de quantificação
B.2.1 - Coeficientes de difusão
B.2.2 - Densidade
B.2.3 - Viscosidade
B.2.4 - Tensão superficial

B.3 - Bibliografia e referencias bibliográficas

B.1 - Introdução

Este anexo destina-se à apresentação das relações matemáticas que permitem quantificar os coeficientes de difusão de COVs na água e no ar, e as principais características físicas da água e do ar, nomeadamente, densidade, viscosidade e tensão superficial.

Admite-se como pressuposto comum que todas as equações modelam correctamente a característica especificada sendo de desprezar o estudo dos erros eventualmente cometidos em cada correlação. Neste contexto, esta exposição é efectuada da forma mais simples possível, dispensada da apresentação qualquer tipo de desenvolvimento teórico mais profundo, remetendo todos os detalhes e aspectos adicionais para a bibliografia consultada e referenciada no fim deste texto.

A simbologia adoptada para cada uma das variáveis, assim como as correspondentes unidades, estão de acordo com a lista de símbolos pela qual se rege esta tese.

B.2 - Modelos de quantificação de parâmetros

As equações disponíveis para a estimação de parâmetros são as que seguidamente se apresentam.

B.2.1 - Coeficientes de difusão

Difusão representa o movimento de partículas (ou moléculas) suspensas ou dissolvidas de uma área mais concentrada para outra de menor concentração. O processo aspira a uma distribuição das partículas ou moléculas de modo mais uniforme [WWW, EPA].

A estimativa do coeficiente de difusão do contaminante no ar é efectuada com base na teoria de Chapman-Enskog [Arnold, 1999], como sendo:

$$D_G = \frac{4.09\times10^{-5}\times T^{1.9}\times\sqrt{\frac{1}{28.97}+\frac{1}{M}}}{P\times M^{0.33}}\times10^{-4} \qquad \text{(B-1)}$$

A estimativa do coeficiente de difusão do contaminante na fase líquida é efectuada com base no método de Wilke-Chang [Treybal, 1980] como sendo:

$$D_L = \frac{5.06\times10^{-7}\times T}{\mu_L \times VM^{0.6}}\times10^{-4} \qquad \text{(B-2)}$$

Nesta equação, os volumes molais podem ser estimados pelo método de LeBas.

Tabela B.1 - Matriz dos valores dos incrementos de LeBas para determinação de volumes molais [Fiúza, 2002]

Nome do elemento	Incremento $cm^3\,mol^{-1}$
Carbono	14.8
Hidrogénio	3.7
Oxigénio (excepto se referido à frente)	7.4
• em éteres e ésteres metílicos	9.1
• em éteres e ésteres etílicos	9.9
• em éteres e ésteres com mais átomos de carbono	11.0
• em ácidos	12.0
• ligado ao S, P, N	8.3
Azoto	
• com ligação dupla	15.6
• em aminas primárias	10.5
• em aminas secundárias	12.0
Bromo	27
Cloro	24.6
Flúor	8.7
Iodo	37.0
Enxofre	25.6
Anéis, três membros	-6.0
• quatro membros	-8.5
• cinco membros	-11.5
• seis membros	-15.0
• naftaleno	-30.0
• antraceno	-47.5

B.2.2 - Densidade

A densidade corresponde à medida que traduz o peso de um volume específico de sólido, líquido ou gás relativamente ao correspondente peso da água no mesmo volume, ou seja, é uma medida da sua massa por unidade de volume. Regra geral, à medida que a temperatura aumenta, a densidade da água e do ar diminuem ligeiramente [WWW, EPA].

As estimativas da densidade do ar e da água são efectuadas com base na teoria de Chapman-Enskog [Arnold, 1999] e de Heggen [Djebbar, 1998], respectivamente, como sendo:

$$\rho_G = 0.352 \times \frac{P_{cov}}{T} \times 10^3 \qquad \text{(B-3)}$$

e

$$\rho_L = 1000 \times \left[1 - 1.9549 \times 10^{-5} \times \left(\frac{T}{273} - 4 \right)^{1.68} \right] \qquad \text{(B-4)}$$

B.2.3 - Viscosidade

A viscosidade de um fluído corresponde à medida da resistência que ele oferece a uma deformação e resulta da coesão e alterações momentâneas entre as moléculas dentro desse mesmo fluído. Regra geral, à medida que a temperatura aumenta, a viscosidade de todos os líquidos diminui, enquanto que a viscosidade de todos os gases aumenta [WWW, EPA].

As equações mais usuais para estimar a viscosidade do ar e da água são devidas a Chapman-Enskog [Arnold, 1999] e Kreider [Djebbar, 1998], respectivamente, como sendo:

$$\mu_G = \left[-9.426 \times 10^{-5} + 1.610 \times 10^{-5} \times \sqrt{T} \right] \times 10^{-1} \qquad \text{(B-5)}$$

$$\frac{0.1}{\mu_L} = 2.1482 \times \left\{ \left(\frac{T}{273} - 8.435 \right) + \left[8078.4 + \left(\frac{T}{273} - 8.435 \right)^2 \right]^{0.5} \right\} - 120 \qquad \text{(B-6)}$$

B.2.4 - Tensão superficial

A tensão superficial corresponde à propriedade física que traduz a força exercida através de uma linha imaginária de uma superfície livre, de modo proporcional ao comprimento dessa linha, e numa direcção perpendicular a esta. Regra geral, à medida que a temperatura aumenta, a tensão superficial da água diminui [WWW, EPA].

A estimativa da tensão superficial da água é efectuada com base na teoria de Eotvos [Perry, 1950], como sendo:

$$\sigma = 1.03 \times \left(\frac{\rho_L}{18} \right)^{2/3} \times (504 - T) \qquad \text{(B-7)}$$

B.3 - Bibliografia e referencias bibliográficas

[Arnold, 1999] Arnold, F. C. (Outubro, 1999). *Evaporation of pure liquids from open surfaces.* U. S. Environmental Protection Agency, Washington DC 20460.

[Djebbar, 1998] Djebbar, Y. (1998). *Prediction of mass transfer coefficients of air stripping packed towers for volatile organic compound removal.* Tese de Doutoramento em Engenharia Civil. Universidade de Otava - Canadá.

[Heggen, 1983] Heggen, R.J. (1983). *Thermal Dependent Physical Properties of Water.* Journal Hydr. Engineering - ASCE, 109:2:298

[LaGrega, 1994] LaGrega, M.D. (1994). *Hazardous waste management.* McGraw-Hill, International Edition, Civil Engineering Series. Appendix C - Physical Properties of Water; Appendix D - Solubility of Gases Dissolved in Water

[Cummins, 1983] Cummins, M.D., Westrick, J.J. (1993) *Proceedings ASCE Environmental engineering conference.* Boulder, Colorado. P.442-449.

[Fiúza, 2002] Fiúza, A. (2002). *Noções fundamentais de química ambiental.* Publicação interna da F.E.U.P

[Perry, 1950] Perry, J.H. *Chemical engineers handbook prepared by a staff of specialists.* McGraw-Hill Publishing Company, Ltd, 3ª edition.

[Raznjevic, 1976] Raznjevic, K. (1976). *Handbook of thermodynamic tables and charts.* Hemisphere Publishing Corporation, McGraw-Hill.

[Treybal, 1980] Treybal, R.E. (1980). *Mass Transfer Operations.* McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series, 3ª edition.

