

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

RITA DE CASSIA FERONI

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA VOLATILIZAÇÃO DE
SULFETO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE SUPERFÍCIES
LÍQUIDAS QUIESCENTES EXPOSTAS AO ESCOAMENTO
ATMOSFÉRICO**

VITÓRIA
2010

RITA DE CASSIA FERONI

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA VOLATILIZAÇÃO DE
SULFETO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE SUPERFÍCIES
LÍQUIDAS QUIESCENTES EXPOSTAS AO ESCOAMENTO
ATMOSFÉRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental, na área de concentração em Poluição do Ar.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jane Meri Santos

VITÓRIA
2010

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

F367m Feroni, Rita de Cassia, 1986-
Modelagem matemática da volatilização de sulfeto de hidrogênio a partir de superfícies líquidas quiescentes expostas ao escoamento atmosférico / Rita de Cassia Feroni. – 2010.
116 f. : il.

Orientadora: Jane Meri Santos.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) –
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Massa - Transferência. 2. Volatilização. 3. Odores. 4. Sulfeto de hidrogênio. 5. Superfície quiescente. 6. Simulação numérica. I. Santos, Jane Meri. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 628

RITA DE CASSIA FERONI

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA VOLATILIZAÇÃO DE
SULFETO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE SUPERFÍCIES
LÍQUIDAS QUIESCENTES EXPOSTAS AO ESCOAMENTO
ATMOSFÉRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental, na área de concentração em Poluição do Ar.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Jane Meri Santos
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof. Dr. Neyval Costa Reis Jr.
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador Interno

Prof. Dr. Marcos Sebastião de Paula Gomes
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Examinador Externo

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Rita e Geraldo por me possibilitarem a oportunidade de estudar e me ensinarem que tudo de material que eles me dão poderá ser algum dia tirado por alguém ou perdidos por mim, porém o conhecimento adquirido eu carregarei para sempre.

Ao Tiago por ouvir as minhas reclamações, meus momentos de irritação e desespero durante a dissertação, e ainda assim me apoiar e incentivar mesmo estando longe. Sem você esse trabalho não teria a mesma qualidade.

Aos meus amigos que aprenderam rapidamente a diferença entre: um amigo e uma pessoa que pergunta: - Como está o seu mestrado?

Aos professores Jane Meri Santos e Neyval Costa Reis Junior pela contribuição ao meu trabalho e pelos conhecimentos compartilhados.

Aos bons professores que passaram pela minha vida acadêmica agradeço pelos ensinamentos.

Aos colegas do Laboratório da Qualidade do Ar - UFES que além de me ajudarem na fase de conclusão desse trabalho ajudaram na parte de descontração batendo papo, indo a cantina comprar chocolate e pipoca, contando casos, ajudando a reclamar da sofrida vida de mestrando.

A todos os que me ajudaram com o CFX: o suporte do programa, aos colegas dos fóruns de discussões e em especial ao Fábio Santos.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

"Todos esses que aí estão
Atravancando meu caminho,
Eles passarão...
Eu passarinho!"

Poeminha do Contra - Mario Quintana

RESUMO

Neste estudo, a volatilização de sulfeto de hidrogênio dissolvido em um líquido, a partir de um tanque com superfície quiescente livre, é estudada através da solução numérica das equações de transporte. Superfícies líquidas quiescentes estão presentes em unidades de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) como, por exemplo, em tanque de sedimentação. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é tipicamente encontrado dissolvido em esgotos domésticos e industriais e pode ser volatilizado ocasionando a percepção de odor devido ao seu baixo limite de detecção e reconhecimento e sua considerável taxa de emissão. Para estimar a volatilização de gases dissolvidos em um líquido a partir de superfícies quiescente foi utilizado o método dos volumes finitos (MVF) para resolver as equações de conservação de massa, quantidade de movimento e espécies químicas com o auxílio do programa de fluido dinâmica computacional ANSYS-CFX. O escoamento foi considerado isotérmico. Os resultados obtidos através das simulações numéricas são comparados a simulações apresentadas por outros autores a fim de validar com as simulações o modelo matemático empregado. Os estudos mostram que a volatilização de um gás dissolvido em água a partir de uma superfície livre quiescente está intimamente ligada a parâmetros como número de Reynolds (R_e), número de Schmidt (S_c), relação entre a altura e o comprimento (AR) do tanque onde está a fase líquida e número de Henry (K_H) da substância. No atual estudo o coeficiente global de transferência de massa (K_L) mostrou-se maior para um R_e maior. A presença das recirculações na fase líquida também foram maiores conforme aumentava-se o número de R_e . Para $R_e = 702,07$, K_L ficou compreendido entre $3,08 \times 10^{-6} \text{m/s}$ e $4,04 \times 10^{-6} \text{m/s}$; para $R_e = 970,38$, K_L ficou compreendido entre $3,24 \times 10^{-6} \text{m/s}$ e $4,30 \times 10^{-6} \text{m/s}$ e para $R_e = 1220,11$, K_L ficou compreendido entre $4,10 \times 10^{-6} \text{m/s}$ e $5,36 \times 10^{-6} \text{m/s}$.

Palavras-Chave: Volatilização, sulfeto de hidrogênio, emissão, odor, transferência de massa, superfície quiescente, simulação numérica.

ABSTRACT

In this study the volatilization of hydrogen sulfide dissolved in the liquid from a tank with quiescent free surface was studied by numerical solution of transport equations. Quiescent surfaces are present in Wastewater Treatment Plants – WWTP, for example, sedimentation tank. Hydrogen sulphide is typically pursued as the marker for odour due to its very low detection and recognition thresholds and its considerable emission rate. To evaluate the volatilization of gases dissolved in the liquid from surfaces quiescent the finite volumes method (MVF) was used to solve the mass conservation equations, momentum and chemical species with the used of the computational dynamic fluid program ANSYS-CFX. The flow was considered isothermal. The results obtained by the numerical simulations are compared with simulations made by other authors to validate the mathematical model. Studies had shown the volatilization of a gas dissolved in the water in free surface quiescent was linked to the parameters as Reynolds number (R_e), Schmidt number (S_c), the liquid tank with aspect ratio (depth/length) and Henry number (K_H) of the substance. In the current study the overall mass transfer coefficient (K_L) values extends further down stream as the R_e number increases. The presence of the recirculation in the phase liquid was also larger to increased of the R_e number. To $R_e = 702,07$, K_L stayed among $3,08 \times 10^{-6} \text{m/s}$ and $4,04 \times 10^{-6} \text{m/s}$; to $R_e = 970,38$, K_L stayed among $3,24 \times 10^{-6} \text{m/s}$ and $4,30 \times 10^{-6} \text{m/s}$ and to $R_e = 1220,11$, K_L stayed among $4,10 \times 10^{-6} \text{m/s}$ and $5,36 \times 10^{-6} \text{m/s}$.

Keywords: volatilization, hydrogen sulphide, emission, odor, mass transfer coefficient, quiescent surface, numerical simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de percepção do odor.....	21
Figura 2 - Teoria dos dois filmes.....	30
Figura 3 – (a) Fotografia de uma câmara de fluxo e (b) perspectiva isométrica de um túnel de vento portátil.....	41
Figura 4 - Desenho esquemático do problema proposto	44
Figura 5 - Esquema de corte da geometria bidimensional.....	45
Figura 6 - Esquema do domínio computacional e limites físicos.....	48
Figura 7 - Procedimento geral do método de solução numérica	55
Figura 8 - Superfície de um volume de controle finito	57
Figura 9 - Face de um volume de controle isolado de uma malha	58
Figura 10 - Linhas de corrente obtidas por (a) Cuesta et al. (1999) e (b) neste estudo para $R_e = 16$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$	65
Figura 11 - Linhas de corrente obtidas por (a) Cuesta et al. (1999) e (b) neste estudo para $R_e = 162$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$	65
Figura 12 - Linhas de corrente obtidas por (a) Cuesta et al. (1999) e (b) neste estudo para $R_e = 1620$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$	66
Figura 13 - Linhas de isoconcentração adimensional obtidas por (a) Cuesta et al. (1999) com $t^* = 3600$ e (b) neste estudo para $t^* = 2.246,3$ e $R_e = 16$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$	67
Figura 14 - Linhas de isoconcentração adimensional obtidas por (a) Cuesta et al. (1999) com $t^* = 3600$ e (b) neste estudo para $t^* = 2.246,3$ e $R_e = 162$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$	68
Figura 15 - Linhas de isoconcentração adimensional obtidas por (a) Cuesta et al. (1999) com $t^* = 3600$ e (b) neste estudo para $t^* = 2.246,3$ e $R_e = 1620$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$	68
Figura 16 - Perfil vertical de concentração adimensional próximo a superfície livre para o pentaclorofenol.	69
Figura 17 – Perfil horizontal de k_l na superfície livre com $S_c = 2020$ e $AR = 4$ para o estudo de Cuesta et. al. (1999) no $t^* = 3600$ e para o presente estudo no $t^* = 2.246,3$	71

Figura 18 - Perfil horizontal de k_t na superfície livre com $S_c = 2020$ e $AR = 4$ para o estudo de Cuesta et. al. (1999) e para o presente estudo com $t^* = 3600$	71
Figura 19 - Representação de um túnel de vento.....	73
Figura 20 - Linhas de corrente para $AR=24$ e (a) $R_e=702,07$ e $S_c= 17.638,75$, (b) $R_e=970,38$ e $S_c=17.654,89$ e (c) $R_e= 1.220,11$ e $S_c=17.896,96$	76
Figura 21 - Relação entre os números de Henry	78
Figura 22 - Decaimento de concentração com o tempo para (a) $U^*=0,11$ m/s, (b) $U^*=0,16$ m/s e (c) $U^*=0,21$ m/s	81
Figura 23 - Perfis de concentração adimensional próximo a superfície livre para o sulfeto de hidrogênio para simulações usando condições de contorno CCE para (a) $U^*= 0,11$ m/s, (b) $U^*= 0,16$ m/s, (c) $U^*= 0,21$ m/s	83
Figura 24 - Linhas de isoconcentração adimensional obtidas para $AR=24$ com condição de contorno CCE e (a) $R_e=702,07$ e $S_c= 17.638,75$, (b) $R_e=970,38$ e $S_c=17.654,89$ e (c) $R_e= 1.220,11$ e $S_c=17.896,96$	85
Figura 25 - Perfis de concentração adimensional próximo a superfície livre para o sulfeto de hidrogênio para simulações usando condições de contorno CC0 para $U^*= 0,11$ m/s, $U^*= 0,16$ m/s, $U^*= 0,21$ m/s.	87
Figura 26 - Linhas de isoconcentração adimensional obtidas para $AR=24$ com condição de contorno CC0 e (a) $R_e=702,07$ e $S_c= 17.638,75$, (b) $R_e=970,38$ e $S_c=17.654,89$ e (c) $R_e= 1.220,11$ e $S_c=17.896,96$	88
Figura 27 - Comparação entre os valores de K_L obtidos experimentalmente e os resultados da simulação numérica para os intervalos de U^* investigados.....	90
Figura 28 - Esquema do domínio computacional.....	101
Figura 29 - Detalhe da malha computacional.....	102
Figura 30 - Malha A com 16520 nós.....	103
Figura 31 - Malha D com 94250	104
Figura 32 - Malha E com 196326 nós	104
Figura 33 - Linhas de corrente para o estudo de malha do pentaclorofenol.....	105
Figura 34 - Comparação de linha de corrente para malhas diferentes para o pentaclorofenol	106
Figura 35 - Linhas de isoconcentração para diferentes malhas para o pentaclorofenol	107
Figura 36 - Perfil de concentração próximo a superfície para o pentaclorofenol.....	108

Figura 37 - Linhas de corrente referente ao teste de malha para a simulação do experimento em túnel de vento.....	110
Figura 38 - Linhas de isoconcentração referente ao teste de malha com condição de contorno CCE para o experimento em túnel de vento	111
Figura 39 - Linhas de isoconcentração referente ao teste de malha com condição de contorno CC0 para o experimento em túnel de vento	111
Figura 40 - Teste de malha perfil vertical de concentração próximo a superfície para o sulfeto de hidrogênio	112
Figura 41 – Perfil horizontal de K_L na superfície livre para o sulfeto de hidrogênio no teste de malha	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limiar olfativo dos compostos odoríferos associados com esgoto bruto doméstico	22
Tabela 2 - Efeito do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos	24
Tabela 3 - Resumo das condições de contorno e iniciais utilizadas para a solução das equações de conservação.....	49
Tabela 4 - Resumo das condições de contorno e iniciais adimensionais	52
Tabela 5 – Valores médios de k_l obtidos no presente estudo e por Cuesta et al. (1999).....	72
Tabela 6 - Condições experimentais e parâmetros adimensionais	75
Tabela 7 - Concentração média medida experimentalmente.....	79
Tabela 8 - Valores de K_L experimentais	80
Tabela 9 – Comparação entre os valores de K_L simulados e experimentais utilizando a Equação (4.1) – CCE.....	84
Tabela 10 - Comparação entre os valores de K_L simulados e experimentais utilizando a Equação (4.1) - CC0.....	86
Tabela 11 - Comparação entre os valores de K_L e J_{Al} obtidos experimentalmente e os resultados da simulação numérica	90
Tabela 12 - Valores de K_L médio para as simulações de Santos et al. (2008) usando diferentes tamanhos de malha	109

LISTA DE SIGLAS

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AMG	Algebraic Multigrid
CC0	Condição de Contorno Zero
CCE	Condição de Contorno Equação
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CFD	Dinâmica dos Fluidos Computacional
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
LU	Lower and Upper
MG	Multigrid accelerated
MVF	Método dos Volumes Finitos
SEMA	Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
VC	Volume de Controle

