

IDENTIFICAÇÃO DE PARAMETROS CINÉTICOS E DE TRANSFERENCIA DE MASSA EM UM REATOR FOTOCATALÍTICO DE PELÍCULA EM REGIME PERMANENTE SEM DIFUSÃO AXIAL

Carlos Antonio Pereira de Lima (*)

Fernando Fernandes Vieira (*)

Geralda Gilvania Cavalcante de Lima (*)

Zaqueu Ernesto da Silva ()**

Marco Antonio Wanderley Cavalcante ()**

- (*) Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química, CCT
Rua José Alencar, – Apto - Edifício Morada da Prata – Prata - Campina Grande – PB
CEP 58.105-523 – Tel: (83) 341-3443
caplima@uepb.rpp.br
- (**) Universidade Federal da Paraíba, Laboratório de Energia Solar, CT/CPGEM - DTM
Caixa Postal – 5115, CEP 58.051-970, João Pessoa - PB

Resumo.

Este trabalho tem como objetivo a aplicação do método da estimação de parâmetros em problemas de transferência de massa com reação química em regime permanente em um reator fotocatalítico do tipo placa plana inclinada. Os parâmetros estimados foram as constantes de velocidade (homogênea e heterogênea). A técnica da estimação de parâmetros, fornece ferramentas eficientes para a análise de dados experimentais, usados na obtenção de parâmetros que aparecem durante a modelagem matemática de fenômenos físicos. Os modelos matemáticos podem ser na forma de equações algébricas, diferenciais ou integrais. Na metodologia empregada, inicialmente foi desenvolvida a modelagem matemática do sistema, obtendo-se um conjunto de equações diferenciais parciais e condições de contorno; estas equações foram resolvidas pela Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT). Usando a linguagem de programação FORTRAN 90, foi desenvolvido um código computacional para a geração de dados experimentais simulados, como também para a estimação dos parâmetros desejados. Os resultados obtidos para as constantes cinéticas, mostraram que o método da estimação dos parâmetros se adapta perfeitamente a resolução deste tipo de problema

Palavras-chaves: Estimação, Parâmetros, Reator Fotocatalítico, Cinética, Massa

1 - INTRODUCAO:

1.1 – Fotocatálise Heterogênea

A destruição de compostos poluentes por fotocatálise é um assunto bastante discutido na literatura. A degradação fotocatalítica é conseguida com auxílio de um fotocatalisador e uma fonte de radiação ultravioleta. Alguns semicondutores possuem a capacidade de transformar luz em outro tipo de energia, e neste caso a energia da luz absorvida pelo semicondutor resulta na promoção de um elétron a um nível de energia mais elevado produzindo radicais altamente reativos. Estes radicais são do tipo hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos. As moléculas orgânicas são decompostas e transformadas em água, dióxido de carbono e ácidos minerais (Dezotti, 1998).

A possibilidade de aplicação da fotocatálise heterogênea à descontaminação foi reconhecida pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983) onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatálise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo. Devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes, uma média de 200 publicações por ano tem sido atingida. Dentre estas, uma série de revisões abordam a aplicação do método à descontaminação ambiental (Serpone & Pelizzetti, 1989; Matthews, 1991; Ollis, 1991; Fox, 1992; Mills et al., 1993; Fox & Dulay, 1993; Herrmann et al., 1993; Pichat, 1994; Hoffmann et al., 1995).

A taxa de degradação fotocatalítica depende de vários fatores, tais como a intensidade de iluminação, o tipo de catalisador, a concentração de oxigênio, o pH, a presença de íons inorgânicos e a concentração de reagente orgânico. O conhecimento de como estas taxas de reação são influenciadas por estes diferentes parâmetros operacionais é de fundamental importância para o projeto e otimização de sistemas fotocatalíticos em escala industrial. (Turchi & Ollis, 1988).

Uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, em fase gasosa ou líquida, podem ser degradados através da fotocatálise heterogênea. Além disto ela pode ser utilizada na desinfecção de águas contaminadas com microorganismos patogênicos. A fotocatálise heterogênea, pode ser utilizada no tratamento de efluentes domésticos e industriais, no entanto a maioria das pesquisas na área, tem sido direcionada no sentido de consolidar a tecnologia fotocatalítica, como uma alternativa técnica e economicamente viável para o tratamento de efluentes industriais, os quais normalmente contém substâncias tóxicas, não-biodegradáveis e em pequenas concentrações, o que muitas vezes inviabiliza o tratamento pelas técnicas convencionais.