[WWW, EPA] http://www.epa.gov/OCEPATERMS/dterms.html, último acesso em 25 de Fevereiro de 1996

Anexo C

A instalação laboratorial para simulação do arrastamento por ar

Índice do anexo C:

C.1 - Introdução

C.2 - Memória descritiva e justificativa do projecto de pré-dimensionamento da coluna e respectivos acessórios
- C.2.1. A selecção do contaminante da água
- C.2.2. A selecção do enchimento da coluna
- C.2.3. O diâmetro da coluna
- C.2.4. Os caudais de ar e de água
- C.2.5. A altura da coluna
- C.2.6. O prato de suporte
- C.2.7. O prato de retenção do enchimento
- C.2.8. O distribuidor de líquido
- C.2.9. O prato de redistribuição de líquido
- C.2.10. O orifício de entrada de gás
- C.2.11. O distribuidor de gás
- C.2.12. O orifício de saída de gás
- C.2.13. O orifício de saída de líquido

C.3 - Apresentação de pormenores construtivos da instalação laboratorial
- C.3.1 - O enchimento
- C.3.2 - A célula
- C.3.3 - O orifício de saída de água
- C.3.4 - O orifício de saída de ar
- C.3.5 - O sistema de admissão de água à coluna
- C.3.6 - O distribuidor de líquido
- C.3.7 - O redistribuidor de líquido
- C.3.8 - O sistema de admissão de ar à coluna
- C.3.9 - O sistema de medição da pressão no interior da coluna
- C.3.10 - Pontos de amostragem
- C.3.11 - O equipamento de leitura de mostras de efluente

C.4 - Bibliografia e referências bibliográficas

C.1 - Introdução

A simulação à escala laboratorial do arrastamento por ar do tolueno dissolvido em água, levada a cabo no Laboratório de Tecnologia Química do ISEP foi precedida de um projecto de dimensionamento e montagem da instalação laboratorial de suporte ao trabalho experimental. Neste anexo, pretende-se apresentar uma memória justificativa e descritiva dos critérios dos pré-dimensionamentos efectuados e das principais características desta instalação.

C.2 - Memória descritiva e justificativa do projecto de pré-dimensionamento da coluna e respectivos acessórios

A coluna a projectar, assim como todo o seu principal equipamento auxiliar, está representada no seguinte esquema:

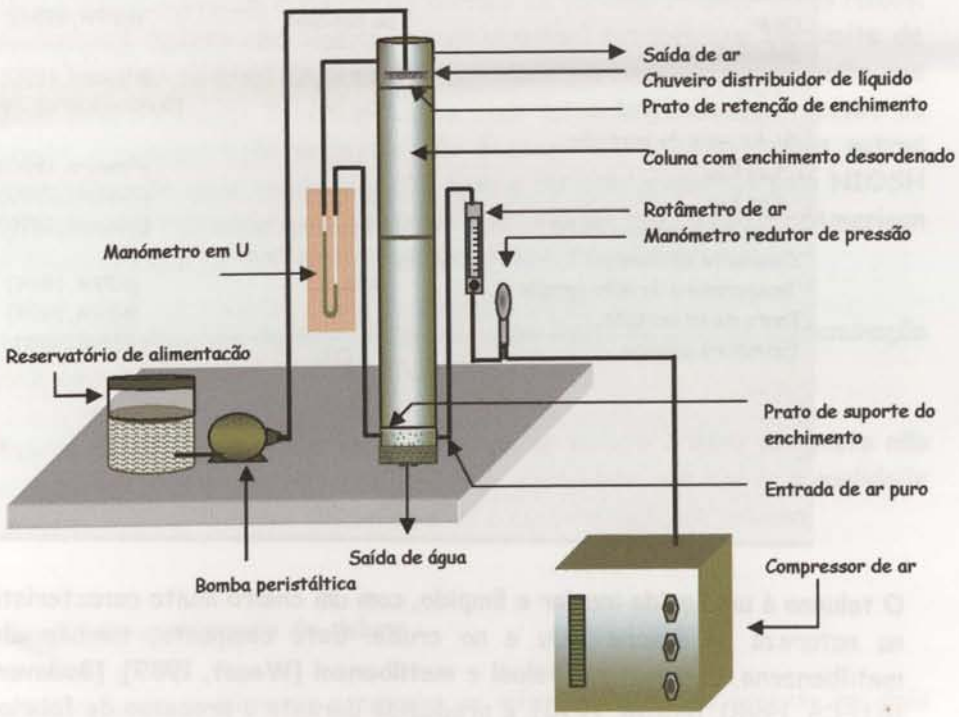


Figura C.1 - Esquema da instalação laboratorial projectada

C.2.1 - A selecção do contaminante da água

A escolha do contaminante a ser utilizado na simulação em laboratório obedeceu a dois critérios indispensáveis: por um lado, o composto a remover deveria possuir elevada volatilidade, traduzida numa relativamente elevada constante de Henry adimensional e um reduzido risco para a saúde pública quando manipulado, por outro lado, deveria ser escolhido de forma a poder ser analisado pelas unidades de cromatografia gasosa disponíveis num dos laboratórios do ISEP. Assim, a escolha do contaminante da água mais apropriado recairá sobre o tolueno, que é um composto relativamente biodegradável e que apresenta as seguintes características físico-químicas:

Tabela C.1 - Propriedades físico-químicas do tolueno

Propriedade	Informação	Referência
Peso molecular	92.14	[Weast, 1989]
Ponto de fusão	-95 °C	[Weast, 1989]
Ponto de ebulição	110.6	[Weast, 1989]
Densidade a 20 °C	0.8669 g/mL	[Weast, 1989]
Densidade de vapor	3.2 (ar = 1)	[HSDB, 1999]
Odor	Tipo benzeno	[NFPA, 1994]
Solubilidade		
Água a 25 °C	534.8 mg/L	[Howard, 1990]
Solventes orgânicos	Miscível	[Budavari *et al.*, 1989]
Coeficiente de partição		
Log K_{ow}	2.72	[Howard, 1990]
Log K_{oc}	1.57-2.25	[Howard, 1990]
Vapor de pressão a 25 °C	28.4 mm/Hg	[Howard, 1990]
Constante de Henry	5.94×10^{-3} atm.m^3/mol	
Temperatura de auto ignição	480 °C	[NFPA, 1994]
Ponto de inflamação	4 °C	[NFPA, 1994]
Estrutura química		[EPA, 1983]

O tolueno é um líquido incolor e límpido, com um cheiro muito característico, que ocorre na natureza na árvore Tolu e no crude. Este composto, também denominado por metilbenzeno, fenilmetano, toluol e metilbenzol [Weast, 1989], [Budavari *et al.*, 1989], [RTECS, 1998], [HSDB, 1998], é produzido durante o processo de fabrico da gasolina e de outros combustíveis derivados de crude, bem como durante o fabrico de coque a partir de carvão.

O tolueno tem uma vasta aplicação industrial sendo utilizado, por exemplo, no fabrico de tintas, verniz para as unhas, borrachas, adesivos e em alguns processos de impressão. Embora muito útil em diversas áreas da indústria, o tolueno apresenta alguns riscos para

a saúde humana, podendo em casos extremos provocar a morte. A exposição a ambientes com baixas a médias concentrações de tolueno poderá provocar algum, ou alguns, destes sintomas: cansaço, confusão, fraqueza, perda de memória, náusea, perda de apetite e a perda de visão e audição. Estes sintomas desaparecem, normalmente, após a exposição. No entanto, a inalação de elevadas concentrações de tolueno poderá ter consequências mais graves, provocando a perda de consciência e até mesmo a morte.

Tabela C.2 - Propriedades tóxicas do tolueno [ATSDR, 2001]

Risco e toxicidade
• Altamente inflamável
• Perigoso por inalação
• Irritante para a pele
• Afecta o sistema nervoso central, pulmões, fígado e rins

Devido aos riscos apresentados para a saúde humana o governo federal dos Estados Unidos da América desenvolveu um conjunto de normas de forma a minorar estes riscos. A OSHA (Occupational Safety and Health Administration) estabeleceu um limite de 200 ppm de tolueno no ar do local de trabalho, calculada partindo do pressuposto que cada trabalhador estará exposto 8 horas diárias, num total de 40 horas semanais de trabalho. Contudo, a concentração proposta não é consensual existindo dois outros valores, consideravelmente mais reduzidos, 100 ppm e 50 ppm propostos pela NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) e ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), respectivamente.

A EPA (Environmental Protection Agency) determinou um limite máximo de contaminação para o tolueno na água para consumo humano de 1 ppm.

No caso particular de Portugal existe uma lacuna no se refere a este composto não estando previsto no decreto de lei 243/2001 de 5 de Setembro, que regula a qualidade da água destinada a consumo humano, um limite para a concentração de tolueno.

C.2.2 - A selecção do enchimento da coluna

O critério de selecção do enchimento a colocar no interior da coluna assenta em dois pontos fundamentais. Por um lado, a empresa que manufactura este equipamento terá de conseguir fornecer, em tempo útil, peças com calibres inferiores a 25 milímetros e, por outro lado, o enchimento terá de vir acompanhado de uma brochura válida com as suas principais características de eficiência. A credibilidade da empresa Rauschert foi o principal motivo que conduziu à selecção de anéis Raflux em polietileno com 15 milímetros de calibre para preencher desordenadamente a célula.