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Romanos

A	área da superfície livre [m ²]
AR	razão de aspecto do tanque [adimensional]
C_A	concentração da substância A [kg/m ³]
$C_{Ag,0}$	concentração de <i>bulk</i> para a substância A na fase gasosa [kg/m ³]
$C_{Al,0}$	concentração de <i>bulk</i> para a substância A na fase líquida [kg/m ³]
$C_{Ag,i}$	concentração da substância A na interface para a fase gasosa [kg/m ³]
$C_{Al,i}$	concentração da substância A na interface para a fase líquida [kg/m ³]
$C_{Ag,\infty}$	concentração da substância A distante da interface para a fase gasosa [kg/m ³]
$C_{Al,\infty}$	concentração da substância A distante da interface para a fase líquida [kg/m ³]
C_0	concentração inicial [kg/m ³]
D	coeficiente de difusão molecular [m ² /s]
$D_{l,\acute{e}ter}$	coeficiente de difusão do éter no líquido [m ² /s]
d_e	diâmetro efetivo da superfície líquida [m]
d	espessura do filme [m]
H	altura do tanque [m]
J_A	fluxo total de massa da substância A [kg/s]
K	coeficiente global de transferência de massa [m/s]
K_H	constante da Lei de Henry [adimensional]
k	coeficiente local de transferência de massa [m/s]
L	comprimento do tanque [m]
P	pressão termodinâmica [Pa]
Re	número de Reynolds [adimensional]
R_v	taxa de emissão nas unidades de área [kg/s.m ²]
S	fração de área superficial [adimensional]
Sc	número de Schmidt [adimensional]

S_h	número de Sherwood [adimensional]
\bar{T}_{air}	temperatura média do ar ambiente [°C]
\bar{T}_L	temperatura média do líquido [°C]
t	tempo [s]
U^*	velocidade de fricção [m/s]
U_{10}	velocidade do vento a 10m de altura [m/s]
U_i	velocidade na direção i [m/s]
U_s	velocidade na superfície líquida do tanque [m/s]

Letras Gregas

Δt	intervalo de tempo [s]
ϕ	variável genérica
μ	viscosidade dinâmica do fluido [kg/m.s]
ρ	massa específica [kg/m ³]
∇	volume do tanque [m ³]
ω_A	fração mássica [adimensional]

Subscritos

x, y, z	direção
0	valor inicial
g	fase gasosa
l, L	fase líquida

Sobrescrito

*	valor adimensional
–	média

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1	SULFETO DE HIDROGÊNIO COMO GÁS ODORANTE	20
2.2	SULFETO DE HIDROGÊNIO E SEU IMPACTO À SAÚDE	23
2.3	EMISSÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE UMA ETE	24
2.3.1	Volatilização em superfícies quiescentes livres	26
2.3.1.1	Modelo dos dois filmes de WHITMAN, (1923) e LEWIS E WHITMAN, (1924)	29
2.3.1.2	Modelo da teoria de penetração de HIGBIE (1935).....	32
2.3.1.3	Modelo de renovação de superfície de DANCKWERTS (1951).....	33
2.3.2	Modelos algébricos de emissão de gases para unidades de tratamento de efluente	34
2.3.3	Modelos numéricos de emissão de gases em superfície quiescente	37
2.3.4	Método da Medição da taxa de emissão de gases em superfícies quiescentes.....	41
3	MODELAGEM MATEMÁTICA E MÉTODO NUMÉRICO	44
3.1	MODELAGEM MATEMÁTICA	44
3.1.1	Equações Governantes.....	44
3.1.2	Condições de Contorno	48
3.1.3	Equações na Forma Adimensional	50
3.2	MÉTODO NUMÉRICO.....	53
3.2.1	Programa computacional utilizado	54
3.2.2	Método de discretização das equações governantes.....	56
3.2.3	Método de solução das equações algébricas.....	58
3.2.4	Critério de convergência.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1	VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	61
4.1.1	Descrição das simulações realizadas por Cuesta et al. (1999)	61
4.1.2	Simulação numérica do transporte de massa e momentum para as configurações proposta por Cuesta et al. (1999).....	62

4.2	VOLATILIZAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE UMA SUPERFÍCIE LIVRE QUIESCENTE COMO ESTUDO PROPOSTO POR SANTOS ET AL. (2008)	73
4.2.1	Descrição dos experimentos realizados por Santos et al. (2008)	73
4.2.2	Simulação numérica dos experimentos realizados por Santos et al. (2008).....	75
4.2.2.1	Condição de contorno que utiliza uma equação de decaimento da concentração na superfície (CCE)	79
4.2.2.2	Condição de contorno que utiliza uma concentração na superfície igual a zero (CC0)	86
4.2.2.3	Comparação entre os coeficientes globais de transferência de massa.....	89
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	91
5.1	CONCLUSÕES	91
5.2	RECOMENDAÇÕES.....	93
6	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	94
	APÊNDICE A- TESTE DE MALHA	101
A.1	CONFIGURAÇÃO DO DOMÍNIO COMPUTACIONAL E MALHA UTILIZADA	10
	1	
A.2	TESTE DE MALHA PARA A SIMULAÇÃO DO PROBLEMA PROPOSTO POR CUESTA ET AL. (1999).....	103
A.3	TESTE DE MALHA PARA A SIMULAÇÃO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS POR SANTOS ET AL. (2008).....	107
	APÊNDICE B- LEGISLAÇÃO SOBRE ODORES E H₂S.....	113

1 INTRODUÇÃO

As estações de tratamento de esgotos são comumente identificadas, pela população em geral como fontes de emissão de gases odorantes e o número de reclamações de percepção de odor relatados pelas agências de proteção ambiental crescem devido a várias razões, tais como: crescimento das cidades ao redor das estações de tratamento de esgotos (ETE), aumento da consciência ambiental da população. As ETE podem gerar maus odores em função dos processos e das condições operacionais empregadas. Maus odores são formados por uma combinação de vários compostos presentes no esgoto bruto ou gerados durante o seu tratamento, sendo os mais importantes, os compostos reduzidos de enxofre e nitrogênio, ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas, ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos voláteis.

Entre todos os tipos de compostos odoríferos provenientes de ETE, o sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um dos principais gases maus cheirosos emitidos, pois é facilmente detectado pela maioria dos indivíduos em concentrações extremamente baixas e em curtos intervalos de tempo pelo sistema olfativo humano (GOSTELOW et al. 2001). A concentração de reconhecimento do H_2S é muito baixa em torno de 1 a 10 $\mu g/m^3$ (ou 0,00047ppm) (METCALFY e EDDY, 2003). Além disto, é potencialmente perigoso, pois a sua toxidez é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório podendo levar ao óbito (MAINIER e VIOLA, 2005). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), a exposição ao H_2S com concentração em torno de 10ppm durante 1 ou 2 horas de trabalho pode causar dores de cabeça e irritação dos olhos e do sistema respiratório, ou ainda, a exposição a 50ppm por 6 horas de trabalho interno pode causar cegueira.

A volatilização tem um papel importante na emissão de um gás dissolvido em um líquido (como o H_2S) para a fase gasosa. Para estimar a emissão desses gases dissolvidos em superfícies livres quiescentes, que são superfícies com baixo grau de agitação presentes em algumas unidades de ETE como tanques de sedimentação, pode-se utilizar aparatos de medição direta como uma câmara de fluxo ou um túnel de vento portátil. Além dos métodos de medição direta existem os modelos matemáticos para o cálculo da emissão de gases poluentes. Tem-se os modelos algébricos como WATER9 (versão atualizada do modelo

WATER8 - U.S. EPA, 1994), TOXCHEM+ (versão atualizada do modelo TOXCHEM - Melcer et al. 1994) e o modelo proposto por Gostelow et al. (2001) que simulam o mecanismo de volatilização em unidades da ETE. Há também os modelos numéricos de emissão que podem resolver problemas complexos com condições de contorno gerais, definidos em geometrias também complexas e apresentar resultados com uma rapidez bastante satisfatória. A principal motivação na utilização de modelos computacionais, que têm como base, as equações fundamentais de transporte é descrever o problema da emissão de poluentes através de uma modelagem matemática, com um menor número de simplificações.

Com os resultados da estimativa da taxa de emissão é possível: (i) modelar a dispersão atmosférica dos gases odorantes, verificando assim os possíveis impactos ambientais causados por ETE. A taxa de emissão pode ser usada como *input* nos modelos matemáticos que simulam a dispersão atmosférica de gases odorantes e ainda atribuir as responsabilidades frente a níveis de poluição detectados; (ii) a avaliação de impactos ambientais para um novo empreendimento. No caso de uma fonte emissora ainda inexistente, os impactos na qualidade do ar não são passíveis de medição. Portanto, só podem ser avaliados através da modelagem matemática; (iii) otimizar a operação de ETE ou fonte geradora de odor e auxiliar na manipulação dos parâmetros de projeto, como altura e largura das unidades de tratamento buscando sempre a mínima emissão.

O objetivo do presente estudo é utilizar a modelagem numérica para simular a emissão de sulfeto de hidrogênio a partir de superfície livre quiescente exposta ao escoamento atmosférico, caso típico de unidades presentes em ETE, a partir do estudo do coeficiente global de transferência de massa da fase líquida. O modelo matemático é inicialmente validado comparando dados de simulação numérica com o estudo realizado por Cuesta et al. (1999) para em seguida comparar os resultados obtidos em simulação com dados experimentais de túnel de vento realizados no estudo proposta por Santos et al. (2008) para a estimativa do coeficiente de transferência de massa para o H_2S e avaliar a influência do número de Reynolds no interior do tanque ou velocidade na superfície livre.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. Após esta introdução, o Capítulo 2 descreve os conceitos básicos sobre o sulfeto de hidrogênio como gás odorante, a emissão de sulfeto de hidrogênio a partir de ETE e os métodos para estimativa de emissão de um gás dissolvido na fase líquida para a fase gasosa. No Capítulo 3 são apresentadas as equações de conservação

com as respectivas condições de contorno necessárias e a tática computacional utilizada. O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos contendo a validação do modelo proposto através da comparação com estudos realizados por outros autores e a simulação numérica do experimento em túnel de vento realizado também por outros autores. O capítulo 5 encerra esta dissertação apresentando as conclusões baseadas nos resultados obtidos com as simulações numéricas e as recomendações para trabalhos futuros. No Apêndice A é mostrado o teste de sensibilidade da malha computacional para as simulações realizadas e no Apêndice B, uma breve discussão da legislação existente sobre gases odorantes e H₂S.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Uma das principais fontes geradoras de odor em ambientes urbanos são as estações de tratamento de esgoto (ETE), onde encontram-se superfícies quiescentes, que são superfícies caracterizadas pelo baixo grau de agitação observado na interface gás/líquido. Nessas superfícies a remoção de um gás da fase líquida para a fase gasosa ocorre, principalmente, através da volatilização. Alguns aspectos relacionados a odor, emissão em estação de tratamento de efluentes e a teoria sobre transferência de massa serão tratados nesse capítulo.

2.1 SULFETO DE HIDROGÊNIO COMO GÁS ODORANTE

Odores são resultantes das sensações de moléculas de naturezas diversas (orgânicas ou minerais voláteis com propriedades físico-químicas distintas) que interagem com o sistema olfativo de um corpo causando impulsos que são transmitidos ao cérebro (PROKOP, 1986).

Substâncias que disparam o sentido de olfato são conhecidas como odorantes. O epitélio olfativo, localizado no nariz, é capaz de detectar e discriminar odores diferentes, entre milhares deles. Pode também perceber algumas substâncias em concentrações muito baixas (ASCE e WEF, 1995).

A resposta a um determinado odor por parte de um indivíduo é algo subjetivo. Diferentes pessoas percebem os odores de formas variadas e em diferentes concentrações (STUETZ e FRENCHEN, 2001). Para que um odor seja considerado incômodo, é necessário que sejam investigadas a frequência de percepção, sua intensidade, duração e o número de pessoas que sofrem com esse incômodo.

Os valores de limites de percepção são geralmente inferiores aos limites de toxicidade alertando o indivíduo da presença de um composto, sem obrigatoriamente induzir um risco tóxico. Um modelo simples para descrever a percepção humana ao odor é mostrado na Figura 1. O processo é visualizado em duas etapas: a recepção fisiológica e a percepção psicológica, que

resulta em uma impressão mental de um odor específico (STUETZ, GOSTELOW e BURGESS, 2001).

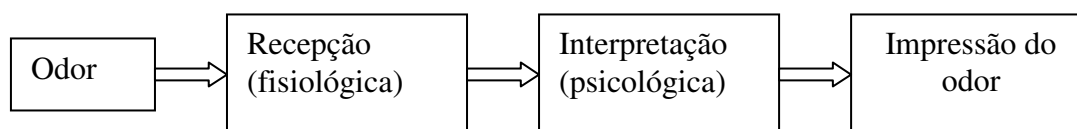


Figura 1 - Processo de percepção do odor
Fonte: STUETZ, GOSTELOW e BURGESS, 2001

A sensação provocada pela percepção de um odor pode ser considerada sob quatro parâmetros independentes que servem também para a caracterização do odor: qualidade ou caráter (sua natureza específica), detectabilidade e limite de percepção, hedonicidade e intensidade.