Após quase duas décadas de pesquisas, inúmeros trabalhos tem sido publicados na área da fotocatalise heterogênea, a maioria destes trabalhos mostram que uma das características primárias do método é a capacidade de tratar varias classes de compostos orgânicos, e que a mineralização completa pode ser alcançada na maior parte dos casos. Jardim & Nogueira (1998), apontam para um grande problema na implantação de processos fotocatalíticos para tratamento de efluentes em escala industrial, uma vez que a interface com a engenharia faz-se necessário e ainda encontra-se pouco desenvolvida. Sclafani et al. (1993) já apontava para um número limitado de investigações que tratam do fenômeno de transferência de massa que acontece dentro do reator. O desenvolvimento e a validação de modelos matemáticos que permitam simular os fotoreatores multifásicos será uma importante contribuição no projeto de novos reatores em escala industrial. (Yue, 1992)

As principais tendências atuais são a substituição das fontes de radiação ultravioleta artificiais pela luz solar, tendo em vista que a maior parcela dos custos do tratamento fotocatalítico é a geração de fótons com energia superior ao bandgap do semicondutor e a

utilização de semicondutores que sejam ativados com luz visível . No caso do Brasil, devido a nossa posição geográfica, temos altas taxas de insolação, o que incentiva as pesquisas no sentido de se aproveitar cada vez mais o potencial da energia solar.

1.2 – Estimação de Parâmetros

Usualmente assume-se que tanto em aplicações teóricas como práticas, os parâmetros que aparecem nos modelos matemáticos são precisamente conhecidos. Em muitos casos, no entanto, a predição exata destes parâmetros é muito mais difícil que a determinação de uma solução aproximada. A análise do problema inverso de estimação de parâmetros em problemas de engenharia tem sido usada com sucesso nas área de transferência de calor e na caracterização térmica de diferentes tipos de materiais (Beck & Arnold, 1977).

A determinação de parâmetros é feita para caracterizar os materiais ou sistemas, para que seja possível entendê-los e consequentemente aperfeiçoá-los. A caracterização térmica dos materiais constitui um domínio importante ligadas á transferência de calor. Quando um material estudado pode ser considerado ideal, os métodos de medidas se aplicam diretamente; caso contrário tem-se que estabelecer modelos de transferência de calor adaptados ao problema físico em consideração.

De maneira geral, a determinação de um parâmetro deve seguir os seguintes passos: Desenvolvimento de um modelo matemático (problema direto); de uma experiência que leve em conta as características do sistema e suas vizinhanças; Medida das grandezas fundamentais: temperatura e fluído; utilização de um método de identificação de parâmetros(método inverso); Confrontação entre dados teóricos e experimentais.

Os problemas inversos foram estudados por Stoltz (1960), desde então muitos métodos tem sido proposto e diversos autores (Beck et al.,1985; Hensel, 1991; Alifanov, 1994; Kurpitz e Novak, 1995).

1.2. Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT)

A Técnica de Transformação Integral Generalizada é um método de solução de equações diferenciais parciais de evolução relativamente recente, e tem se mostrado uma alternativa aos métodos puramente discretos. Seu caráter híbrido numérico-analítico permite o controle automático de erro durante a solução das equações, o que evita a necessidade de diversas execuções do código computacional para avaliação da convergência, dispensa a geração de malha e possibilita uma fácil extensão a um maior número de dimensões envolvidas no problema. (Cotta, 1993)

Na GITT se alivia a necessidade de se encontrar uma transformação integral exata do problema. Para isso, escolhe-se um problema de autovalor auxiliar o mais representativo possível do problema original. Os potenciais originais são representados por um somatório infinito de produtos entre as autofunções obtidas a partir do problema auxiliar e os potenciais transformados. Ao aplicar-se a transformação, obtém-se um sistema diferencial ordinário acoplado infinito, que é truncado até uma ordem suficiente para a obtenção da solução dentro da precisão desejada.

2 - DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

O sistema a ser analisado é um reator do tipo filme fino e leito fixo, conforme pode ser observado na Fig. 1.