C.2.3 - O diâmetro da coluna

De modo a garantir, à partida, a não ocorrência de efeitos de parede e de escoamentos sob caminhos preferenciais, impôs-se que a relação entre diâmetros estivesse dentro do intervalo 7-10. Neste contexto, e uma vez que o enchimento seleccionado possuía 15 milímetros de calibre, considerou-se adequado para diâmetro exterior da célula da coluna o valor de 0.15 metros. Esta célula deverá ser construída em vidro acrílico com uma espessura não superior a 2 milímetros.

C.2.4 - Os caudais de ar e de água

Uma coluna destinada ao arrastamento por ar preenchida com enchimento tradicional desordenado deve operar abaixo do ponto de carga e com uma perda de carga da fase gasosa compreendida entre 0.25 e 0.5 polegadas de água por pé de enchimento, isto é, 200 a 490 Pascal por metro [Eckert, 1961], [Coulson, 1975]. No entanto, caso o enchimento utilizado seja em plástico e possua formas modernas, este valor deverá situar-se entre 50 e 250 Pascal por metro [Djebbar, 1998].

Atendendo ao gráfico de perda de carga da fase gasosa fornecido pelo fabricante, os anéis Raflux de 15 milímetros proporcionam uma perda de carga ente 50 e 250 Pascal por metro quando a coluna opera com valores de factor de capacidade do ar, F_G, entre 0.3 e 1 $\left[Pa^{0.5} \right]$ e valores de velocidades de água até 30 metro por hora. Neste contexto o valor máximo de velocidade do ar é de 0.9127 metro por segundo, o que corresponde, para esta coluna em particular, a um caudal volumétrico de 0.0135 metros cúbicos por segundo, isto é, 0.81 metros cúbicos por minuto.

Com base nos condicionalismos laboratoriais em presença, nomeadamente no que diz respeito à gama de caudais de ar a utilizar nesta coluna de vidro acrílico, foi decidido que a pressão do ar à entrada da coluna não excederia os 3 bar. Assim, tendo como base a disponibilidade de oferta de rotâmetros no mercado cujo custo fosse compatível com as disponibilidades da escola, foi seleccionado um rotâmetro de ar que admite, no máximo, um caudal volumétrico de gás até 0.6 metros cúbicos por minuto[1] uma vez que:

---

1 Caso o fabricante do enchimento não fornecesse um gráfico de perda de carga, seria de admitir que, neste projecto, o valor do caudal volumétrico de gás calculado através de um dos modelos hidrodinâmicos apresentados no capítulo 2 seria afectado de um factor de segurança de 30-50%, pelo que seria adoptado um valor máximo de 50-70% do valor previsto. A introdução deste factor de segurança é uma pratica corrente e permite dimensionar a coluna para um funcionamento no ponto de carga sem correr riscos de inundação.

$$QM_{G(3\,bar)} = \frac{148 \times 4.828}{1000} = 0.7145 \left[kg.\min^{-1}\right] \qquad (C\text{-}1)$$

$$QM_{G(3\,bar)} = 0.5920 \left[m^3.\min^{-1}\right] \qquad (C\text{-}2)$$

Caso a coluna fosse forçada até aos 4 bar o caudal volumétrico de gás que obtido não seria superior a 0.7 metros cúbicos por minuto na medida em que:

$$QM_{G(4\,bar)} = \frac{132 \times 6.035}{1000} = 0.7966 \left[kg.\min^{-1}\right] \qquad (C\text{-}3)$$

$$QM_{G(4\,bar)} = 0.6636 \left[m^3.\min^{-1}\right] \qquad (C\text{-}4)$$

Foi assegurado que o compressor de ar instalado no laboratório conseguia satisfazer as necessidades pretendidas.

Utilizando a equação de Schmidt [Stichlmair, 1998], e considerando um diâmetro interno da coluna de 0.13 metros, o caudal volumétrico mínimo da fase líquida previsto a considerar corresponde a 4.13E-6 metros cúbicos por segundo, isto é, 0.25 litros por minuto. Por outro lado, considerando que a gama de relações entre fases que eventualmente teriam interesse em simular estariam compreendidas entre 100 e 600, os caudais volumétricos de água deveriam estar compreendidos numa gama entre 1 e 6 litros por minuto aproximadamente.

Neste contexto, e seguindo o mesmo critério de relação custo/benefício, a consideração de uma bomba de água para débitos até 4 litros por minuto é suficiente satisfazer as necessidades pretendidas.

C.2.5 - A altura da coluna

Atendendo ao facto de que a simulação experimental estar programada para os meses de Março a Julho, e dado que a temperatura ambiente no Laboratório nesta época do ano ronda os 24°C, o dimensionamento da altura da coluna será efectuado partindo das seguintes condições operatórias de temperatura e pressão no valor de 24°C e 1 bar, respectivamente.

Assim, considerando que a concentração de tolueno na água que entra na coluna não deverá exceder o valor limite para o qual a operação de arrastamento por ar é um processo de tratamento de água subterrânea economicamente viável, isto é, não excederá 200 miligramas por litro [Lagrega, 1984], e atendendo ao facto de se pretender efectuar simulações com variação de concentração e de relações entre fases,

o pré-dimensionamento da altura de enchimento teve as seguintes condições operatórias médias de referência:

$$\begin{cases} T = 24\ [^{\circ}C] \\ P = 1\ [bar] \\ dC = 0.15\ [m] \\ Q_G = 0.6\ [m^3.\min^{-1}] \\ \dfrac{G}{L} = 300 \end{cases} \qquad (C\text{-}5)$$

Admitindo uma concentração média de tolueno na água na ordem dos 100 miligramas por litro e que uma remoção de contaminante na ordem dos 95% é um bom resultado, a altura de enchimento, efectuado com base no modelo de Onda/Djebbar, no valor de 1.20 metros[2] pode ser considerada suficiente[3].

C.2.6 - O prato de suporte

O dimensionamento do prato de suporte do enchimento deverá prever uma área livre para passagem dos caudais de líquido e de gás de modo a não constituir uma resistência importante à passagem de fluxos, uma vez que afecta a perda de carga da fase gasosa ao longo da coluna e causa um prematuro estado de inundação.

A área livre de um prato de suporte corresponde à fracção de vazios inerente ao prato, uma vez retirada a porção de área livre ocultada pelo enchimento que está em contacto directo com este. Assim, a área livre do prato deve, depois de feitos os descontos necessários, ser superior à do enchimento propriamente dito, sendo prática corrente considerar como suficiente uma área livre para passagem de gás aquela cujo valor seja superior a 90% da área da secção transversal da coluna [Coulson, 1975], [Perry, 1984], o que representa, para esta coluna em particular, 132 centímetros quadrados[4].

O prato de suporte de enchimento a considerar será em vidro acrílico, com forma circular, com 5milímetros de espessura, e terá 60% da área utilizada para suportar o

---

2 Num projecto à escala industrial é frequente afectar a altura da coluna de um factor de segurança na ordem dos 10 a 20% [Bradley, 1992].

3 [nome do ficheiro: ANEXO_pre_dimensionamento.m]

4 Fadel apresenta formas de verificação da adequação do tamanho dos orifícios dos pratos de suporte [Fadel, 1984]. No entanto, neste pré-dimensionamento particular, esta verificação não foi efectuada.

enchimento, garantindo uniformidade de distribuição de ar. A perfuração do prato deverá ser simétrica e uniforme, de calibre aproximado ao do enchimento para que, desta forma, sejam garantidos perfis de caudais de ar estáveis e capazes de reprodução.

Este prato de suporte deverá ser localizado a 20 centímetros da base da coluna.

C.2.7 - O prato de retenção do enchimento

A utilização de um prato de retenção apenas é considerada quando se opera com perdas de carga muito elevadas e em regime de quase inundação, isto é, entre 0.5 a 0.75 polegadas de água por pé de enchimento (unidades do sistema anglo-saxónico) [Eckert, 1961], [Fadel, 1984] e o seu dimensionamento é em tudo semelhante ao descrito para o prato de suporte do enchimento. Neste caso em particular, uma vez que não serão utilizados caudais de ar excessivos, não se considera necessária a colocação de um prato de retenção de enchimento no topo da coluna.