Le Cloirec (1991) apud Schirmer (2007) divide as fontes odorantes em duas categorias:

- Odores provenientes da fermentação, ou seja, da transformação de substâncias minerais ou vegetais em moléculas voláteis em meio aeróbio ou anaeróbio. Neste caso, as fontes podem ser de origem natural ou antropogênica. Como principais fontes antrópicas, têm-se as indústrias e estações de tratamento de efluentes. Em ambientes naturais, os responsáveis pelos compostos causadores de odor são, na maior parte das vezes, microorganismos aquáticos, como bactérias, fungos, actinomicetos, cianobactérias e algas eucarióticas (CANELA, 1999).
- Odores da indústria de transformação, como a agroalimentar, química, perfumaria, etc. Neste caso, os odores podem ser provenientes da própria matéria-prima, do produto intermediário ou final, ou ainda de algum subproduto.

Estas fontes emissoras podem ser classificadas como pontuais, fontes de área ou fontes de volume. As emissões pontuais são aquelas emitidas a partir de um duto, como chaminés de caldeiras e exaustores. Nas fontes de área a emissão acontece através de superfícies ou um conjunto de pequenas fontes pontuais que juntas podem ser classificadas como fontes de área.

Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) são consideradas fontes antropogênicas emissoras de odores, com origem na degradação anaeróbia da matéria orgânica, presente nas águas residuárias urbanas e/ou em descargas de efluentes industriais que contêm enxofre e nitrogênio e são classificadas como fontes do tipo área.

A Tabela 1 relaciona o limiar olfativo de alguns compostos odorantes associados a esgoto bruto doméstico em partes por milhão (ppm). Sendo o limite de detecção definido como o limite em que o odor é detectado e o limite de reconhecimento como o limite em que o odor passa a ser reconhecido pelo ser humano.

Os maus odores são provenientes de substâncias orgânicas e inorgânicas como enxofre (H_2S e mercaptanas), nitrogênio (NH_3 e aminas), fenóis, aldeídos, álcoois, ácidos orgânicos dentre outros. Apesar dos odores estarem ligados à presença de certos compostos químicos no ar, as características físicoquímicas não são suficientes para se conhecer as propriedades odorantes das moléculas. Em muitas situações, somente a análise olfatométrica é suficiente para a avaliação dos incômodos provenientes de emissões com maus odores. Isto vem ocorrendo em vários países, tais como Canadá, Bélgica, Holanda e França, onde esta metodologia está sendo utilizadas para avaliação do conforto ambiental, tendo o princípio de que somente o ser humano pode dizer se uma amostra gasosa é odorante ou não (BELLI e LISBOA,1998).

Tabela 1 - Limiar olfativo dos compostos odoríferos associados com esgoto bruto doméstico

Compostos	Fórmula Química	Limiar de Odor (ppm)	
		Deteção	Reconhecimento
Amônia	NH_3	17	37
Cloro	Cl_2	0,08	0,314
Dimetil sulfeto	$(CH_3)_2S$	0,001	0,001
Difenil sulfeto	$(C_6H_5)_2S$	0,0001	0,0021
Etil mercaptanas	CH_3CH_2SH	0,0003	0,001
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	0,00021	0,00047
Indol	C_8H_7N	0,0001	-
Metil amina	CH_3NH_2	4,7	-
Metil mercaptanas	CH_3SH	0,0005	0,001
Escatol	C_9H_9N	0,001	0,019

Fonte: Adaptado de METCALF e EDDY, (1991)

Em muitos casos, um particular composto odorante pode ser dominante e ser utilizado como indicador do impacto causado. Este é certamente o caso das emissões de odores de muitas estações de tratamento de esgoto. A utilização do H₂S como indicador oferece as seguintes vantagens (GOSTELOW e PARSONS, 2000):

- O H₂S é geralmente o composto odorante dominante em ETE;
- Mesmo quando não é o principal composto odorante, ele age como um marcador para os odores de esgoto;
- As concentrações de H₂S na fase gasosa podem ser relacionadas com suas medidas na fase líquida e modelos teóricos podem estimar a sua formação;
- A avaliação é rápida e fácil mesmo em concentrações muito baixas (ppb – parte por bilhão).

O sulfeto de hidrogênio apresenta concentração de reconhecimento muito baixa em torno de 1 a 10 µg/m³ (METCALF e EDDY, 2003). Ele é um gás incolor, extremamente tóxico, solúvel em vários líquidos (água, álcool e éter), com cheiro desagradável (hedonicidade) de ovo podre (qualidade), com limite de detecção em torno de 0,00021 ppm.

2.2 SULFETO DE HIDROGÊNIO E SEU IMPACTO À SAÚDE

Na resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 03, de 1990, define-se poluente atmosférico como qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: (1) impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; (2) inconveniente ao bem-estar público; (3) danoso aos materiais, à fauna e flora; (4) prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade. A Organização Mundial de Saúde (OMS) define saúde como sendo o estado de perfeito bem-estar físico, emocional e psíquico com ausência completa de qualquer tipo de doença e fraquezas. Nesse contexto consegue-se perceber como os odores podem ser considerados como um problema relacionado a saúde e como um poluente atmosférico pode causar incômodos como mal-estar, dores de cabeça e ânsia de vômito além de inconvenientes ao bem estar e de prejuízos ao gozo da propriedade. O Apêndice B apresenta informações sobre a legislação nacional e internacional sobre odores e H₂S.

O sulfeto de hidrogênio pode ainda causar efeito direto a saúde. Devido a sua toxidez ele é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos dependendo da concentração e do tempo de exposição. Quando se respira, o H_2S penetra pelos pulmões e alcança a corrente sanguínea. Rapidamente o sistema de proteção oxida o H_2S , transformando-o em um produto praticamente inócuo na corrente sanguínea. Entretanto, à medida que a concentração de H_2S aumenta rapidamente, o organismo não consegue oxidá-lo totalmente, e então, o excesso de H_2S age no centro nervoso do cérebro que comanda a respiração, resultando na paralisação do sistema respiratório. Os pulmões param de trabalhar e a pessoa se asfixia e podendo ocorrer o óbito (MAINIER e VIOLA, 2005).

A Tabela 2 faz um paralelo entre a concentração, tempo de exposição e efeitos a saúde causados pelo sulfeto de hidrogênio. É importante notar que as concentrações mostradas nessa tabela são significativamente maiores que o limite de reconhecimento do H_2S apresentado na Tabela 1.

Tabela 2 - Efeito do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos

Concentração (ppm)	H_2S	Tempo de exposição	Efeito nos seres humanos
0,05 – 5		1 min	Deteção do odor característico
10 – 30		6 – 8 min	Irritação dos olhos
50 – 100		30 min – 1 h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150 – 200		2 – 15 min	Perda de olfato
250 – 350		2 – 15 min	Irritação dos olhos
350 – 450		2 – 15 min	Inconsciência, convulsão
500 – 600		2 – 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 – 1500		0 – 2 min	Colapso, morte

Fonte: MAINIER e VIOLA, (2005)

2.3 EMISSÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE UMA ETE

A emissão de um gás através do processo de volatilização pode ocorrer em várias etapas ou unidades do processo de tratamento de esgotos. Unidades de ETE com grandes áreas expostas a atmosfera são fontes significativas de emissão de gases.

Os esgotos podem ser de origem doméstica, que incluem as águas contendo material fecal, com fezes e urina e as águas servidas, resultantes de banho e de lavagem de utensílios e roupas, contendo sabões, detergentes, gorduras, partículas de alimentos e outros componentes utilizados nas atividades cotidianas. No esgoto doméstico os componentes de enxofre ocorrem principalmente devido ao descarte de detergentes. Há também os de origem industrial, que compreendem aos resíduos de indústrias podendo ter uma composição bastante abrangente dependendo da atividade industrial desenvolvida. Nos segmentos industriais, o enxofre, geralmente, é oriundo de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, dentre outras (MAINIER e VIOLA, 2005).

No esgoto doméstico a geração de sulfetos é proveniente da redução de sulfatos ou de matéria orgânica composta de enxofre, tais como aminoácidos e mercaptanas. A presença de íons sulfato (SO_4^{-2}) em águas residuárias pode acarretar alterações nas rotas metabólicas da digestão anaeróbia da matéria orgânica. Os microrganismos responsáveis por esse processo são denominados bactérias redutoras de sulfato (BRS) ou sulforedutoras. Estes microrganismos são capazes de utilizar sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados como acceptor de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos, levando a formação de sulfeto como produto final da decomposição. Uma ampla gama de substratos pode ser utilizada pelas BRS, incluindo toda a cadeia de ácidos graxos voláteis (acetato, propionato, butirato), vários compostos fenólicos, hidrogênio, etanol, metanol, glicerol, açúcares, aminoácidos, lactato e diversos ácidos aromáticos (Chernicharo, 1997). O sulfeto dissolvido na fase líquida pode se apresentar na forma não ionizada (H_2S) ou na forma ionizada (S^{-2} ou HS^-) dependendo do pH.

O sulfeto de hidrogênio apenas ocasiona percepção do odor após a sua emissão para a atmosfera que é proveniente da volatilização do sulfeto na sua forma não-ionizada.

As lagoas de estabilização são consideradas como uma das técnicas mais simples de tratamento de esgotos (depuração natural) sendo reservatórios escavados no solo, de pouca profundidade e grande área de superfície líquida quiescente.

As emissões de gases a partir de uma superfície quiescente podem ser determinadas experimentalmente, por métodos de amostragem direta da fase gasosa ou utilizando modelos

de emissão que podem ser algébricos ou numéricos. Em ambos os casos é necessário conhecer os fenômenos físicos e químicos que ocorrem na volatilização.

Nas quatro seções seguintes será discutido o fenômeno da volatilização em superfícies quiescentes, as técnicas de medição direta da emissão, os modelos algébricos de emissão usados comercialmente e alguns trabalhos publicados sobre a modelagem numérica do processo de transferência de massa.

2.3.1 Volatilização em superfícies quiescentes livres

A volatilização de combinações orgânicas em corpos d' água para a atmosfera é uma das importantes rotas da transferência de massa e controla a emissão de muitas combinações orgânicas em meio aquoso.

Pela teoria de transferência de massa, haverá fluxo de matéria (massa ou mols) de uma região de maior a outra de menor concentração de uma determinada espécie química. Esta espécie que é transferida denomina-se *soluto*. As regiões que contém o soluto podem abrigar população de uma ou mais espécies química distintas, as quais são denominadas de *solvente*. O conjunto *soluto/solvente*, por sua vez, é conhecido como mistura (para gases) ou solução (para líquidos). Nos dois casos é o meio onde ocorrerá o fenômeno de transferência de massa (CREMASCO, 2009).

Observa-se no parágrafo acima uma nítida relação de causa e efeito. Para a “causa” diferença de concentração de soluto, existe o “efeito” de transferência de massa. Ao estabelecer esta relação, aparece o aspecto científico dos fenômenos de transferência de massa que sinteticamente, é posto da seguinte maneira: A causa gera o fenômeno, provoca a sua transformação, ocasionando o movimento (CREMASCO, 2009).

A diferença de concentração do soluto, enquanto causa, traduz-se em “força motriz”, necessária ao movimento da espécie considerada de uma região a outra, levando-nos a relação:

(Movimento de matéria) ~ (Força motriz)

A resposta de reação desse movimento, em virtude da ação motriz, está associado à resistência oferecida pelo meio ao transporte do soluto como:

$$(\text{movimento da matéria}) = \frac{1}{\text{resistência ao transporte}} (\text{força motriz}) \quad (2.1)$$

A resistência presente na Equação (2.1) está relacionada com: (a) Interação soluto/meio e (b) Interação soluto/meio + ação externa.

Quando a interação ocorre no âmbito molecular, a força motriz associada é o gradiente de concentração do soluto. Nesse caso o fenômeno é conhecido como *difusão*. A resistência ao transporte está associada somente à interação soluto/meio. Vale ressaltar que essa é uma visão simplista, pois o movimento da matéria no âmbito molecular, não é exclusivamente dependente da diferença de concentração do soluto, há também a possibilidade de o movimento da matéria ser decorrente da diferença de temperatura (termoforese) caracterizando os fenômenos cruzados (CREMASCO, 2009).

A interação também pode ocorrer de forma macroscópica, cuja força motriz é a diferença de concentração e a resistência ao transporte está associada a interação soluto/meio mais a ação externa. Essa ação externa relaciona-se com as características dinâmicas do meio e geometria do lugar onde ele se encontra. Esse fenômeno é conhecido como *convecção*.

A partir disso pode-se destacar duas das mais importantes formas de transferência de massa:

- **Difusão molecular:** é o transporte de matéria devido às interações moleculares. A difusão molecular de um soluto ocorre no sentido inverso, ou seja, de uma solução menos concentrada para uma solução mais concentrada. Difusão na solução é um processo de acordo com o qual, constituintes iônicos ou moleculares movem-se sob a influência de sua atividade cinética, na direção do seu gradiente de concentração. A difusão pode ocorrer na ausência de escoamentos da solução. A difusão cessa quando o gradiente de concentração se torna não existente.

- **Convecção:** é o auxílio ao transporte de matéria como consequência do movimento do meio. Processo no qual porções do fluido são transportadas de uma região a outra do escoamento em escala macroscópica.

A volatilização é um processo físico-químico resultante da falta de equilíbrio entre um composto na fase gasosa e em solução.