A convecção-difusão de um fluido Newtoniano dentro do qual existe uma reação química irreversível de primeira ordem é governada pela equação da conservação das espécies, submetidas as condições apropriadas. Na entrada do reator, o perfil de velocidade é assumido completamente desenvolvido, enquanto que a concentração da espécie A é mantida constante e B não está presente. Vamos assumir que as propriedades físicas da solução sejam constantes.

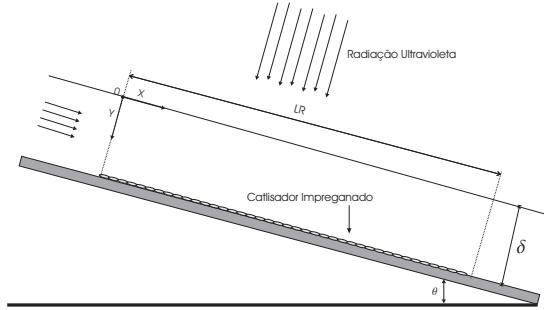


Figura 1. Diagrama esquemático de um reator do tipo filme fino e leito fixo

Considerando-se as hipóteses anteriores, a equação da conservação da massa (adimensionalizada) para o componente A e as condições de contorno são dadas por:

$$u(y) \cdot \frac{\partial C_{PS}(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial^2 C_{PS}(x, y)}{\partial y^2} - K_H C_{PS}(x, y) \quad (1)$$

$$C_{PS}(0, y) = 1 \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_{PS}(x, 0)}{\partial y} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_{PS}(x, 1)}{\partial y} + K_s C_{PS}(x, 1) = 0 \quad (4)$$

3 - SOLUÇÃO DO PROBLEMA DIRETO

A resolução do problema direto foi feito usando-se a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT). Para resolver a equação (1) utiliza-se a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT), propondo-se o seguinte problema auxiliar na direção transversal ao escoamento:

$$\frac{d^2 \Psi(y)}{dy^2} + u(y) \mu^2 \Psi(y) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d\Psi(0)}{dy} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{d\Psi(1)}{dy} + K_s \Psi(1) = 0 \quad (7)$$

Este problema auxiliar é do tipo de Sturm-Liouville (MIKHAILOV & ÖZISIK, 1984), o qual não possui solução analítica e explícita, tendo que ser solucionado por uma técnica numérica. No presente trabalho, foi utilizado a técnica proposta por PRUESS e FULTON (1993).

Escrevendo-se o potencial $C_{PS}(x, y)$ como sendo uma expansão que tem como base as autofunções originadas do problema auxiliar associado ao problema original.

$$C_{PS}(x, y) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\Psi}_i(y) \bar{C}_{PS_i}(x) \quad (8)$$

Multiplicando-se a equação (1) pela autofunção normalizada, $\tilde{\Psi}_j(y)$, integrando-se em todo o domínio da variável y e considerando-se a propriedade da ortogonalidade, obtém-se o seguinte par transformada-inversa

$$\bar{C}_{PS_i}(x) = \int_0^1 \tilde{\Psi}_i(y) u(y) C_{PS}(x, y) dy \quad (9)$$

$$C_{PS}(x, y) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\Psi}_i(y) \bar{C}_{PS_i}(x) \quad (10)$$

Multiplicando-se cada termo da equação pela autofunção normalizada, $\tilde{\Psi}_i(y)$, e integrando-se em todo o domínio da variável transversal, y , e usando-se as condições de contorno na direção transversal, y , obtém-se a equação transformada

$$\frac{d\bar{C}_{PS_i}(x)}{dx} = - \sum_{j=1}^{\infty} (\mu_j^2 \delta_{ij} + K_H A_{1ij}) \bar{C}_{PS_j}(x) \quad (11)$$

onde a matriz A_{1ij} é definida da seguinte forma:

$$A_{1ij} = \int_0^1 \tilde{\Psi}_i(y) \tilde{\Psi}_j(y) dy \quad (12)$$

A condição de entrada transformada tem a seguinte forma:

$$\bar{C}_{PS_i}(0) = \bar{f}_{1i} = \int_0^1 u(y) \tilde{\Psi}_i(y) dy \quad (13)$$

4 - MÉTODO DE IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS

A técnica da identificação dos parâmetros foi utilizada para determinar os valores da constante da taxa de reação homogênea (K_H) e da constante da taxa de reação heterogênea (K_S) em um sistema de degradação fotocatalítico.