C.2.8 - O distribuidor de líquido

Um distribuidor de líquido assegura a adequada distribuição de líquido à entrada da coluna e é uma das peças que mais influenciam o seu funcionamento, imediatamente a seguir ao enchimento. O impacto da qualidade de distribuição de líquido necessário à transferência de COVs por arrastamento por ar não se encontra, ainda, suficientemente bem estudado recaindo quase todas as referências ao trabalho desenvolvido por Perry [Perry, 1990] onde este autor apresenta resultados de dois ensaios idênticos utilizando sistemas de distribuição diferentes. No entanto, de entre os casos conhecidos de baixo desempenho de colunas, são muitos mais os casos relacionados com insuficiente distribuição de líquido do que os relacionados com leitos de enchimento com calibre desapropriado [Djebbar, 1998].

Perry [Perry 1984] e Djebbar [Djebbar, 1998] chegaram à conclusão que cada enchimento tem uma natural aptidão para a distribuição e que esta característica prevalece em qualquer leito de enchimento, desde que este possua altura suficientemente. Um bom distribuidor de líquido não é fundamental quando se opera com elevados fluxos de líquido, sendo corrente admitir que para fluxos cerca de 7 litros por segundo e por metro quadrado a coluna pode tolerar alguma má distribuição sem grande impacto no seu desempenho. No entanto, para fluxos inferiores a 3.5 litros por segundo e por metro quadrado é imperativo assegurar uma boa distribuição de líquido, pois se houver apenas 2% de líquido a escorrer pela parede da coluna sem contacto significativo com o ar, a remoção não excederá os 98%, por mais alta que seja. Neste caso em

particular, como se irá operar com fluxos de água na ordem dos 0.3 litros por segundo e por metro quadrado é fundamental considerar um razoável distribuidor de líquido.

O dimensionamento de um distribuidor de líquido que aufira garantias de qualidade e eficiência da operação de arrastamento por ar, nomeadamente no que diz respeito à facilidade com que é permitido molhar por completo a superfície do enchimento e garantida a máxima área activa de contacto entre fases, assenta em três pontos fundamentais: a densidade de pontos de distribuição, a uniformidade geométrica dos pontos de distribuição através da secção transversal da coluna e a uniformidade de caudal de líquido a partir dos pontos de distribuição.

Geralmente, as colunas com menor diâmetro têm leitos mais sensíveis a uma boa distribuição de líquido, relativamente às colunas de maior diâmetro, pelo que é usual recomendar-se uma densidade de pontos de distribuição na ordem de [Eckert, 1961], [Perry, 1984]:

- 40 Orifícios (ou pontos) de descarga por metro quadrado, para colunas com diâmetro igual ou superior a 1.2 metros;
- 170 Orifícios de descarga por metro quadrado, para colunas com diâmetro entre 1.20 metros e 0.75 metros;
- 340 Orifícios de descarga por metro quadrado, para colunas com diâmetro até 0.40 metros.

A garantia de uniformidade geométrica dos pontos de distribuição através da secção transversal da coluna num distribuidor de líquido ideal é assegurada pela apresentação dos pontos de distribuição uniformemente distribuídos através de toda a secção transversal da coluna, de modo a não ocorrer não-irrigação ao longo da zona da parede da coluna, devido ao facto de não existirem pontos de distribuição suficientemente próximos da parede da coluna. A firma Norton Co. sugere que se divida a secção transversal da coluna em 3 zonas radiais de igual área e que em cada área o número de pontos de vazão seja idêntico. Nutter, propôs uma extensão a este método impondo que a distância máxima da parede ao ponto de vazão seja de metade do diâmetro do enchimento [Fadel, 1984]. Killat valida esta afirmação em trabalho experimental [Killat, 1996].

Para esta coluna em particular, admite-se que um distribuidor de vidro acrílico com forma em estrela e com 10 furos de 2 milímetros de diâmetro em cada uma das 8 pontas da estrela é suficiente.

C.2.9 - O prato de redistribuição de líquido

A garantia de um caudal de água uniforme através de um correcto dimensionamento do distribuidor de líquido pode ser feito através dos métodos apresentados por Bonilla

[Bonilla, 1993] ou Fadel [Fadel, 1984]. No entanto, uma distribuição não uniforme de líquido pode, no entanto, ocorrer em presença de um distribuidor de líquido bem dimensionado quando a coluna é demasiado alta e/ou não está completamente na vertical ou quando a geometria e distribuição do material de enchimento não é conveniente, provocando escoamentos preferenciais e/ou dispersão radial.

A tendência para se formarem escoamentos preferenciais ou escoamento ao longo da parede da coluna faz com que certas regiões do enchimento da coluna fiquem secas e, por conseguinte, seja perdida parte da área de superfície activa do enchimento. A redução de escoamentos preferenciais pode ser ultrapassada com a inclusão de um certo número de pontos de redistribuição para o licor, localizados em alturas intermédias da coluna.

Pouca informação existe relativamente à quantificação do número de pratos de redistribuição ao longo da coluna, sendo prática corrente admitir o emprego de pratos nas situações de relações baixas entre os diâmetros da coluna e do enchimento (isto é, inferiores a 10), onde se verifica a ocorrência de escoamento ao longo da parede da coluna, assim como nas situações de relações entre diâmetros da coluna e do enchimento superiores a 30, onde se verifica a ocorrência de escoamento com dispersão lateral [Eckert, 1975], [Coulson, 1975], [Perry 1984], [McCabe, 1985], [Peters, 1991], e de um modo geral de 5 em 5 metros. Molhar o enchimento por completo inundando previamente a coluna ou utilizando enchimento molhado pode diminuir os efeitos nefastos de uma fraca distribuição de líquido [Peters, 1991].

Nesta instalação particular, com apenas 1.10 metros de altura, não é necessária a colocação de um prato de redistribuição de líquido. No entanto, uma vez que se pretendia pelo menos um ponto de amostragem numa altura média da coluna, considerou-se oportuno introduzir um prato de redistribuição nessa zona de intercessão construído em vidro acrílico com uma forma do tipo roseta.

C.2.10 - O orifício de entrada de gás

Dado que o ar que entra na coluna é proveniente do compressor e possui toda a pressão necessária à operação, um orifício de 3 centímetros é considerado suficiente para acoplar uma conduta circular de abastecimento de gás.

C.2.11 - O distribuidor de gás

Os dois tipos de distribuição de gás mais populares são os injectores de gás e as grelhas do prato de suporte. A entrada de gás deve ser projectada para fluxo uniforme em toda a secção recta da coluna com enchimento.

Neste caso em particular a opção recaiu sobre o aproveitamento do prato que utiliza cerca de 60% da área para suportar o enchimento, dado que por esta grelha passam os caudais de líquido em sentido descendente e os caudais de ar em sentido ascendente e o seu dimensionamento teve já, forçosamente, em consideração a distribuição de gás de modo uniforme em toda a secção transversal da coluna [Coulson, 1975].

C.2.12 - O orifício de saída de gás

A saída de gás deve ser separada da entrada de líquido e deverá ser concretizada através de um orifício com abertura suficiente de modo a não colocar a coluna sob pressão [Coulson, 1975]. Um orifício de 5 centímetros de calibre é considerado suficiente.

Admite-se a hipótese de efectuar uma ligação desta saída de ar a uma coluna de adsorção com carvão activado, de forma a captar o tolueno e reduzir os níveis de poluição no ar dentro do laboratório, tratando o ar antes deste ser lançado para a atmosfera.

C.2.13 - O orifício de saída de líquido

A saída de líquido deverá ser concretizada através de um orifício com abertura suficiente de modo que não se verifique acumulação de líquido numa altura superior à localização do orifício de entrada de gás [Coulson, 1975]. Um orifício de 3 centímetros de calibre é considerado suficiente.

C.3 - Apresentação de pormenores construtivos da instalação laboratorial

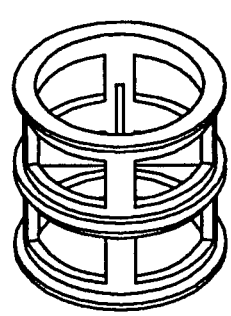


Figura C.2 - O anel Raflux

C.3.1 - O enchimento

O enchimento seleccionado foram os anéis Raflux de polietileno com 15milímetros de calibre e cujas características físicas foram fornecidas pelo fabricante, nomeadamente, área específica - cujo valor é de $313 m^2/m^3$, massa específica - cujo valor é de $80 kg/m^3$, factor de enchimento - cujo valor é de $61 pé^{-1}$ e

índice de vazios 91%. O enchimento, aleatoriamente colocado no interior da coluna, ocupa uma altura de 1.10 metros.