Uma condição de superfície quiescente pode ser modelada pela lei de *Fick* da difusão. A partir desta condição, a difusão molecular é a única força capaz de transportar as substâncias químicas do líquido para a interface gás/líquido (PENG et al. 1994, LIMPT et al. 2005, SANTOS et al. 2008)

$$J_A = -D \frac{\partial \rho \omega_A}{\partial y} \quad (2.2)$$

onde A (soluto) indica a substância que é difundida na substância B (solvente). J_A é o fluxo de massa da substância A kg/s, D é o coeficiente de difusão de transferência de massa m^2/s , ρ representa a massa específica kg/m^3 , ω_A é a fração mássica $kg_A/kg_{Mistura}$. A Equação (3.2) pode ser escrita em termos de concentração e expressa pela relação entre a massa da substância A e o volume da mistura $kg_A/kg_{Mistura}^3$:

$$J_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial y} \quad (2.3)$$

Quando em um sistema, a fase líquida “rica” em solução A e uma fase gasosa, “pobre” em A , entram em contato, o composto A se difunde espontaneamente através da interface gás-líquido. Considerando que um dos principais fatores que afeta a transferência de massa é a resistência que se situa na região próxima à interface, diversas teorias foram propostas para quantificar essa transferência.

Entre os modelos desenvolvidos para avaliar o fluxo de soluto transferido entre a fase gasosa e a fase líquida destacam-se os seguintes:

- Modelo dos dois filmes de WHITMAN, (1923) e LEWIS E WHITMAN, (1924);
- Modelo da teoria da penetração de HIGBIE (1935);
- Modelo de renovação de interface de DANCKWERTS (1951).

Cada um destes modelos é baseado em uma hipótese distinta sobre o comportamento do líquido próximo a interface gás/líquido.

2.3.1.1 Modelo dos dois filmes de WHITMAN, (1923) e LEWIS E WHITMAN, (1924)

A teoria mais utilizada, por sua simplicidade, foi desenvolvida por Lewis e Whitman em 1924 (MACKAY e YEUN, 1983, LEE et al. 2003, LIMPT et al. 2005, CHAO, 2005). Sua formulação matemática é relativamente simples e as suas previsões são sempre próximas destas formadas por modelos mais sofisticados, como os de renovação de superfície (SOTELO, et al., 1991, ROIZARD, et al., 1997, BELTRÁN, 2004 *apud* SILVA, 2006).

Neste modelo são consideradas duas finas camadas de fluido em repouso, adjacentes a cada um dos lados da superfície de contato entre o gás e o líquido, nas quais está localizada a resistência a volatilização. É assumido em cada filme um gradiente de concentração e que, no interior de cada fase exista agitação suficiente para a eliminação do gradiente, ou seja, em pontos além do filme, a turbulência é suficiente para eliminar o gradiente de concentração a Figura 2 esquematiza a teoria em questão.

De acordo com a teoria dos dois-filmes a Equação (2.3) pode ser aplicada para a camada líquida onde a difusão molecular é dominante. Como o filme representa uma camada de espessura muito fina (d_g) ou (d_l), a derivada da Equação (2.3) pode ser reescrita como (LIMPT et al. 2005, SANTOS et al. 2008):

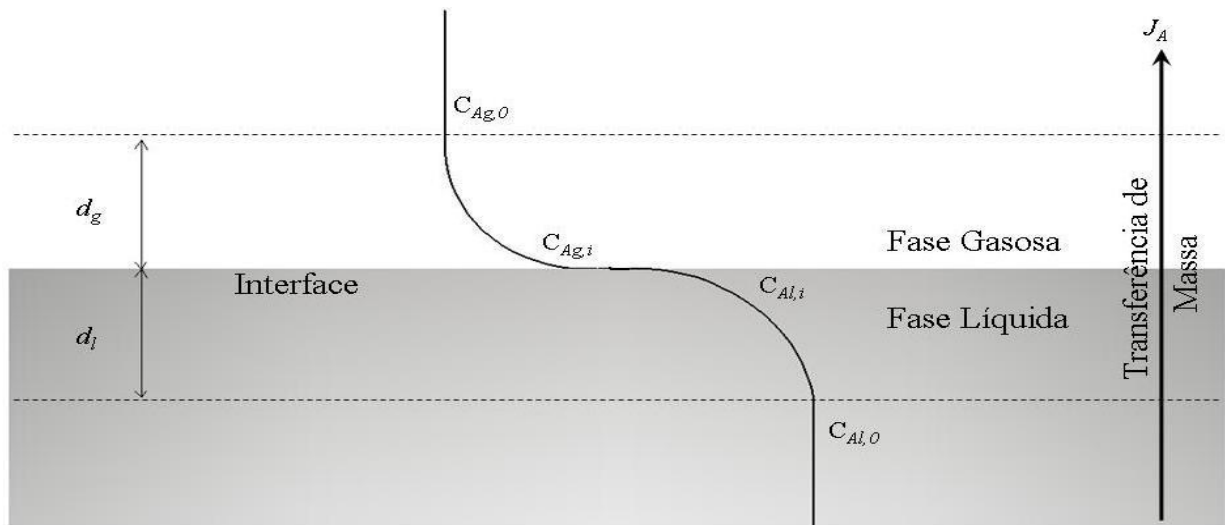


Figura 2 - Teoria dos dois filmes

Para a fase líquida,

$$J_{Al} = -D \frac{\Delta C_{Al}}{\Delta y} = -D_l \frac{(C_{Al,i} - C_{Al,0})}{d_l} \quad (2.4)$$

Ou,

$$J_{Al} = k_l (C_{Al,0} - C_{Al,i}) \text{ onde } k_l = \frac{D_l}{d_l} \quad (2.5)$$

Analogamente, para complementação teórica já que o presente estudo leva em conta apenas a simulação da fase líquida, para a fase gasosa tem-se a Equação (2.6):

$$J_{Ag} = -k_g (C_{Ag,i} - C_{Ag,0}) \text{ onde } k_g = \frac{D_g}{d_g} \quad (2.6)$$

$C_{Al,0}$ e $C_{Ag,0}$ são as concentrações dissolvidas do composto no interior (*bulk*) da água e do ar respectivamente (ambas em kg/m^3); $C_{Al,i}$ e $C_{Ag,i}$ são as concentrações da fase líquida e gasosa respectivamente do composto na interface (ambas em kg/m^3); D_l e D_g são os coeficientes de difusão da substância na fase líquida e na fase gasosa respectivamente.

A espessura do filme, d_g para a fase gasosa e d_l para a fase líquida, que representa a hidrodinâmica do sistema gás-líquido, depende de fatores como: geometria, propriedades

físicas e de como se dá a agitação do líquido. Grande turbulência, por exemplo, faz diminuir o valor de (d_g) ou (d_l) e conseqüentemente aumenta o coeficiente de transferência de massa. Variações na temperatura, por exemplo, irão influenciar no coeficiente de transferência de massa de duas maneiras. Primeiro, aumentando o coeficiente D , e segundo, por diminuir a viscosidade, diminuindo (d_g) ou (d_l) .

k_l e k_g são os coeficientes de transferência de massa da fase líquida e gasosa respectivamente em m/s. Os valores de k_l e k_g dependem da velocidade com que a água ou o gás estão se movendo, da temperatura, propriedades do soluto como o coeficiente de difusão e viscosidade e geometria de estudo (MACKAY e YEUN, 1983, CUESTA et al. 1999, LIMPT et al. 2005).

$C_{Al,i}$ e $C_{Ag,i}$ são as concentrações que no equilíbrio podem ser descritas através da constante de Henry na forma adimensional:

$$K_H = \frac{C_{Ag,i}}{C_{Al,i}} \quad (2.7)$$

A constante da lei do Henry é apresentada de formas diferentes na literatura. Para estudos de volatilização, ela é escrita normalmente como a relação entre a pressão de vapor e a concentração de uma substância A na fase líquida com unidade em mol/atm.dm³ ou adimensionalmente como a razão entre a concentração dessa substância no ar e sua concentração em solução aquosa, nas CNTP (condições normais de pressão e temperatura).

Sander (1999) apresenta alguns valores para a constante da lei de Henry para substâncias orgânicas e inorgânicas de importância ambiental à 20°C (escrito em uma forma dimensional como K_H/RT) e dá, por exemplo, 9 valores de referência da constante de Henry para o sulfeto de hidrogênio compreendidos entre 1.0×10^{-3} e 1.0×10^{-1} mol/atm.dm³ sendo que seis das referências citadas correspondem ao valor igual a 1.0×10^{-1} mol/atm.dm³.

A partir da Equação (2.7) e considerando $J_{Al}=J_{Ag}=J_A$, que é o fluxo total, chega-se a Equação (2.8):

$$C_{Al,i} = \frac{k_l C_{Al,0} + k_g C_{Ag,0}}{k_g K_H + k_l} \quad (2.8)$$

Substituindo a Equação (2.8) na Equação (2.5) tem-se a Equação (2.9)

$$J_{Al} = \frac{k_l k_g K_H}{k_l + k_g K_H} \left(C_{Al,0} - \frac{C_{Ag,0}}{K_H} \right) \quad (2.9)$$

$$J_{Al} = K_L \left(C_{Al,0} - \frac{C_{Ag,0}}{K_H} \right) \text{ onde, } K_L = \frac{k_l k_g}{k_g + k_l / K_H} \text{ que resulta em } \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_g K_H} \quad (2.10)$$

Para resolver a Equação (2.10) é necessário saber os valores de $C_{Al,0}$, $C_{Ag,0}$, K_H e K_L que é o coeficiente global de transferência de massa da fase líquida. Neste caso, pode ser assumido que $C_{Al,0}$ é igual a $C_{Al,\infty}$ para uma mistura homogênea. Porém, $C_{Ag,0}$ dificilmente pode ser assumido igual a $C_{Ag,\infty}$ e uma medida na fase gasosa muito perto da interface deve ser feita.

2.3.1.2 Modelo da teoria de penetração de HIGBIE (1935)

Higbie (1935) propôs um modelo onde os elementos líquidos situados na interface são renovados periodicamente por elementos de composição diferente da interface. O fluxo da espécie transferida é em função do tempo de contato do elemento na interface. Este modelo estipula que o escoamento de um líquido é exposto na interface durante um tempo de contato e todos os elementos são expostos durante o mesmo tempo. Pequenos elementos do líquido movimentam-se continuamente do interior da fase líquida para a interface, onde são expostos ao gás pelo mesmo intervalo de tempo e onde a transferência de massa ocorre para um tempo determinado t . Posteriormente, nesse determinado ponto, o elemento é substituído por um elemento novo vindo do interior da fase líquida através da turbulência ou devido a características do fluxo e o elemento mais antigo retorna ao interior da fase onde se mistura.

A resolução do balanço de massa conduz aos perfis de concentração onde é possível avaliar o fluxo de transferência de massa no instante t , sendo para a fase líquida:

$$J_{Al} = -D \frac{\Delta C_A}{\Delta y} = \sqrt{\frac{D_l}{\pi t}} (C_{Al,i} - C_{Al,0}) = k_l (C_{Al,i} - C_{Al,0}) \quad (2.11)$$

onde k_l é o coeficiente de transferência de massa local para a fase líquida escrito por:

$$k_l = \sqrt{\frac{D_l}{\pi t}} \quad (2.12)$$

k_l é dependente do coeficiente de difusão do soluto no solvente da fase líquida e t o tempo de permanência do fluido na superfície.

2.3.1.3 Modelo de renovação de superfície de DANCKWERTS (1951)

Danckwerts (1951) modificou a teoria de Higbie (1935) e supôs que existam porções da superfície do líquido que são, no decorrer do tempo, substituídas por um novo líquido vindo do interior da massa líquida. A porção do líquido que atinge a superfície fica em contato com o gás durante um intervalo de tempo finito, antes de ser substituída por uma nova porção de líquido. O modelo considera que todos os elementos líquidos, na superfície, não tem o mesmo tempo de contato com a interface, existindo uma distribuição dos tempos de renovação na interface. O modelo considera a possibilidade de um elemento ser substituído em um dado instante independente do seu tempo de permanência. Há uma função de distribuição que descreve os elementos da superfície, definida pela condição de que há uma fração da área da interface formada por elementos com “idade” compreendida entre t e $(t + dt)$ na qual uma fração da superfície, S , está exposta ao gás nesse tempo. Dessa forma, S é a área da superfície a qual é substituída por um líquido “novo” por unidade de tempo. Usando este conceito, o coeficiente de massa transferência, é determinado por:

$$k_l = \sqrt{D_l S} \quad (2.13)$$

onde k_l é dependente do coeficiente de difusão entre soluto e solvente da fase líquida e a fração da área da superfície (S) a qual é substituída por um novo líquido por em um dado tempo.

Os três modelos descritos evidenciam que k_l depende de uma propriedade de transporte: a difusividade e das condições convectivas que asseguram o contato entre as fases líquida e gasosa, tais como: espessura do filme (LEWIS E WHITMAN, 1924), tempo de contato e taxa de renovação superficial (DANCKWERTS, 1935 e HIGBIE, 1951). Essas grandezas são difíceis de serem estimadas ou medidas experimentalmente, o que nos leva a recorrer a relações empíricas específicas e/ou ao equacionamento matemático mais complexo para descrever todos os fenômenos físicos envolvidos.

2.3.2 Modelos algébricos de emissão de gases para unidades de tratamento de efluente

Sobre volatilização de gases dissolvidos em superfícies quiescentes há muitas pesquisas experimentais (COHEN et al., 1978; MAKACY e YEUN, 1983; PENG, 1992, AROGO et al., 1999; CHAO, 2005; SANTOS et al., 2008; CHAO, 2009; ZION et al., 2009) que auxiliaram na construção de modelos algébricos e também para validação de modelos numéricos.