O princípio básico dos métodos de estimativa de parâmetros, consiste na minimização da função que representa a diferença quadrática entre os valores experimentais (Y_{exp}) e os calculados pelo modelo teórico (Y_{mod}) que representa o sistema experimental.

$$F(\alpha, h, x, t) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[Y_{exp} - Y_{mod}(\alpha, h, x, t) \right]^2 \quad (14)$$

A minimização da função F é feita da seguinte forma: a derivada da função F em relação a cada um dos parâmetros deve ser igual a zero.

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = -2 \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (C_{Exp} - C_{Mod}) \frac{\partial C_{Mod}}{\partial K_H} = 0 \quad (15)$$

$$\frac{\partial F}{\partial h} = -2 \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (C_{Exp} - C_{Mod}) \frac{\partial C_{Mod}}{\partial K_S} = 0 \quad (16)$$

A derivada primeira da concentração com relação aos parâmetros desconhecidos é chamada de coeficiente de sensibilidade. Estes coeficientes são de extrema importância no processo de identificação de parâmetros, pois fornecem informações sobre a grandeza da variação da resposta do modelo, devido as perturbações dos parâmetros. Além do mais, eles fornecem informações sobre a identificabilidade do sistema (Beck & Arnold, 1977).

Para que todos os parâmetros de um determinado modelo possam ser identificados simultaneamente, todos os seus coeficientes de sensibilidade devem ser linearmente independentes.

No caso do sistema em estudo os coeficientes de sensibilidade (X_i) foram calculados apartir da derivação numérica da solução direta do problema, da seguinte forma:

$$X_1 = \frac{\partial C}{\partial K_H} = \frac{Y_{Mod}(x, y, K_H + \Delta K_H, K_S) - Y_{Mod}(x, y, K_H, K_S)}{\Delta K_H} \quad (17)$$

$$X_2 = \frac{\partial C}{\partial K_S} = \frac{Y_{Mod}(x, y, K_H, K_S + \Delta K_S) - Y_{Mod}(x, y, K_H, K_S)}{\Delta K_S} \quad (18)$$

5 - PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Um dos métodos mais simples e eficientes para a minimização da função F é o método de Gauss (ou método da linearização). Este método além de simples, tem a vantagem de especificar a direção e o tamanho da correção a ser aplicada em cada iteração no vetor dos parâmetros desconhecidos. Este método é eficiente na procura de um mínimo que esteja razoavelmente bem definido e que as estimativas iniciais dos parâmetros estejam próximo da região do mínimo.

O caso em analise trata-se de estimativa não linear, neste caso usa-se um processo iterativo para determinar os parâmetros, usando-se as seguintes equações.

$$b^{(k+1)} = b^{(k)} + P \begin{bmatrix} X^T \cdot \varepsilon \end{bmatrix} \quad (19)$$

$$P = \begin{bmatrix} X^T \cdot W \cdot X + U \end{bmatrix}^{-1} \quad (20)$$

onde:

X : Matriz dos coeficientes de sensibilidade

- X^T : Matriz transposta dos coeficientes de sensibilidade
 ε : Matriz coluna, que representa a diferença entre $T_{exp} - T_{mod}$
 b : Matriz coluna contendo os parâmetros estimados

O procedimento iterativo inicia com $b^{(0)}$ e em cada iteração o vetor b é corrigido até que o critério de tolerância seja alcançado

$$\left| \frac{b^{(k+1)} - b^{(k)}}{b^{(k)} + \xi} \right| < \delta$$

$$\delta = 10^{-3} \quad e \quad \xi = 10^{-10}$$

6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados experimentais foram obtidos através da simulação numérica, usando a solução direta do problema.

Para validar a metodologia empregada e verificar a influencia da existência de erros de medição sobre os valores dos parâmetros, forma introduzidos erros aleatórios sobre a solução exata, da seguinte forma:

$$C_{exp} = C_{exata} + \varpi \cdot \sigma \quad (21)$$

Onde ϖ representa números aleatórios, cuja distribuição é Gaussiana e σ é o desvio padrão das medições ($\sigma = 0,05$). Os erros aleatórios forma obtidos através da utilização da subrotina DRNNOR da biblioteca numérica IMSL.