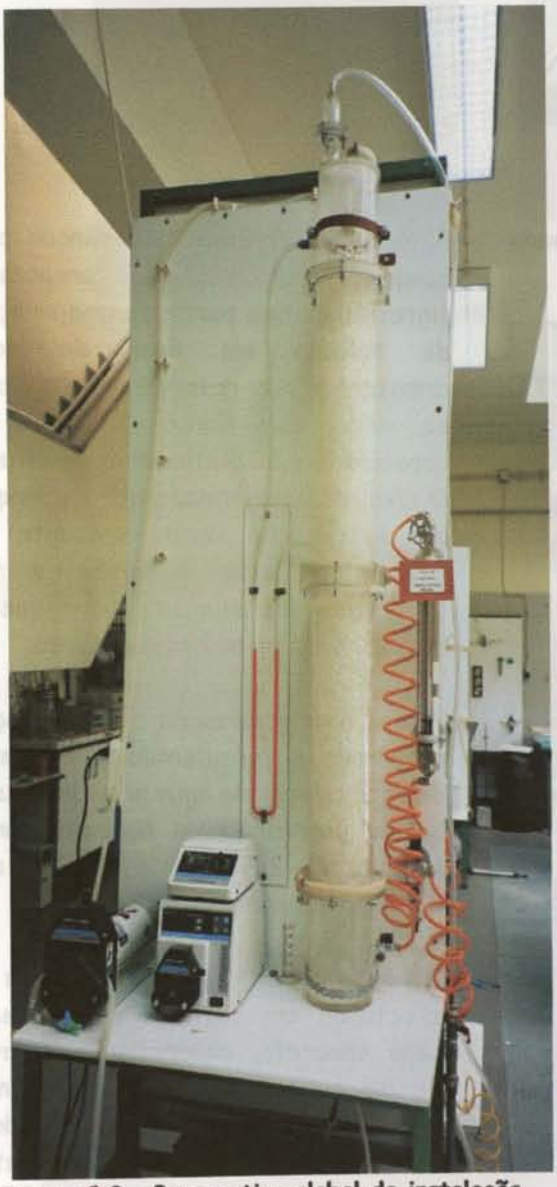


Figura C.3 - Perspectiva global da instalação

C.3.2 - A célula

A coluna cilíndrica foi montada sobre uma bancada estável e localizada na proximidade de infraestruturas de apoio, nomeadamente canais de drenagem de esgoto e electricidade.
A coluna, com uma altura total de 1.5metros, foi executada em tubo de vidro acrílico com 0.137metros de diâmetro interno. As juntas do topo e da base da coluna foram devidamente seladas com silicone, de forma a não se verificarem quaisquer fugas de ar e de líquido.

C.3.3 - O orifício de saída de água

A drenagem da água ensaiada foi concretizada através um tubo colector em plástico localizado na base da coluna de forma a não haver inundação nem obstruir a entrada de ar. Esta água volta para o tanque na maior parte dos ensaios ou para esgoto directamente, quando se estima que a concentração de tolueno está dentro dos limites legais para ser descarregada no colector público de águas residuais. O nível da água na base da coluna foi mantido constante para cada ensaio e sempre abaixo do orifício de entrada de ar puro.



Figura C.4 - A coluna para carvão activado (por opção não foi considerada)



Figura C.5 - O reservatório e respectivo sistema de homogeneização de solução



Figura C.6 - A bomba de admissão de água à coluna

C.3.4 - O orifício de saída de ar

O orifício de saída de gás é localizado no topo da coluna e possui um calibre suficiente para que a coluna não entre nunca em pressão.

C.3.5 - O sistema de admissão de água à coluna

A água subterrânea contaminada por compostos orgânicos foi preparada sinteticamente a partir de uma solução de tolueno em água destilada, armazenada num reservatório em fibra de vidro, com tampa, 100litros de capacidade e 60centímetros de altura. O nível de água armazenada no tanque de distribuição varia consoante os caudais de água a testar e foi controlado manualmente para que a bomba nunca trabalhasse em seco.

Para homogeneização da solução preparada é considerado um sistema de recirculação de água provido de uma bomba (marca: Imaki Magneto Pump; Modelo: MD-20R) com capacidade até 27/31 litros por minuto.

A adução de líquido à coluna é efectuada em contínuo e foi, neste caso concreto, concretizada através de um tubo associado a uma bomba peristáltica digital com capacidade adequada à gama de caudais a tratar. Para tratar débitos de líquido até 6.67 metros cúbicos por segundo (4 litros por minuto) foi utilizada uma bomba peristáltica (marca Masterflex I/P, modelo 77601-60), associada a uma tubagem de silicone com 24 polegadas

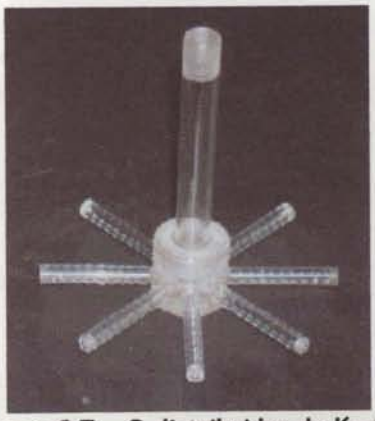


Figura C.7 - O distribuidor de líquido

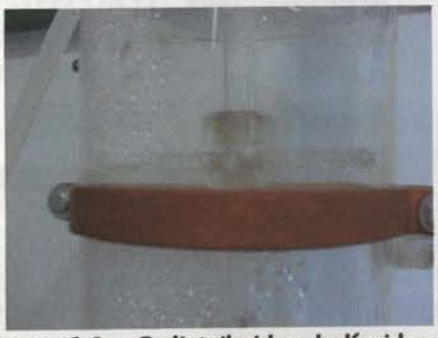


Figura C.8 - O distribuidor de líquido em funcionamento

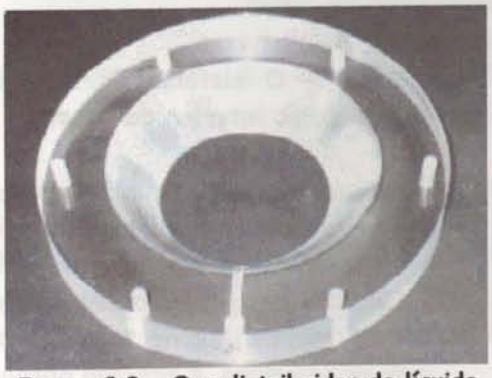


Figura C.9 - O redistribuidor de líquido

de calibre (marca MASTERFLEX, modelo silicone-EL-96410-24).

C.3.6 - O distribuidor de líquido

A distribuição de líquido, por gravidade, a partir do topo da coluna foi concretizada por um distribuidor de líquido, constituído por tubos perfurados em vidro acrílico com orifícios de 2milímetros de diâmetro, com forma de estrela e localizado a 3centímetros do topo da coluna e a 18centímetros do enchimento. Este distribuidor dispersa a água uniformemente ao longo de toda a secção transversal da coluna, reduzindo, deste modo, ao máximo o efeito de parede e a ocorrência de caminhos preferenciais através de toda a área de enchimento.

C.3.7 - O redistribuidor de líquido

Embora não sendo necessário, foi considerada um prato de redistribuição de líquido a meio da coluna, executado em vidro acrílico e com a forma do tipo roseta. Este prato redistribuidor é dotado de um orifício de colecta de efluente pensado para a amostragem intermédia e permite também reduzir os efeitos de parede e escoamentos preferenciais que eventualmente se verifiquem.