Os modelos matemáticos para estimar a taxa de emissão de um composto são muito utilizados em estudos de impacto ambiental, onde ainda não existe uma fonte odorante instalada. Além disso, trata-se de um recurso que disponibiliza os resultados de maneira rápida. Alguns modelos de emissão atualmente disponíveis estão baseados em valores empíricos. Os softwares de estimativa de emissão são usados quando um grande número de equações e interações devem ser manipulados e o efeito de muitos parâmetros diferentes devem ser considerados para a estimativa de emissões. Dentre os modelos algébricos mais citados na literatura pode-se destacar o WATER 9 (U.S.EPA, 1994), TOXCHEM+ (Enviromega, 2003), e o proposto por GOSTELOW et al. (2001) todos estudados por Santos et al. (2006). Esses modelos simulam a emissão de gases em várias unidades de tratamento de esgoto

considerando um balanço de massa que inclui os seguintes mecanismos de remoção: volatilização, biodegradação e *stripping*.

Para efetuar a estimativa da remoção por volatilização, todos os modelos citados utilizam a teoria dos dois filmes (Seção 2.3.1.1). Assim a Equação (2.14) é utilizada por todos os modelos para o cálculo do fluxo (J_{Al}). O que irá variar em cada modelo é a forma como o coeficiente local de transferência de massa na fase líquida (k_l) é calculado. Assumindo que $C_{Al,0}$ é igual a $C_{Al,\infty}$ para uma solução bem misturada e que $C_{Ag,0}$ é igual a zero, pode-se determinar a emissão (R_v) a partir de J_{Al} multiplicada pela área (A) total da superfície.

$$R_v = J_{Al} \times A = -K_L A C_{Al,\infty} \quad (2.14)$$

(a) *Modelo WATER9*

O WATER9 evolução do modelo WATER8 foi desenvolvido pela U.S.EPA (1994). Este modelo tem uma base de dados de constituintes específicos de mais de 950 compostos químicos. O coeficiente de transferência de massa da fase líquida (k_l) em superfícies quiescentes pode ser escrito pelas Equações (2.15).

$$k_l = (2,78 \times 10^{-6}) \left(\frac{D_l}{D_{l,ether}} \right)^{2/3} \quad \text{se } 0 < U_{10} < 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e todo } L/H \quad (2.15a)$$

$$k_l = \left[(2,605 \times 10^{-9}) \left(\frac{F}{D} \right) + (1,277 \times 10^{-7}) \right] (U_{10})^2 \left(\frac{D_l}{D_{l,ether}} \right)^{2/3} \quad \text{se } U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e } 14 < L/H < 51,2 \quad (2.15b)$$

$$k_l = (2,61 \times 10^{-7}) (U_{10})^2 \left(\frac{D_l}{D_{l,ether}} \right)^{2/3} \quad \text{se } U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1} \text{ e } L/H > 51,2 \quad (2.15c)$$

Para valores de $L/H < 14$, são utilizadas as formulações de k_l propostas por Mackay and Yeun (1983):

$$k_l = 1,0 \times 10^{-6} + 144 \times 10^{-4} (U^*)^{2,2} (S_{cl})^{-0,5} \text{ se } U^* < 0,3 \text{ m s}^{-1} (U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1}) \quad (2.16a)$$

$$k_l = 1,0 \times 10^{-6} + 34,1 \times 10^{-4} (U^*) (S_{cl})^{-0,5} \text{ se } U^* > 0,3 \text{ m s}^{-1} (U_{10} > 3,25 \text{ m s}^{-1}) \quad (2.16b)$$

Neste caso k_l pode ser calculado por cinco diferentes equações, depende de L/H sendo L o comprimento da superfície na direção do vento (m) e H a altura do tanque (m), U_{10} que é a velocidade do vento a 10 metros de altura (m/s) e U^* que é a velocidade de fricção (m/s). As equações necessitam ainda dos valores de D_l e $D_{l,éter}$ que são os coeficientes de difusão molecular da substância A no líquido e do éter no líquido, respectivamente (cm^2/s) e de S_{cl} que é o número de Schmidt ($S_{cl} = \mu_l / (\rho_l D_l)$) para a substância na fase líquida [adimensional]; μ_l é a viscosidade dinâmica da água ($\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$); ρ_l é a massa específica da água (g/cm^3).

O coeficiente de transferência de massa da fase gasosa (k_g) é determinado conforme sugerido por Mackay e Matsugu (1973):

$$k_g = (4,82 \times 10^{-3}) (U_{10})^{0,78} (S_{cg})^{-0,67} (d_e)^{-0,11} \quad (2.17)$$

onde S_{cg} é o número de Schmidt ($S_{cg} = \mu_g / (\rho_g D_g)$) para a substância na fase gasosa [adimensional]; μ_g é a viscosidade dinâmica do ar ($\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$). ρ_g é a massa específica do ar (g/cm^3); D_g é o coeficiente de difusão molecular da substância na fase gasosa (cm^2/s); $d_e = (4A/\pi)^{0,5}$ é o diâmetro efetivo da superfície líquida (m) e A é a área da superfície (m^2).

(b) Modelo TOXCHEM+

O modelo TOXCHEM+ é proposto pela empresa Enviromega (2003). A base de dados do modelo inclui 204 composto químicos, detalhadas informações das propriedades físicas e a constante de Henry. Os coeficientes de transferência de massa da fase líquida podem ser calculados utilizando as equações propostas por Mackay e Yeun (1983) (Equação (2.16)) de forma idêntica ao modelo Water9 (neste caso, somente para valores de $L/H < 14$)

O coeficiente de transferência de massa da fase gasosa é calculado de forma diferente do modelo Water9 e utiliza a Equação (2.18) conforme sugerido por Mackay e Yeun (1983):

$$k_g = 1,0 \times 10^{-3} + 46,2 \times 10^{-3} (U^*) (S_{c_g})^{-0,67} \quad (2.18)$$

Neste modelo há duas equações para o cálculo de k_l dependentes da velocidade de fricção, e ambas dependendo ainda do número de Schmidt do líquido; e uma equação para o cálculo de k_g que depende do número de Schmidt para a fase gasosa e da velocidade de fricção.

(c) *GOSTELOW et al. (2001)*

O modelo proposto por GOSTELOW et al. (2001) usa as expressões presentes no trabalho de MACKAY e YEUN (1983) para estimar os coeficientes de transferência de massa da fase líquida (k_l) e da fase gasosa (k_g):

$$k_l = 0,0035 U^* (S_{c_l})^{-0,5} \quad (2.19a)$$

$$k_g = 0,04 U^* (S_{c_g})^{-0,67} \quad (2.19b)$$

Para esse modelo existe apenas uma equação para o cálculo de k_l que depende do número de Schmidt da fase líquida e uma equação para o cálculo de k_g que depende do número de Schmidt da fase gasosa sendo ambos independentes da velocidade de fricção.

2.3.3 Modelos numéricos de emissão de gases em superfície quiescente

Nesta seção são apresentados alguns trabalhos realizados na área de dinâmica dos fluidos computacional (CFD) para o estudo da volatilização de um gás da fase líquida para a fase gasosa, tendo como objetivo a contextualização do presente estudo.

Cuesta et al. (1999) estudaram a transferência de massa na interface ar/água em regime laminar utilizando um modelo bidimensional de um reservatório ou tanque. O estudo teve como foco a volatilização de um gás dissolvido em água armazenado em um tanque que se encontra sob a influência de ventos fracos. O coeficiente de transferência de massa foi calculado baseado na lei de *Fick*. O escoamento no tanque é estudado usando um código computacional, baseado em volumes finitos, que é usado para resolver numericamente as equações de conservação. Não houve comparação de simulação numérica com dados experimentais. As soluções são apresentadas para a razão de aspecto (comprimento/altura) do tanque variando de 1 a 10, números de Reynolds, entre 16 e 1620, e números de Schmidt entre 667 e 2020. Os resultados mostram que o escoamento é fortemente dependente da velocidade do vento induzida na superfície e a relação entre o comprimento e altura da lagoa.

Yao et al. (2000) investigaram o comportamento de um fluido incompressível em um reservatório prismático raso tridimensional com escoamento em regime laminar. O código foi validado com exemplos analíticos e dados de simulação numérica realizadas anteriormente. Os autores simularam a fase líquida e a fase gasosa com a razão de aspecto do reservatório variando entre 0,5 e 0,25. Um programa computacional baseado em diferenças finitas é usado para resolver as equações de *Navier-Stokes* e dados experimentais são utilizados para validação do modelo. Os resultados da simulação são apresentados para um Reynolds igual a 3000, uma relação comprimento e largura igual a 3, e razão de aspecto comprimento e altura (*AR*) igual a 0,5 e 0,25. Para $AR = 0,25$ o fluido mostrou menos recirculações no reservatório que para $AR = 0,5$.

Wu et al. (2003) escreveram métodos experimentais e modelos numéricos para calcular a taxa de volatilização da amônia proveniente da suinocultura. A intenção foi descrever um modelo para calcular a volatilização a curto prazo (uma semana). Um modelo computacional foi desenvolvido para calcular a volatilização da amônia em efluentes de suíno. O modelo simula fluxo de massa, fluxo de calor, e o transporte usando o método das diferenças finitas. O modelo foi desenvolvido para avaliar a concentração da amônia na interface sólida-gasosa, gasosa-líquida e sólida-líquida. O total de fluxo mostrou-se dependente da variação de concentração para as três interfaces. Para o cálculo da volatilização foi utilizada a Lei de *Fick*. O modelo foi testado comparando dados de simulação com dados experimentais. Os resultados de simulação mostraram-se em acordo com dados experimentais em três dos seis experimentos realizados. Nos outros três, a volatilização foi superestimado e os autores

verificaram que a volatilização mostrou-se muito sensível a variação de temperatura e pH do efluente.

Yao e Raghunathan (2004) apresentaram um estudo sobre escoamento no interior de tanques tridimensionais com geometria retangular onde há uma interação entre o escoamento externo e as recirculações no interior do tanque. A solução numérica das equações de *Navier-Stokes* tridimensionais foi realizada usando o método das diferenças finitas para um fluido incompressível com escoamento em regime laminar. Os resultados obtidos em simulação numérica são comparados a dados experimentais. Os autores mostraram como o número de Reynolds, geometria, e velocidade do vento na superfície líquida podem influenciar o escoamento da fase líquida. Para baixos números de Reynolds o escoamento apresentou menos recirculações no fundo do tanque quando comparado a elevados números de Reynolds o que demonstra que a estrutura do escoamento no interior do tanque é fortemente afetada pelo escoamento de ar externo ao tanque.

Limpt et al, (2005) realizaram uma simulação não isotérmica e tridimensional da transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa em um tanque. O programa GTM-X foi usado para resolver as equações de transportes. O perfil de concentração foi determinado matematicamente pela Lei de *Fick* da difusão. Os autores concluíram que a transferência de massa de espécies voláteis depende, entre outras condições, da velocidade do vento sobre o tanque e da configuração geométrica do tanque.

Yu et al. (2005) estudaram fluxos líquidos em um conjunto de pequenas cavidades utilizando experimentos e simulação numérica. Vários micro tubos com formas variadas, quantidades variadas e dimensões diferentes foram analisadas. O modelo numérico computacional bidimensional revela um parâmetro de controle para a formação de recirculações dentro das cavidades, a relação de aspecto da cavidade. Finalmente, a distribuição das recirculações são analisadas dentro das cavidades. Os autores perceberam que essas recirculações aumentam com o aumento do número de Reynolds e razão aspecto da cavidade.

Meng et al. (2008) verificaram ser a volatilização um importante processo para a emissão de PCB (Bifenil policlorados) em superfícies líquidas. Os autores aplicaram o modelo multiescala de qualidade do ar CMAQ, para simular o transporte e trocas superficiais na interface líquido/gás para PCB. Os autores expandiram a versão do CMAQ, e simularam o

fluxo da fase líquida para a fase gasosa de PCB para a região dos Grandes Lagos. A troca na interface líquido/gás é baseada na teoria dos dois filmes. Os autores verificaram que o coeficiente de transferência de massa depende da velocidade do vento, estabilidade atmosférica e condições de escoamento da superfície livre. O coeficiente de transferência de massa para o PCB é descrito em função do coeficiente de transferência de massa do dióxido de carbono, informação que os autores já detinham. Os autores analisaram os padrões de concentração e deposição de PCB na América do Norte para 2002. A volatilização de PCB na superfície líquida é maior que a absorção (deposição seca) nessa mesma superfície analisada. Assim, os autores concluíram que a região dos Grandes Lagos são atualmente uma fonte, em vez de um sumidouro de PCB. Os autores verificaram que o valor total da transferência de massa na interface líquido/gás é mais sensível à velocidade do vento do que a variação de temperatura.

Desoutter et al. (2009) realizaram uma simulação *Direct Numerical Simulation* (DNS) para estudar a evaporação que ocorre em uma camada de filme líquido exposta ao escoamento do ar turbulento. Para validação do modelo primeiro foi realizada uma simulação isotérmica e a mesma foi repetida para um caso não isotérmico onde um gás quente começa a fluir sobre as paredes frias. Finalmente a evaporação do líquido foi calculada nas paredes. Foi mostrado que o fluxo de calor e massa entre o líquido e o gás que são resultado da evaporação sofrem forte variações devido o fluxo turbulento. Essa informação ajudou os autores a desenvolver novas funções de parede que incluem os efeitos de densidade, gradientes de massa e temperatura na superfície de filme e permitiu construir uma nova função de parede para descrever essa camada limite.