Os coeficientes de sensibilidade com relação aos parâmetros identificados, se mostraram linearmente independentes, o que tornou possível a estimação simultânea.

Os valores obtidos na estimação das constantes cinéticas para as reações homogênea e heterogênea, foram respectivamente:

Tabela 1. Valores Estimados dos Parâmetros

PARAMETRO	VALOR
Constante Cinética Homogênea (K_H)	$1,00 \pm 0,01$
Constante Cinética Heterogênea (K_S)	$10,00 \pm 0,05$

7 – CONCLUSÃO

O problema inverso de transferência de massa com reação química em um reator photocatalítico de película foi resolvido para estimar as constante de velocidade homogênea e heterogênea. O perfil de concentração experimental foi obtido através de simulação numérica e o método de Gauss foi utilizado de forma iterativa para a estimação de parâmetros, tendo em vista que trata-se de um problema de estimação não linear. Os valores estimados para as

constantes de velocidade homogênea e heterogenea, estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

8 - BIBLIOGRAFIA

- Alifanov, O. M., 1994, “Inverse Heat Transfer Problems”, Springer-Verlag Publishers, Berlin.
- Beck, J. V., Blackwell, B., and St. Clair Jr., C. R., 1985 ”Inverse Heat Conduction: Ill-Posed Problems”, Wiley-Interscience, New York, USA
- Beck, J.V and Arnold, K. J., 1977,”Parameter Estimation in Engineering and Science”, John Wiley & Sons, New York, USA, 502p.
- Hensel, E., 1991, “Inverse Theory and Applications for Engineers”, Prentice Hall Publishers, Englewood Cliffs, NJ.
- Kurpisz, K., and Nowak, A. J., 1995, “ Inverse Thermal Problems” , Computacional Mechanics Publications, Southampton, United Kingdom.
- Press, W.; Flannery, B. P.; Tenkolsky, S. A. and Vetterling, W. T. “Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing (FORTRAN Version)”, Cambridge Press, Cambridge, 1989
- Scarpa, F., and Milano, G., 1995, “ Kalman Smoothing Technique Applied to the Inverse Heat Conduction Problem”, Numerical Heat Transfer, Part B, Vol. 28, pp. 79-96.

IDENTIFICATION OF KINETIC PARAMETERS AND OF TRANSFER OF MASS IN
A PHOTOCATALYTIC REACTOR OF FILM IN PERMANENT REGIME WITHOUT
AXIAL DIFFUSION

Carlos Antonio Pereira from Lima (*)

Fernando Fernandes Vieira (*)

Geralda Gilvania Cavalcante of Lima (*)

Zaqueu Ernesto of Silva (* *)

Marco Antonio Wanderley Cavalcante (* *)

- (*) Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química, CCT
Rua José Alencar, – Apto - Edifício Morada da Prata – Prata - Campina Grande – PB
CEP 58.105-523 – Tel: (83) 341-3443 caplima@uepb.rpp.br
- (**) Universidade Federal da Paraíba, Laboratório de Energia Solar, CT/CPGEM - DTM
Caixa Postal – 5115, CEP 58.051-970, João Pessoa - PB

Summary.

This work has as objective the application of the method of the estimate of parameters in problems of mass transfer with chemical reaction in permanent regime in a reactor fotocatalítico of the type plate glides sloping. The dear parameters were the constants of speed (homogeneous and heterogeneous). THE technique of the estimate of parameters, supplies efficient tools for the analysis of experimental data, used in the obtaining of parameters that you/they appear during the mathematical modelling of physical phenomena. The mathematical models can be in the form of equations algebraic, differential or you integrate. In the used methodology, initially the mathematical modelling of the system was developed, being obtained a group of partial differential equations and outline conditions; these equations were resolved for the Technique of the Transformed Integral Generalized (GIT). Using the programming language FORTRAN 90, a code computational was developed for the generation of simulated experimental data, as well as for the estimate of the wanted parameters. The results obtained for the kinetic constants, they showed that the method of the estimate of the parameters perfectly adapts the resolution of this problem type

Word-key: Estimate, Parameters, Reator Fotocatalítico, Kinetics, Mass