C.3.8 - O sistema de admissão de ar à coluna

A admissão de ar à coluna é feita pela



Figura C.10 - O manómetro de ar



Figura C.11 - O rotâmetro de ar

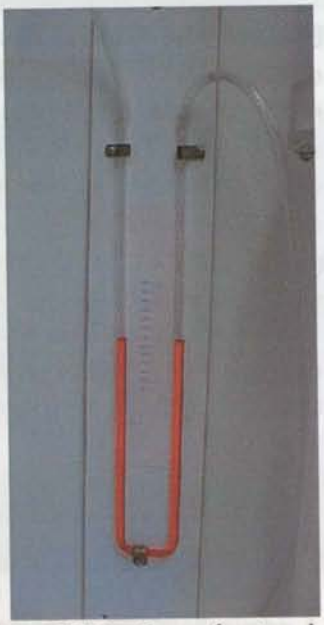


Figura C.12 - O manómetro de ar

base da coluna, é estabelecida através de uma conduta circular de 2.8 centímetros de diâmetro interno (marca Mazzernew PA12 6x8 DIN 74324-29398-24) directamente ligada à central de ar comprimido.

A pressão do ar foi controlada através de um manoredutor da marca Camozzi, modelo N204-D00, com capacidade até 12bar.

O caudal de ar foi medido através de um rotâmetro de ar da marca Bailey Fisher & Porter GmbH - modelo 10.A6131, tubo FPXFP1441G337 e possui as seguintes características, admitindo que 1 bar relativo corresponde a 2 bar absoluto:

Tabela C.3 - Características do rotâmetro

Pressão relativa	Q_L (nominal)	Q_L (volumétrico)	ρ_G (relativa)
$[bar]$	$[Nl.m^{-1}]$	$[l.m^{-1}]$	$[kg.m^{-3}]$
1	390	209	2.414
2	470	171	3.621
3	545	148	4.828
4	610	132	6.035

C.3.9 - O sistema de medição da pressão no interior da coluna

A perda de carga no interior da coluna com enchimento foi medida utilizado um manómetro em tubo de vidro de 10milímetros de espessura, moldado em forma de U, conectado no topo e na base da coluna. A pressão absoluta foi medida utilizando o manoredutor representado na figura B.8, como alternativa à utilização de um outro manómetro em U, conectado na base até na atmosfera.



Figura C.13 - O cromatógrafo e equipamento complementar

C.3.10 - Pontos de amostragem

Foram previstos 4 pontos para recolha de amostras devidamente posicionados.

C.3.11 - O equipamento de leitura de mostras de efluente

As leituras de amostras líquidas de efluente de água com tolueno foram efectuadas num cromatógrafo da marca Shimatzu GC15A dotado de um gerador de hidrogénio.

C.4 - Bibliografia e referências bibliográficas

[ATSDR, 2001] Agency for Toxic Substances and Disease Registry - Dep. of Health and Human Services (Fevereiro, 2001). *Toxicological profile for toluene.*

[Bonilla, 1993] Bonilla, J.A. (Março, 1993). *Don't neglect liquid distributors.* Chemical Engineering Progress, p.47-61.

[Budavari, 1989] Budavari, S.; O'Neil, M.; Smith, A. *et al.* (1989). *The Merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals.* 11th ed. Rahway, N. J.: Merck and Company, Inc, p.1501.

[Bradley, 1992] Bradley, A. O. (Fevereiro, 1992). *Remove VOCs from wastewater by air stripping.* Chemical Engineering Progress, p.89-93.

[Coulson, 1975] Coulson, J.M.; Richardson, J.F. (1975). *Tecnologia química - vol. II - operações unitárias.* Fundação Calouste Gulbenkian - 2ª edição.

[Djebbar, 1998] Djebbar, Y. (1998). *Improved Onda correlations for mass transfer in packed towers.* Water Science Technology, vol.38, nº6, p. 295-302.

[Eckert, 1961] Eckert, John S. (Setembro, 1961). *Design techniques for sizing packed towers.* Chemical Engineering Progress, vol.57, nº9, p.54-58.

[Eckert, 1975] Eckert, John S. (Abril, 1975). *How tower packing behave.* Chemical Engineering, p.70-76.

[EPA, 1983] EPA - U.S. Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment. (1983). *Health assessment document for toluene.* Washington, DC; EPA-600/8-82-008F

[Fadel, 1984] Fadel, T. M. (Janeiro, 1984). *Selecting packed column auxiliaries.* Chemical Engineering p.71-76.

[Howard, 1990] Howard, P. H. (1990). *Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals.* Vol. II, Solvents. Chelsea; MI: Lewis Publishers, Inc.

[HSDB, 1998] HSDB. (1998). *Hazardous Substances Data Base - computer printout for toluene.* National Library of medicine, National Toxicology Information Program, Bethesda, MD.

[HSDB, 1999] HSDB. (1999). *Hazardous Substances Data Base - computer printout for toluene.* National Library of medicine, National Toxicology Information Program, Bethesda, MD.

[Killat, 1996] Killat, G.R. (Maio, 1996). *Properly assess maldistribution in packed towers.* Chemical Engineering Progress, p.69-73.

[LaGrega, 1994] LaGrega, M.D. (1994). *Hazardous waste management.* McGraw-Hill, International Edition, Civil Engineering Series.

[McCabe, 1985] McCabe, W. L. (1985). *Unit operations of chemical engineering.* McGraw-Hill, International Edition, 5ª edition.

[NFPA, 1994] NFPA. (1994). *Fire protection guide to hazardous materials.* 11th edition; National Fire protection Association; Quincy, MA.

[Onda, 1968] Onda, K. (1968). *Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns.* Journal of Chemical Engineering of Japan, vol.1, nº1, p.56-62.

[Perry, 1984] Perry, R.; Green, D. (1984). *Perry's chemical engineers handbook.* McGraw-Hill, International Edition, Chemical Engineering Series, 6ª edition.

[Perry, 1990] Perry, D. (Janeiro, 1990). *Liquid distribution for optimum packing performance.* Chemical Engineering Progress, p.30-35.

[Peters, 1991] Peters, M. (1991). *Plant design and economics for chemical engineers.* McGraw-Hill, International Edition, Chemical and Petroleum Eng. Series, 4ª edition.

[RETECS, 1998] RETECS. (1998). *Toluene - registry of toxic effects of chemical substances.* National Institute for Occupational Safety and Health.

[Stichlmair, 1998] Stichlmair, J.G.; Fair, J.R. (1998). *Distillation.* McGraw-Hill, Wiley-VCH.

[Weast, 1989] Weast, R.C. (1989). *CRC handbook of chemistry and physics.* 66th ed. Boca Raton, FL: CRC Press, C-518

[WWW, Rauschert] http://www.rauschertus.com/process_technologies/, último acesso em Janeiro 2003

Anexo D

Resultados laboratoriais

Matriz D.1 - Matriz de quantificação da perda de carga da fase gasosa - resultados experimentais da simulação laboratorial obtidos na primeira campanha de ensaios

Ensaio	P	Posição do Rotâmetro	QM_G	Q_G	u_G	Posição da Bomba	Volume medido	Q_L	u_L	u_L	$\left(\frac{G}{L}\right)$	Δh	F_G	$\left(\frac{\Delta P}{Z}\right)$
Nº	$[bar]$ relativo	$[\%]$	$\lfloor kg.s^{-1} \rfloor$	$\lfloor m^3.s^{-1} \rfloor$	$\lfloor m.s^{-1} \rfloor$		$\lfloor ml.s^{-1} \rfloor$	$\lfloor m^3.s^{-1} \rfloor$	$\lfloor m^3.m^{-2}.h^{-1} \rfloor$	$\lfloor m^3.m^{-2}.s^{-1} \rfloor$	$\lfloor m^3.m^{-3} \rfloor$	$[m]$	$\left[Pa^{-\frac{1}{2}}\right]$	$\lfloor Pa.m^{-1} \rfloor$
1	1	35	2,943E-03	2,438E-03	1,654E-01	0	0/0	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	-	1,00E-03	0,18	8,89
2	2	45	4,644E-03	3,848E-03	2,610E-01	0	0/0	0,000E+00				2,00E-03	0,29	17,79
3	3	50	5,955E-03	4,933E-03	3,347E-01	0	0/0	0,000E+00				3,00E-03	0,37	26,68
4	4	50	6,639E-03	5,500E-03	3,731E-01	0	0/0	0,000E+00				4,00E-03	0,41	35,57
5	4	65	8,630E-03	7,150E-03	4,850E-01	0	0/0	0,000E+00				6,00E-03	0,53	53,36
6	1	30	2,523E-03	2,090E-03	1,418E-01	3	500/24	2,083E-05	5,088E+00	1,413E-03	100,32	2,00E-03	0,16	17,79
7	2	45	4,644E-03	3,848E-03	2,610E-01	3	500/24	2,083E-05				2,00E-03	0,29	17,79
8	4	45	5,975E-03	4,950E-03	3,358E-01	3	500/24	2,083E-05				3,50E-03	0,37	31,13
9	4	60	7,966E-03	6,600E-03	4,477E-01	3	500/24	2,083E-05				6,00E-03	0,49	53,36
10	1	30	2,523E-03	2,090E-03	1,418E-01	6	1000/23	4,348E-05	1,062E+01	2,949E-03	48,07	2,50E-03	0,16	22,23
11	2	45	4,644E-03	3,848E-03	2,610E-01	6	1000/23	4,348E-05				2,50E-03	0,29	22,23
12	4	40	5,311E-03	4,400E-03	2,985E-01	6	1000/23	4,348E-05				3,50E-03	0,33	31,13
13	4	50	5,975E-03	4,950E-03	3,358E-01	6	1000/23	4,348E-05				5,50E-03	0,37	48,91
14	1	25	2,102E-03	1,742E-03	1,182E-01	9	1000/17	5,882E-05	1,437E+01	3,990E-03	29,61	2,00E-03	0,13	17,79
15	2	45	4,644E-03	3,848E-03	2,610E-01	9	1000/17	5,882E-05				2,00E-03	0,29	17,79
16	4	30	3,983E-03	3,300E-03	2,239E-01	9	1000/17	5,882E-05				3,50E-03	0,25	31,13
17	4	55	7,302E-03	6,050E-03	4,104E-01	9	1000/17	5,882E-05				6,00E-03	0,45	53,36
18	4	60	7,966E-03	6,600E-03	4,477E-01	9	1000/17	5,882E-05				7,50E-03	0,49	66,70