De modo geral, os estudos mostram que a volatilização de compostos em superfícies quiescente livres está intimamente ligada a parâmetros como número de Reynolds (R_e) e relação entre a altura e o comprimento (AR) do tanque onde está a fase líquida. Verificou-se ainda que há muitos trabalhos experimentais que utilizam modelos algébricos para o cálculo da volatilização de compostos odorantes em superfícies quiescentes e que muitas vezes modelos computacionais preocupam-se em analisar o comportamento do fluido e não tem o objetivo direto de analisar a qualidade do ar relacionada a odor. Os trabalhos em geral dão maior atenção a volatilização da amônia do que ao composto sulfeto de hidrogênio.

2.3.4 Método da Medição da taxa de emissão de gases em superfícies quiescentes

Os métodos de medição direta baseiam-se na amostragem da fase gasosa para determinação da concentração do composto de interesse através de análises laboratoriais e na medição da vazão do gás emitido. Esse método de medição superficial consiste em isolar parte da superfície emissora com uma câmara ou um túnel de vento. São exemplos de métodos de amostragem direta o túnel de vento e a câmara de fluxo (Figura 3).

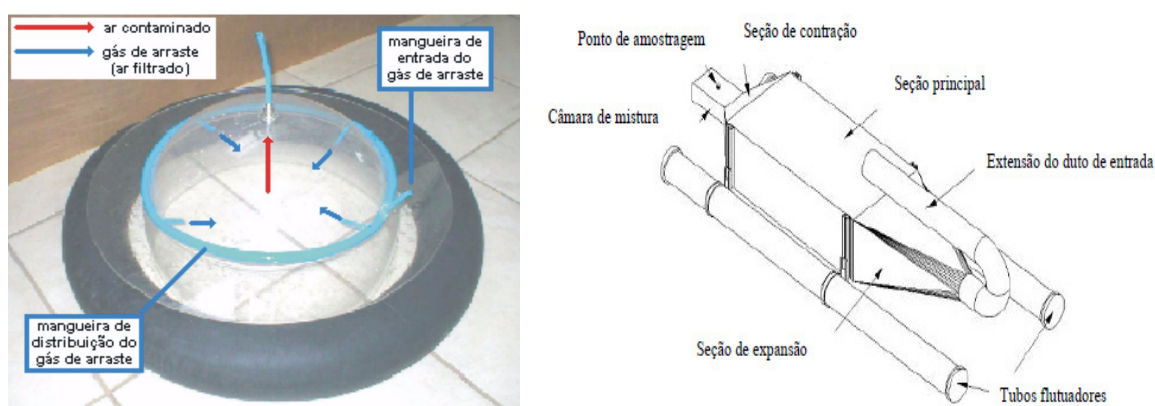


Figura 3 – (a) Fotografia de uma câmara de fluxo e (b) perspectiva isométrica de um túnel de vento portátil

Fonte: SCHIRMER (2004); www.odour.civeng.unsw.edu.au

A câmara vista no detalhe é colocada sobre a superfície da lagoa, onde flutua com o auxílio da bóia. Neste caso, um gás de arraste é empurrado até o interior da câmara. O gás contaminado é succionado pela mangueira de saída e analisado. O funcionamento geral de uma câmara de fluxo segue naturalmente uma operação dinâmica, com vazões de entrada e saída de ar no seu interior; nesse caso, ocorre uma mistura entre os gases desprendidos da superfície líquida e o ar alimentado ao interior da câmara (gás de arraste). O início da amostragem propriamente dita dá-se apenas após um período de homogeneização da mistura no interior da campânula.

Assim como as câmaras de fluxo, os túneis de vento também utilizam uma corrente de vento para medições de taxa de emissão de odor. Diferentemente da maioria das câmaras de fluxo, os túneis de vento tem seção prismática e a corrente de ar é transportada no sentido longitudinal do túnel. Isto permite que a velocidade do ar seja controlada mais precisamente, permitindo que variações da emissão odorante com velocidades de vento aplicada sejam

medidas. O túnel de vento é projetado para simular uma condição atmosférica de fluxo, com velocidade conhecida, à superfície emissora e sem mistura vertical. Essa técnica requer a produção de um fluxo de ar com velocidades de 0,3 a 1,0 m/s no túnel. Esse ar é misturado aos gases emitidos da superfície, sendo a mistura gasosa amostrada para posterior análise (SCHIRMER, 2004).

Como exemplo de análise laboratorial da concentração de determinado composto odorante, tem-se a cromatografia gasosa e métodos químicos além da olfatometria e do nariz eletrônico para odores.

Quanto ao método de cromatografia gasosa, esse é um dos métodos analíticos de alta precisão, além de avaliar a concentração de vários compostos simultaneamente. Apesar de muito precisa é uma metodologia dispendiosa, que requer aparelhos volumosos e sensíveis. Trata-se de um método físico-químico de separação, baseado na volatilidade de compostos químicos da amostra. Se a identificação química individual de todos componentes da amostra é desejável, então é necessária a associação de um espectrômetro de massa a um cromatógrafo a gás. Em alguns casos podem-se identificar substâncias químicas específicas apenas com o cromatógrafo a gás por meio de um método comparativo, utilizando-se amostras padrões (ASCE e WEF, 1995).

A olfatometria consiste em diluir a amostra de ar odorante com amostras de ar sem odor em um sistema usando olfato para determinar a concentração a qual o odor é sentido. O instrumento que é usado nessa técnica é o olfatômetro. O objetivo dessas medidas é determinar a concentração do odor. A técnica mais comum é a determinação do limiar olfativo, que corresponde a uma concentração que pode ser distinguida por 50% dos monitores como livre de odor. Então a amostra a ser analisada é sucessivamente diluída até que se possa encontrar o limiar olfativo. A essa concentração correspondente assume-se como sendo igual a 1 UO m^{-3} (unidades de odor por metro cúbico). Conseqüentemente, a concentração do odor original da amostra corresponde ao número de diluições requerido para obter o limite de odor (GOSTELOW e PARSONS, 2001).

O nariz eletrônico é baseado em um conjunto de sensores químicos. Esses sensores são caracterizados pela seletividade e sensibilidade de uma ampla variedade de compostos. discriminação é conseguida através da aplicação de técnicas de reconhecimento padrão, de

acordo com uma base de dados pré-existente de medições de amostras conhecidas (BOS, 2004 *apud* SILVA, 2007).

O nariz eletrônico apresenta a vantagem de fácil operação, resultado rápido, custo baixo e facilidade de transporte do analisador. Porém, se um composto específico está sendo analisado, qualquer interferência é uma desvantagem. No caso do H₂S qualquer composto reduzido de enxofre pode interferir na leitura do aparelho (STUETZ, 2001).

3 MODELAGEM MATEMÁTICA E MÉTODO NUMÉRICO

Neste capítulo serão descritos a modelagem matemática e o método numérico utilizados para calcular o fluxo de massa de uma substância A dissolvida em água no interior de um reservatório aberto. A configuração utilizada para este estudo é mostrada na Figura 4, sendo U_s a velocidade na superfície do escoamento.

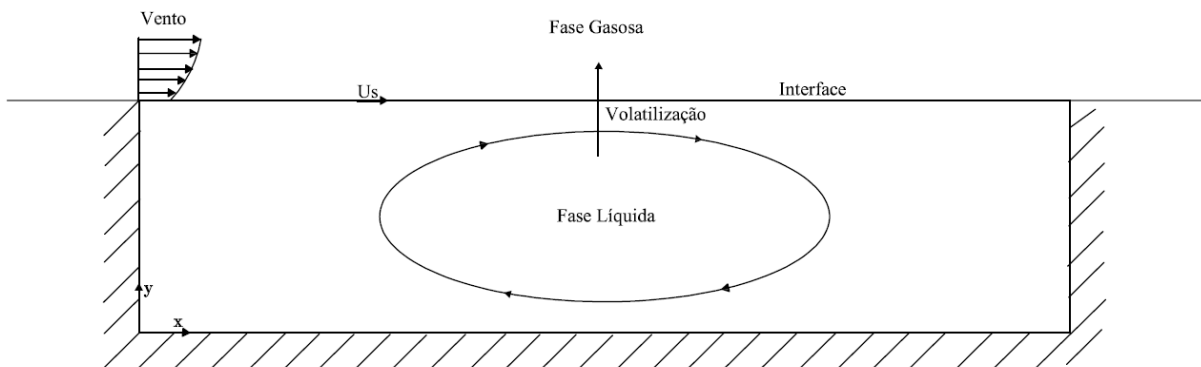


Figura 4 - Desenho esquemático do problema proposto

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA

Um modelo matemático representa um conjunto de equações diferenciais parciais e condições de fronteira que regem um processo. Ele é uma representação ou interpretação simplificada da realidade. A escolha de um modelo apropriado para a aplicação alvo pode conter simplificações das regras de conservação. Porém, vale ressaltar que deve-se ter grande atenção e conhecimento para determinar simplificações e o relaxamento de determinadas restrições, de forma a evitar cometer erros graves que possam influenciar nos resultados.

3.1.1 Equações Governantes

O escoamento de um fluido e a dispersão de um contaminante no interior de um reservatório aberto são governados pelas equações de conservação da massa da mistura, quantidade de movimento, energia e da massa da espécie química.

Para escrever as equações governantes do problema primeiro serão feitas algumas considerações simplificadoras.

a) Geometria Bidimensional

Para este estudo foi utilizada uma geometria bidimensional. Considerando uma geometria tridimensional apresentada na Figura 5, admite-se que em um corte ao longo dos eixo x e y os mesmos fenômenos que acontecem para toda a geometria desprezando os efeitos de borda na direção z . Essa simplificação diminui notavelmente o tempo de solução das equações que regem o problema.

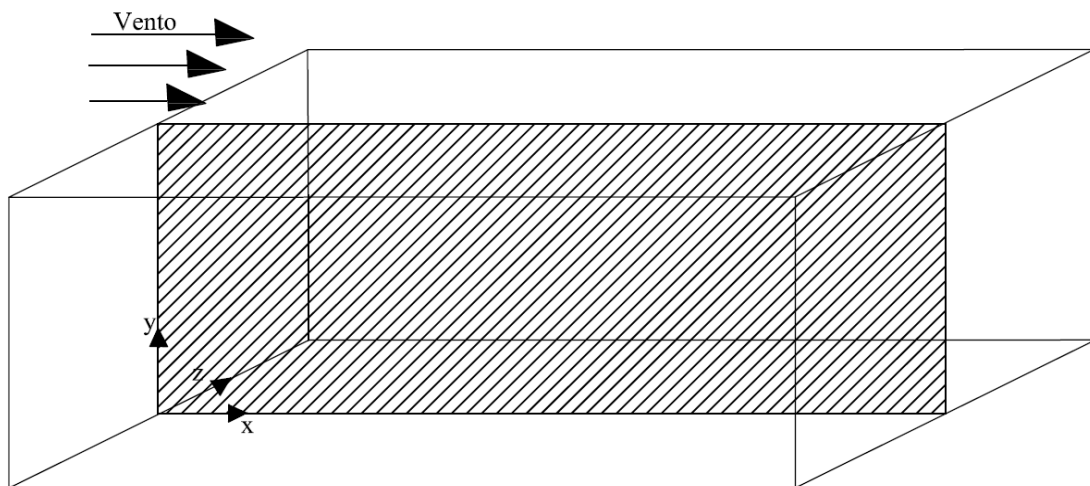


Figura 5 - Esquema de corte da geometria bidimensional

b) Condição Isotérmica

Com a condição isotérmica admite-se que não há variação de temperatura no domínio de interesse. Isso pode ser considerado por duas razões. (1) o fenômeno de transferência de massa é modelado para um intervalo de tempo em que não ocorre uma variação significativa da temperatura no ambiente. (2) o reservatório possui uma profundidade muito pequena, ou seja, rasa o suficiente para que a temperatura do fundo e da superfície sejam a mesma ou uma variação pouco significativa de temperatura ocorra.

c) Escoamento Incompressível

Quando o líquido é considerado incompressível sua variação de densidade (relação entre o volume ocupado e a sua massa) é considerada nula. No processo de volatilização a quantidade de massa da substância *A* dissolvida que está deixando o sistema comparado a massa total, é assumida como desprezível. Assim, a massa que sai do sistema não é suficiente para alterar significativamente o volume ou a massa da mistura no intervalo de tempo analisado.

d) Escoamento Laminar

O escoamento de um fluido pode-se encontrar sujeito a diversos tipos de instabilidades e perturbações, como gradientes de temperatura, oscilações de pressão, rugosidade superficial e irregularidades geométricas. Essas perturbações tendem a criar oscilações no campo de velocidades do escoamento. Contudo, a viscosidade do fluido tende a reduzir os efeitos dessas instabilidades e dissipar as oscilações. Como consequência, se os efeitos viscosos forem suficientemente fortes, estas oscilações são completamente amortecidas e o escoamento é considerado laminar. Por outro lado, se os efeitos viscosos não forem suficientemente fortes em comparação as forças inerciais, as instabilidades provocam movimentos de rotação tridimensional e surgem estruturas de fluxo aparentemente aleatórias em uma larga faixa de comprimentos e frequências. Essas estruturas são chamadas de vórtices turbulentos e o escoamento é denominado turbulento.

A natureza de um escoamento, isto é, se laminar ou turbulento e sua posição relativa em uma escala de turbulência é indicada pelo parâmetro adimensional que é o número de Reynolds (Re). O número de Reynolds é a relação entre as forças de inércia e as forças viscosas. Pequenos valores do número de Reynolds significam que os efeitos da viscosidade são relevantes, e sua influência é forte o suficiente para suavizar as instabilidades que ocorrem no escoamento. Por outro lado, sob grandes valores do número de Reynolds, ocorre a dominância das forças de inércia em comparação com os efeitos da viscosidade.