Matriz D.2 - Matriz de quantificação da concentração de tolueno no ar - resultados experimentais da simulação laboratorial obtidos na primeira campanha de ensaios, sob 23°C e concentração à entrada, x_{in}, de 200 miligramas por litro

Ensaio	Duração da homogeneização	Tempo de controlo	P	Posição do Rotâmetro	QM_G	Q_G	Posição da Bomba	Volume medido	Q_L	$\left(\frac{G}{L}\right)$	y_{out}	$\bar{y}_{out}$
Nº	$[h]$	$[\min]$	$[bar]$ relativo	$[\%]$	$[kg.s^{-1}]$	$[m^3.s^{-1}]$		$[ml.s^{-1}]$	$[m^3.s^{-1}]$	$[m^3.m^{-3}]$	$[mg.m^{-3}]$	$[mg.m^{-3}]$
1		21									861	
2		32									837	
3	1	43									961	998
4		70									1155	
5		81									1178	
6		12									940	
7		22	1	30	2,523E-03	2,090E-03	2	500/30	1,667E-05	125	1096	
8		33									930	
9	3	43									1062	993
10		53									962	
11		63									999	
12		76									963	

Matriz D.3 - Matriz de quantificação da concentração de tolueno na água - resultados experimentais da simulação laboratorial obtidos na primeira campanha de ensaios, sob 23°C e concentração à entrada, x_{in}, de 200 miligramas por litro

Ensaio	Duração da homogeneização	Tempo de controlo	P	Posição do Rotâmetro	QM_G	Q_G	Posição da Bomba	Volume medido	Q_L	$\left(\frac{G}{L}\right)$	x_{in}	$\bar{x}_{in}$
Nº	$[h]$	$[\min]$	$[bar]$ relativo	$[\%]$	$[kg.s^{-1}]$	$[m^3.s^{-1}]$		$[ml.s^{-1}]$	$[m^3.s^{-1}]$	$[m^3.m^{-3}]$	$[mg.m^{-3}]$	$[mg.m^{-3}]$
1	1	10	1	30	2,523E-03	2,090E-03	2	500/30	1,667E-05	125	86	121
2		20									120	
3		40									112	
4		50									126	
5		71									163	
6	3	13									112	148
7		23									141	
8		43									135	
9		63									152	
10		79									198	

Tabela D.4 – Matriz dos valores das concentrações no ar à saída da coluna – valores experimentais obtidos na primeira campanha de ensaios

Ensaio	T	Q_G	Q_L	$\left(\frac{G}{L}\right)$	y_{out}	y_{out} (valor médio)
Nº	$[^{\circ}C]$	$[m^3.s^{-1}]$	$[m^3.s^{-1}]$	$[m^3.m^{-3}]$	$[mg.m^{-3}]$	$[mg.m^{-3}]$
1	23	2,11E-03	1,67E-05	126	861 837 961 1155 1178	998
2	24	3,31E-03	1,67E-05	198	748 379 1149 470	748
3	22	6,06E-03	1,67E-05	364	494 360 370 380	379
4	25	2,11E-03	3,45E-05	61	1181 1108 1157	1149
5	24	4,41E-03	3,03E-05	146	530 528 475 396 424	470
6	24	6,06E-03	2,78E-05	218	557 455 470	494

Tabela D.5 – Matriz dos valores das concentrações na água alimentada à coluna – valores experimentais obtidos na primeira campanha de ensaios

Ensaio	T	Q_G	Q_L	$\left(\frac{G}{L}\right)$	x_{in}	x_{in} (valor médio)
Nº	$[^{\circ}C]$	$[m^3.s^{-1}]$	$[m^3.s^{-1}]$	$[m^3.m^{-3}]$	$[mg.l^{-1}]$	$[mg.l^{-1}]$
1	23	2,11E-03	1,67E-05	126	80 105	92
2	24	3,31E-03	1,67E-05	198	93 146 180	140
3	22	6,06E-03	1,67E-05	364	50 83 110 93 85	84
4	25	2,11E-03	3,45E-05	61	57 99 100 94	87
5	24	4,41E-03	3,03E-05	146	153 152 54 62	105
6	24	6,06E-03	2,78E-05	218	176 151 148 188 155	163

Tabela D.6 – Matriz dos valores das concentrações na água à saída da coluna – valores experimentais obtidos na primeira campanha de ensaios

Ensaio	T	Q_G	Q_L	$\left(\frac{G}{L}\right)$	x_{out}	x_{out} (valor médio)
Nº	$[^{\circ}C]$	$[m^3.s^{-1}]$	$[m^3.s^{-1}]$	$[m^3.m^{-3}]$	$[mg.l^{-1}]$	$[mg.l^{-1}]$
1	23	2,11E-03	1,67E-05	126	7,2 6,7	6.9
2	24	3,31E-03	1,67E-05	198	8,8 10,2	9.5
3	22	6,06E-03	1,67E-05	364	5,4 3,9	4.6
4	25	2,11E-03	3,45E-05	61	6,9 6,9	6.9
5	24	4,41E-03	3,03E-05	146	7,3 7,9	7.6
6	24	6,06E-03	2,78E-05	218	9,9 7,4 12,4 9,0 11,1	10.0

Tabela D.7 – Matriz dos valores do número e altura da unidade de transferência e coeficiente global de transferência de massa em função dos caudais de gás e de líquido utilizados – valores experimentais obtidos na primeira campanha de ensaios VS valores teóricos (x_{in} e x_{out} valores médios)

Ensaio	T	Q_G	Q_L	$\left(\frac{G}{L}\right)$	y_{out} (valor médio)	x_{in} (valor médio)	x_{out} (valor médio)	Remoção	S	NTU	HTU	$K_L a$
Nº	$[^{\circ}C]$	$[m^3.s^{-1}]$	$[m^3.s^{-1}]$	$[m^3.m^{-3}]$	$[mg.m^{-3}]$	$[mg.l^{-1}]$	$[mg.l^{-1}]$	%			$[m]$	$[s^{-1}]$
1	23	2,11E-03	1,67E-05	126	998	92	7	92,50	34	2,63	0,42	1,37E-04
2	24	3,31E-03	1,67E-05	198	748	140	10	93,21	53	2,67	0,41	1,40E-04
3	22	6,06E-03	1,67E-05	364	379	84	5	94,52	97	2,84	0,39	1,48E-04
4	25	2,11E-03	3,45E-05	61	1149	87	7	92,07	16	2,62	0,42	2,83E-04
5	24	4,41E-03	3,03E-05	146	470	105	8	92,76	39	2,62	0,42	2,48E-04
6	24	6,06E-03	2,78E-05	218	494	163	10	93,87	58	2,82	0,39	2,45E-04

Matriz D.8 – Matriz de quantificação da perda de carga da fase gasosa – resultados experimentais da simulação laboratorial obtidos na segunda campanha de ensaios

Ensaio	P	Posição do Rotâmetro	QM_G	Q_G	u_G	Posição da Bomba	Volume medido	Q_L	u_L	u_L	$\left(\frac{G}{L}\right)$	Δh	F_G	$\left(\frac{\Delta P}{Z}\right)$
Nº	$[bar]$ relativo	$[\%]$	$\left[kg.s^{-1}\right]$	$\left[m^3.s^{-1}\right]$	$\left[m.s^{-1}\right]$		$\left[ml.s^{-1}\right]$	$\left[m^3.s^{-1}\right]$	$\left[m^3.m^{-2}.h^{-1}\right]$	$\left[m^3.m^{-2}.s^{-1}\right]$	$\left[m^3.m^{-3}\right]$	$[m]$	$\left[Pa^{-\frac{1}{2}}\right]$	$\left[Pa.m^{-1}\right]$
1	1	30	2,523E-03	2,090E-03	1,418E-01	0	0/0	0,000E+00	0,00	0,00E+00	-	1,50E-03	0,156	13,340
2	4	35	4,647E-03	3,850E-03	2,612E-01	0	0/0	0,000E+00				2,00E-03	0,287	17,786
3	4	45	5,975E-03	4,950E-03	3,358E-01	0	0/0	0,000E+00				2,50E-03	0,369	22,233
4	1	30	2,523E-03	2,090E-03	1,418E-01	4	500/25	2,000E-05	4,88	1,36E-03	104,50	2,00E-03	0,156	17,786
5	2	45	4,644E-03	3,848E-03	2,610E-01	4	500/25	2,000E-05				2,50E-03	0,287	22,233
6	4	45	5,975E-03	4,950E-03	3,358E-01	4	500/25	2,000E-05				3,00E-03	0,369	26,679
7	4	60	7,966E-03	6,600E-03	4,477E-01	4	500/25	2,000E-05				4,50E-03	0,492	40,019
8	2	45	4,644E-03	3,848E-03	2,610E-01	7	1000/23	4,348E-05	10,62	2,95E-03	88,49	3,00E-03	0,287	26,679
9	4	40	5,311E-03	4,400E-03	2,985E-01	7	1000/23	4,348E-05				4,50E-03	0,328	40,019
10	4	50	6,639E-03	5,500E-03	3,731E-01	7	1000/23	4,348E-05				5,50E-03	0,410	48,912
11	4	65	8,630E-03	7,150E-03	4,850E-01	7	1000/23	4,348E-05				6,00E-03	0,533	53,358
12	2	45	4,644E-03	3,848E-03	2,610E-01	8	1000/21	4,762E-05	11,63	3,23E-03	80,80	3,00E-03	0,287	26,679
13	4	50	6,639E-03	5,500E-03	3,731E-01	8	1000/21	4,762E-05				4,50E-03	0,410	40,019
14	4	65	8,630E-03	7,150E-03	4,850E-01	8	1000/21	4,762E-05				6,00E-03	0,533	53,358
15	1	30	2,523E-03	2,090E-03	1,418E-01	9	1000/19	5,263E-05	12,85	3,57E-03	39,71	2,50E-03	0,156	22,233
16	2	45	4,644E-03	3,848E-03	2,610E-01	9	1000/19	5,263E-05				2,70E-03	0,287	24,011
17	4	45	5,975E-03	4,950E-03	3,358E-01	9	1000/19	5,263E-05				5,00E-03	0,369	44,465
18	4	60	7,966E-03	6,600E-03	4,477E-01	9	1000/19	5,263E-05				7,00E-03	0,492	62,251

Tabela D.9 - Matriz de controlo analítico dos valores da percentagem de remoção de tolueno da água, em função da relação entre fases utilizada, para uma preparação inicial de x_{in} = 100 $\left[mg.l^{-1}\right]$ sob 23°C - valores obtidos na segunda campanha de ensaios

Ensaio	Q_G	Q_L	$\left(\frac{G}{L}\right)$	y_{out}	y_{out} (valor médio)	x_{in}	x_{in} (valor médio)	x_{out}	x_{out} (valor médio)	% remoção
Nº	$\left[m^3.s^{-1}\right]$	$\left[m^3.s^{-1}\right]$	$\left[m^3.m^{-3}\right]$	$\left[mg.m^{-3}\right]$	$\left[mg.m^{-3}\right]$	$\left[mg.l^{-1}\right]$	$\left[mg.l^{-1}\right]$	$\left[mg.l^{-1}\right]$	$\left[mg.l^{-1}\right]$	
				165.7		25		0.44		
1	3,848E-03	9,615E-06	400	149.9	151,50	30	32,00	0.56	0,55	98,28
				138.9		40		0.66		
				397.6		81		2.11		
2	3,848E-03	1,429E-05	269	376.6	423,83	75	75,00	3.02	2,21	97,05
				497.3		70		1.49		
				457.8		74		2.43		
3	2,090E-03	9,615E-06	217	439.9	441,73	70	76,00	2.56	2,45	96,78
				427.5		83		2.36		
				489.7		101		2.80		
4	2,090E-03	1,429E-05	146	509.3	480,93	66	79,00	3.81	2,97	96,24
				443.8		71		2.29		

Tabela D.10 - Idem, com x_{in} = 200 $\left[mg.l^{-1}\right]$

Ensaio	Q_G	Q_L	$\left(\frac{G}{L}\right)$	y_{out}	y_{out} (valor médio)	x_{in}	x_{in} (valor médio)	x_{out}	x_{out} (valor médio)	% remoção
Nº	$\left[m^3.s^{-1}\right]$	$\left[m^3.s^{-1}\right]$	$\left[m^3.m^{-3}\right]$	$\left[mg.m^{-3}\right]$	$\left[mg.m^{-3}\right]$	$\left[mg.l^{-1}\right]$	$\left[mg.l^{-1}\right]$	$\left[mg.l^{-1}\right]$	$\left[mg.l^{-1}\right]$	
				190.0		38		0.86		
1	3,848E-03	9,615E-06	400	218.5	192,43	49	44,00	0.94	0,89	97,98
				168.8		46		0.86		
				437.6		74		2.98		
2	3,848E-03	1,429E-05	269	419.0	460,87	83	80,00	3.75	3,16	96,05
				526.0		82		3.34		
				276.8		60		2.48		
3	2,090E-03	9,615E-06	217	301.2	299,27	59	60,00	2.76	2,67	95,55
				319.8		62		2.78		
				567.9		99		4.51		
4	2,090E-03	1,429E-05	146	543.0	526,90	88	90,00	5.83	5,05	94,39
				469.8		82		4.80		

Tabela D.11 - Idem, com x_{in} = 300 $\lfloor mg.l^{-1} \rfloor$

Ensaio	Q_G	Q_L	$\left(\frac{G}{L}\right)$	y_{out}	y_{out} (valor médio)	x_{in}	x_{in} (valor médio)	x_{out}	x_{out} (valor médio)	% remoção
Nº	$\lfloor m^3.s^{-1} \rfloor$	$\lfloor m^3.s^{-1} \rfloor$	$\lfloor m^3.m^{-3} \rfloor$	$\lfloor mg.m^{-3} \rfloor$	$\lfloor mg.m^{-3} \rfloor$	$\lfloor mg.l^{-1} \rfloor$	$\lfloor mg.l^{-1} \rfloor$	$\lfloor mg.l^{-1} \rfloor$	$\lfloor mg.l^{-1} \rfloor$	
				219.0		60		0.99		
1	3,848E-03	9,615E-06	400	198.0	206.00	44	53,00	0.92	0,91	98,28
				201.0		55		0.81		
				412.0		40		1.66		
2	3,848E-03	1,429E-05	269	407.5	481.83	4	41,00	1.81	1,65	95,98
				626.0		42		1.48		
				345.5		49		2.51		
3	2,090E-03	9,615E-06	217	317.6	329.09	59	52,00	2.95	2,82	94,58
				326.6		46		2.99		
				609.7		90		5.00		
4	2,090E-03	1,429E-05	146	527.0	534.07	93	89,00	5.42	5,24	94,11
				465.5		84		5.30		

BIBLIOTECA F.E. PORTO



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
0000078296