O escoamento a ser considerado nesse estudo é em regime laminar onde o fluido se move em camadas, ou lâminas, uma camada escorregando sobre a adjacente havendo somente troca de

quantidade de movimento molecular. Qualquer tendência para instabilidade e turbulência é amortecida por forças viscosas.

e) escoamento Transiente/ Permanente

Para o estudo utilizou-se os dois tipos de regimes. Sendo que para a velocidade foi considerado o regime permanente e para a concentração foi utilizado o regime transiente onde as propriedades do fluido variam em um ponto com o passar do tempo.

A volatilização de um contaminante da fase líquida para a fase gasosa é calculada nesse estudo utilizando uma geometria bidimensional. A velocidade na superfície é considerada pequena suficiente (baixo número de Reynolds) para que se possa admitir um regime laminar. Dessa forma, as equações governantes de conservação de massa, conservação de quantidade de movimento e conservação da espécie química para um escoamento incompressível podem ser escritas como:

Conservação da Massa:

$$\frac{\partial U_x}{\partial x} + \frac{\partial U_y}{\partial y} = 0 \quad (3.1)$$

Conservação da Quantidade de Movimento:

- Direção x

$$\rho \left(U_x \frac{\partial U_x}{\partial x} + U_y \frac{\partial U_x}{\partial y} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 U_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_x}{\partial y^2} \right) \quad (3.2a)$$

- Direção y

$$\rho \left(U_x \frac{\partial U_y}{\partial x} + U_y \frac{\partial U_y}{\partial y} \right) = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 U_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_y}{\partial y^2} \right) \quad (3.2b)$$

Conservação da Espécie Química

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial (U_x C_A)}{\partial x} + \frac{\partial (U_y C_A)}{\partial y} = D \left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \right] \quad (3.3)$$

onde x e y são as coordenadas cartesianas nos eixos x e y [L] respectivamente, U_x e U_y são as componentes da velocidade na direção x e y [L t⁻¹] respectivamente, P é a pressão termodinâmica [M L⁻¹t⁻¹], C_A é a concentração de contaminante [M L⁻³]. ρ é a massa específica [M L⁻³], μ é a viscosidade dinâmica do fluido [M L⁻¹t⁻¹]. D é a difusividade molecular da substância A no fluido [L² t⁻¹]. Com dimensões escritas em: massa [M], comprimento [L], tempo [t].

3.1.2 Condições de Contorno

Na Figura 6 estabelecem-se as condições de contorno e as condições iniciais do problema proposto:

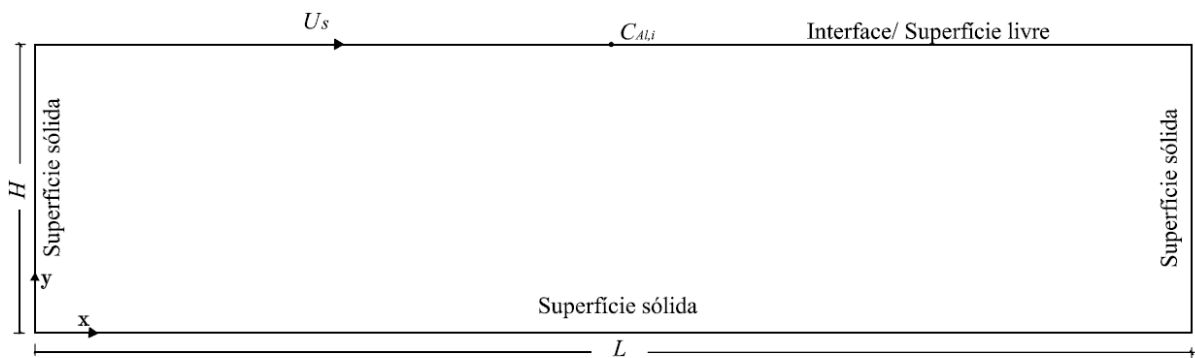


Figura 6 - Esquema do domínio computacional e limites físicos

Uma condição de contorno que será importante para a simulação é a velocidade na superfície livre, U_s , que é a velocidade induzida pelo vento que passa sobre o tanque.

U_s é calculado conforme proposto por Cuesta et al. (1999) que utiliza um valor de U_s correspondente a 3% U_{10} que é a velocidade do vento a 10m de altura. Esse mesmo valor de 3% é considerado nos estudos de Phillips e Banner (1974), Mysak e LeBlond, (1978) e Massel, (1996). Nas simulações em que U_{10} não é conhecido para o cálculo de U_s , ele pode ser calculado a partir de U^* (velocidade de fricção) pela Equação (3.4) proposta por Mackay e Yeun (1983) e também utilizada no estudo de Santos et al. (2008):

$$U^* = 1,0 \times 10^{-2} (6,1 + 0,63 U_{10})^{0,5} U_{10}$$

(3.4)

Santos et al. (2008) utilizou para calcular o valor de U^* dados de velocidade medidos em alturas diferentes e escreveu uma equação logarítmica aproximando a velocidade, velocidade de fricção, comprimento e comprimento característico.

Na superfície livre a concentração $C_{Al,i}$ é considerada como um valor conhecido e uniforme ao longo dessa superfície. Entretanto, para as simulações realizadas nesse estudo $C_{Al,i}$ foi considerada nula e constante ao longo do tempo (CC0) e não nula com equação de decaimento de concentração conhecida (CCE).

Nas fronteiras laterais e inferior são consideradas condições de não deslizamento e impermeabilidade, ou seja, $U_y = 0$ e $U_x = 0$, uma condição de não fluxo foi estabelecida o que implica que $\frac{\partial C_A}{\partial y} = 0$ e $\frac{\partial C_A}{\partial x} = 0$.

A concentração inicial no tanque é considerada uniforme e igual a $C_{Al,0,t=0}$. A Tabela 3 apresenta um resumo das condições de contorno adotadas.

Tabela 3 - Resumo das condições de contorno e iniciais utilizadas para a solução das equações de conservação

Localização	Variável	Condições de contorno e inicial
Fronteira superior Superfície livre em $y = H, \forall x$	Velocidade	$U_x = U_s, U_y = 0$
	Concentração	$C_A = C_{Al,i} = 0$ ou $C_A = C_{Al,i} = C(t)$
Fronteira inferior Superfície sólida em $y = 0, \forall x$	Velocidade	$U_x = U_y = 0$
	Concentração	$\frac{\partial C_A}{\partial y} = 0$
Fronteiras laterais Superfície sólida em $x = 0$ e $x = L, \forall y$	Velocidade	$U_x = U_y = 0$
	Concentração	$\frac{\partial C_A}{\partial x} = 0$
Condições iniciais no interior do domínio	Velocidade	$U_x = U_y = 0$
	Concentração	$C_A = C_{Al,0}$

3.1.3 Equações na Forma Adimensional

As equações de conservação escritas na forma adimensional tornam-se muito úteis quando se pretende fazer uma análise e comparação entre resultados. Consegue-se uma visão mais clara sobre o que a mudança em um dos parâmetros pode influenciar em outro e por fim na solução da equação. Sendo assim, é conveniente reescrever as equações governantes na forma adimensional. Para isso, utilizam-se as seguintes variáveis adimensionais que são substituídas nas equações originais:

$$x^* = \frac{x}{H} \tag{3.5a}$$

$$y^* = \frac{y}{H} \tag{3.5b}$$

$$U_x^* = \frac{U_x}{U_s} \tag{3.6a}$$

$$U_y^* = \frac{U_y}{U_s} \tag{3.6b}$$

$$t^* = \frac{tU_s}{H} \tag{3.7}$$

$$P^* = \frac{P}{\rho U_s^2} \tag{3.8}$$

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{Al, i_{t=0}}} \tag{3.9}$$

Onde x^* e y^* são as coordenadas adimensionais. H é a altura do tanque. U_x^* e U_y^* são as componentes adimensionais da velocidade nas direções x e y respectivamente. U_s é a velocidade na superfície livre. t^* , P^* e C_A^* são respectivamente, o tempo, a pressão e a

concentração na forma adimensional. $C_{Al,t=0}$ e ρ representam, respectivamente, a concentração inicial do contaminante na superfície líquida e a massa específica da mistura.

É comum agrupar as variáveis associadas aos processos de transferência de massa sob a forma de números adimensionais e estabelecer correlações entre eles usando dados experimentais. A seguir serão apresentadas as equações de conservação na forma adimensional e algumas dessas variáveis.

Substituindo as Equações (3.5) a (3.9), na Equação (3.1) tem-se:

Equação da Conservação da Massa:

$$\frac{\partial U_x^*}{\partial x^*} + \frac{\partial U_y^*}{\partial y^*} = 0 \quad (3.10)$$

Conservação de quantidade de movimento:

- Direção x:

$$U_x^* \frac{\partial U_x^*}{\partial x^*} + U_y^* \frac{\partial U_x^*}{\partial y^*} = -\frac{\partial P^*}{\partial x^*} + \frac{1}{R_e} \left(\frac{\partial^2 U_x^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 U_x^*}{\partial y^{*2}} \right) \quad (3.11a)$$

- Direção y:

$$U_x^* \frac{\partial U_y^*}{\partial x^*} + U_y^* \frac{\partial U_y^*}{\partial y^*} = -\frac{\partial P^*}{\partial y^*} + \frac{1}{R_e} \left(\frac{\partial^2 U_y^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 U_y^*}{\partial y^{*2}} \right) \quad (3.11b)$$

Um número adimensional que apareceu na manipulação da equação de quantidade de movimento é o número de Reynolds (R_e) que neste caso é dado pela relação:

$$R_e = \frac{\rho U_s H}{\mu} \quad (3.12)$$

O número de Reynolds caracteriza o escoamento do fluido. Esse número relaciona as forças de inércia (numerador) com as forças viscosas (denominador).

Conservação da Espécie Química

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial t^*} + \frac{\partial(U_x^* C_A^*)}{\partial x^*} + \frac{\partial(U_y^* C_A^*)}{\partial y^*} = \frac{1}{R_e S_c} \left[\frac{\partial^2 C_A^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial y^{*2}} \right] \quad (3.13)$$

Um número adimensional que apareceu na equação de conservação da espécie química é o número de Schmidt (S_c) que neste caso é dado pela relação:

$$S_c = \frac{\mu}{\rho D_l} \quad (3.14)$$

O número de Schmidt relaciona propriedades físicas do fluido. Esse número relaciona as forças viscosas e o fenômeno da difusão.

As razões de aspecto L/H apareceram na adimensionalização das condições de contorno (Tabela 4).

Tabela 4 - Resumo das condições de contorno e iniciais adimensionais

Localização	Variável	Condições de contorno e inicial
Fronteira superior Superfície livre em $y^* = 1, \forall x$	Velocidade	$U_x^* = 1, U_y^* = 0$
	Concentração	$C_A^* = 1$
Fronteira inferior Superfície sólida em $y^* = 0$	Velocidade	$U_x^* = U_y^* = 0$
	Concentração	$\frac{\partial C_A^*}{\partial y^*} = 0$
Fronteiras laterais Superfície sólida em $x^* = 0$ e $x^* = L/H$	Velocidade	$U_x^* = U_y^* = 0$
	Concentração	$\frac{\partial C_A^*}{\partial x} = 0$
Condições iniciais no interior do domínio $\forall x^*$ e y^*	Velocidade	$U_x^* = U_y^* = 0$
	Concentração	$C_A^* = 1$

3.2 MÉTODO NUMÉRICO

Nessa seção serão apresentadas as técnicas aplicadas para a solução numérica das equações descritas nesse capítulo. Inicialmente, serão apresentados o método dos volumes finitos e o esquema de interpolação utilizado para a integração ao longo do volume de controle.

Existem três ferramentas fundamentais para desenvolvimento de análise de um projeto: métodos analíticos, métodos numéricos e experimentação laboratorial. A relação experimental em laboratório tem uma grande vantagem de tratar com a configuração real. Porém, ela pode ser de altíssimo custo e muitas vezes inviável por questões de segurança (MALISKA, 2004).

Os métodos analítico e numérico formam a classe dos métodos teóricos, pois ambos objetivam resolver as equações que formam o modelo matemático. A diferença prática entre eles está apenas na complexidade das equações que cada método pode resolver. Os métodos analíticos são geralmente aplicados a geometrias simples e a condições de contorno também simples (MALISKA, 2004).

A modelagem numérica pode resolver problemas complexos com condições de contorno gerais, definidos em geometrias também complexas e apresentar resultados com uma rapidez bastante satisfatória (MALISKA, 2004). A modelagem numérica tem como objetivo possibilitar a solução das equações de Navier-Stokes quando aplicadas a escoamentos reais, uma vez que soluções analíticas para estas equações somente são obtidas para escoamentos simples em condições ideais. Dessa forma, as equações devem ser substituídas por aproximações algébricas, as quais são resolvidas com a utilização de algum método numérico. Esta abordagem envolve a discretização do domínio espacial do problema como, por exemplo, em volumes de controle finitos fazendo uso de uma malha.

A função de um método numérico é resolver uma ou mais equações diferenciais, substituindo as derivadas existentes na equação por expressões algébricas que envolvem a função incógnita. Um método analítico que tivesse a habilidade de resolver tais equações permitiria obter a solução de forma fechada e calcular os valores das variáveis dependentes em um nível infinitesimal, isto é, para um número infinito de pontos. Por outro lado, quando decidimos fazer uma aproximação numérica da equação diferencial, aceitamos ter a solução em um

número discreto de pontos (vértices da malha), esperando que, quanto maior for este número de pontos, mais próxima da solução exata será a nossa solução aproximada (ou numérica).

Assim, apesar das muitas vantagens os métodos numéricos apresentam pontos delicados em sua utilização, as principais são: formulação do modelo matemático, o qual deve ser condizente com o fenômeno em estudo; a escolha dos métodos numéricos de discretização adequado para a solução das equações algébricas, pois constitui uma solução dos modelos matemáticos, e sua escolha deve atender à complexidade do fenômeno; implementação computacional, que deve minimizar os erros no processo de cálculo e permitir o menor esforço computacional e de programação.

3.2.1 Programa computacional utilizado

O programa computacional utilizado nesse estudo foi o CFX-12.0 que é composto por cinco módulos, que são ativados no processo de solução de um problema.

No primeiro módulo, pode-se fazer a geração ou importação da malha e especificação da geometria. É importante ressaltar, que foi utilizado o aplicativo *CFX-Mesh*, do pacote computacional ANSYS CFX 12.0 para gerar a malha utilizada. A geração de malha se encontra melhor explicada no apêndice A.

O segundo módulo é o pré-processamento no qual são feitas as especificações de todas as condições físicas e matemáticas do problema em estudo, tais como, tipo de escoamento, regime, fluido em estudo, condições de contorno, valores iniciais, parâmetros do *solver* tais como resíduo máximo permitido para a convergência, número máximo de iterações para convergência, dentre outros. O CFX-Pre permite a utilização de malhas advindas de diferentes *softwares* de geração de malha e de diferentes tipos, desde malhas estruturadas a não estruturadas com elementos de diversas formas geométricas. Isto permite ao usuário escolher o melhor tipo de malha para o problema em estudo.

No terceiro módulo, ativa-se o *solver* que, usando as condições especificadas no pré-processamento, irá obter a solução algébrica das equações de conservação discretizadas do

problema. Uma das mais importantes características do CFX-12.0 *solver* é o uso de um “*Solver Acoplado*”, no qual as equações hidrodinâmicas são resolvidas como um sistema único. O *Solver Acoplado* é mais rápido que um *solver* segregado e menos iterações são necessárias para se obter uma solução convergida do fluxo. Para envolver a pressão na equação de conservação da massa o software utiliza o esquema de interpolação *RHIE-CHOW* empregado com procedimento *Algebraic Multigrid (AMG)* melhor descrito na seção 3.2.4.

O esquema de interpolação usado neste trabalho foi denominado pelo CFX-12.0 como *High Resolution*. As propriedades das variáveis são sempre armazenadas nos nós da malha, mas muitas vezes os valores destas propriedades são necessários em posições diferentes dos nós e, por isso, as funções de interpolação precisam ser utilizadas. A tentativa é sempre escolher um esquema de interpolação com o menor erro possível e que, ao mesmo tempo, não envolva muitos pontos nodais para não criar uma estrutura muito complexa. Maiores detalhes sobre esses métodos podem ser visto em Patankar, 1990, Maliska, 2004 e no manual do CFX 12.0.

O quarto módulo efetua o pós-processamento onde poderão ser vistos e analisados os resultados gerados no *solver*. Uma das características desse quarto módulo são as ferramentas gráficas para visualização dos resultados, definição de variáveis pelo usuário e geração de objetos gráficos.

O CFX-12.0 utiliza o método dos volumes finitos para a discretização das equações de conservação. Esse método será explicado na seção 3.2.2.

O procedimento geral do método numérico pode ser esquematizado conforme apresentado na Figura na solução CFD se mostra como colocado na Figura 7 abaixo:

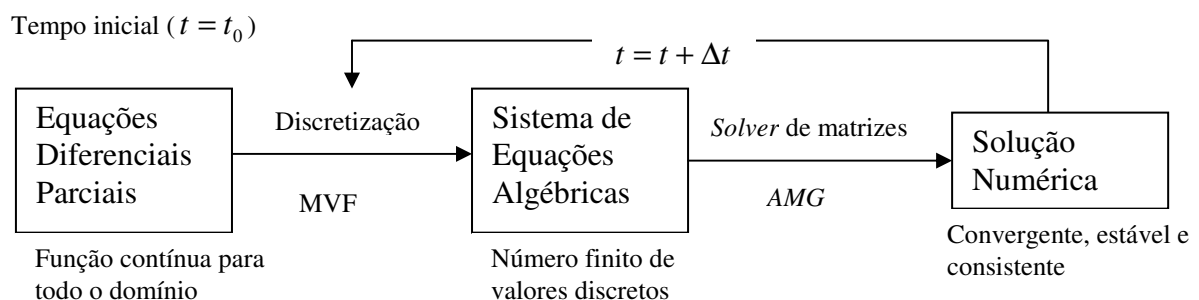


Figura 7 - Procedimento geral do método de solução numérica

3.2.2 Método de discretização das equações governantes

O processo de discretização torna-se mais conveniente reconhecendo-se o fato de que todas as equações governantes de conservação relevantes possuem uma forma comum.

As equações que governam o escoamento de fluidos são as equações de conservação apresentadas na Seção 3.1.1 desse estudo, que compreende as equações de conservação de massa (Equação (3.1)), conservação de quantidade de movimento (Equação (3.2a) e (3.2b)) e conservação da espécie química (Equação (3.3)). As equações anteriores podem ser escritas na forma de uma equação geral de conservação da maneira apresentada na Equação (3.15).

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_i \phi)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right] \quad (3.15)$$

onde a variável ϕ é o valor da variável de interesse (por exemplo: U_x ou U_y nas equações de conservação da quantidade de movimento e C_A na equação da conservação da espécie química), Γ é o coeficiente de difusão na equação de interesse.

Escolhido o modelo matemático o próximo passo é a escolha de um método de discretização. Quando se opta por um método numérico espera-se resolver uma ou mais equações diferenciais, substituindo as derivadas existentes na equação por expressões algébricas que envolvem a função incógnita (MALISKA, 2004). Em outras palavras, espera-se aproximar as equações diferenciais por um sistema de equações algébricas para as variáveis do problema que serão obtidas em localizações discretas no espaço e no tempo como mencionado anteriormente. Existem vários métodos de discretização sendo os mais conhecidos: Método das Diferenças Finitas (MDF), Método dos Volumes Finitos (MVF) e Método dos Elementos Finitos (MEF). A idéia geral do MVF foi proposta inicialmente por Baliga e Patankar, 1983. Nesse estudo será utilizado o Método dos Volumes Finitos, para uma descrição dos três métodos pode ser consultado Maliska (2004) e Patankar (1980).

O MVF utiliza como ponto de partida a forma integral da equação de conservação (Equação 3.15). O domínio de solução é dividido em um número finito de volumes de controle (VC) adjacentes, e a equação da conservação é aplicada a cada VC. No centróide de cada VC

localiza-se um nó computacional, no qual são calculados os valores das variáveis, sendo os valores das variáveis nas superfícies dos VC obtidos por interpolação em função dos valores nodais (centro do VC). As integrais de volume e de superfície são aproximados usando um método de integração numérica apropriadas. Como resultado, obtém-se uma equação algébrica para cada VC, na qual aparecem os valores das variáveis no ponto modal. O processo de obtenção das equações aproximadas é o processo de discretização.

O domínio é discretizado em um conjunto de volumes de controle não sobrepostos, que podem ser irregulares no tamanho e na forma.

A Figura 8 ilustra um volume típico. Cada ponto nodal (ou nó) está cercado por um conjunto de superfícies que compreendem o volume finito. Todas as soluções das variáveis e propriedades fluidas são armazenadas nos nós do elemento. É importante ressaltar que a cada volume de controle existe um ponto nodal, portanto a quantidade de pontos nodais equivale a quantidade de volumes de controle.

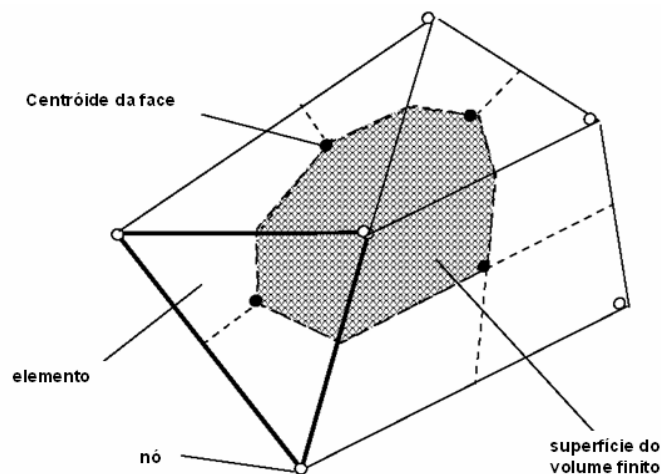


Figura 8 - Superfície de um volume de controle finito

Fonte: Manual ANSYS CFX 12.0

Para a integração das equações de conservação de massa, quantidade de movimento e espécie química, sobre um volume de controle fixo, aplica-se o Teorema de Divergência de Gauss. A aplicação deste teorema possibilita a conversão de integrais de volume em integrais de superfície, sendo as integrais de superfície correspondentes aos fluxos que cruzam as superfícies do volume de controle e as integrais de volume correspondentes aos termos de fonte ou acumulação.

Os valores de uma variável genérica ϕ são armazenados no centróide dos volumes de controle. As equações discretizadas da variável dependente ϕ são obtidas integrando a equação governante sobre cada um dos volumes de controle no domínio. A Figura 9 mostra um esquema da face de um volume de controle isolado. Os fluxos da superfície podem ser representados discretamente por pontos de integração para concluir a conversão da equação contínua em sua forma discreta. Os pontos de integração (ipn) são localizados no centro de cada segmento da superfície, que cerca o volume finito.

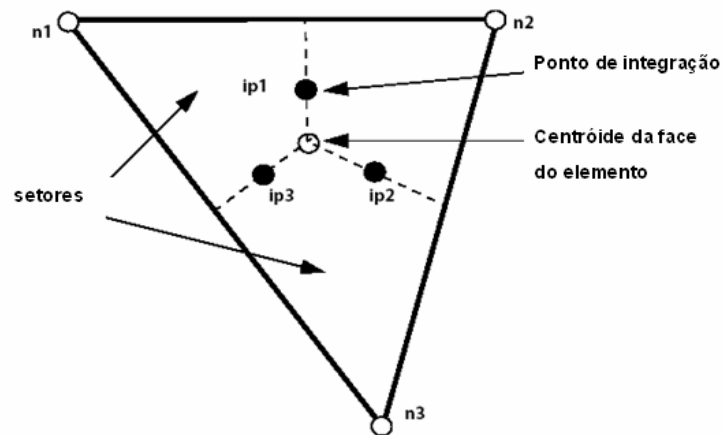


Figura 9 - Face de um volume de controle isolado de uma malha

Fonte: Manual ANSYS CFX 12.0

3.2.3 Método de solução das equações algébricas

O conjunto de equações lineares que surgem após a aplicação do Método dos Volumes Finitos, para todos os volumes de controle do domínio, são equações de conservação (massa, quantidade de movimento e espécie química) na forma discreta. Depois que todo o domínio estiver discretizado tem-se um conjunto de equações algébricas, ou seja, uma equação algébrica para cada volume de controle ou ponto nodal. Dessa forma, a discretização espacial, seja o problema unidimensional, bidimensional ou tridimensional, leva a um sistema de equações algébricas que é linearizado na forma:

$$[A][\phi] = [b] \quad (3.16)$$

onde A é uma matriz de coeficientes da malha computacional, ϕ é o vetor de variáveis incógnitas e b é um vetor que contém as informações associadas aos termos fontes e às condições de contorno.

A estrutura da matriz de coeficientes A pode variar dependendo da dimensão do problema, da forma de discretização da malha e da ordenação dos volumes da malha. A estrutura da matriz é um importante parâmetro na escolha do método mais apropriado para resolver o sistema linear.

O método numérico utilizado pelo CFX-12.0 para resolver o sistema de equações algébricas gerado é o *Algebraic Multigrid (AMG)* baseado no método das correções aditivas acelerado por uma fatoração incompleta (*Incomplete Lower Upper*) com *Multigrid accelerated (MG)*. Esse método resolve as equações de forma iterativa. O método das correções aditivas propõe que as equações das malhas “grosseiras” representem correções que devem ser aplicadas nas malhas “refinadas” de maneira a respeitar princípios básicos de conservação. O método das correções aditivas propõe que as equações das malhas grosseiras representem correções que devem ser aplicadas nas malhas refinadas de maneira a respeitar princípios básicos de conservação.

A Equação (3.16) pode ser resolvida de forma iterativa começando com uma solução aproximada, ϕ^n , que será melhorada através de uma correção, ϕ' , para obter-se uma melhor solução ϕ^{n+1} , ou seja,

$$\phi^{n+1} = \phi^n + \phi' \quad (3.17)$$

onde a ϕ' é solução de:

$$A\phi' = r^n \quad (3.18)$$

sendo r^n o resíduo obtido de,

$$r^n = b - A\phi^n \quad (3.19)$$

Com a aplicação repetida desse algoritmo chega-se a uma solução com acurácia tão boa quanto se queira. Maiores detalhes sobre o método podem ser encontrados no manual do CFX-12.0.

3.2.4 Critério de convergência

No CFX- *Solver Manager* é possível acompanhar o processo de convergência da simulação. Para uma simulação são monitorados: (i) a taxa entre que o resíduo da iteração atual e o resíduo da iteração anterior. Se esse quociente for um número menor que 1 indica convergência; (ii) os resíduos médios quadráticos (RMS) com critérios de convergência igual a 10^{-6} . Segundo o manual do CFX 12.0 um RMS ou igual menor que 10^{-5} já indica uma convergência e é suficiente para obtenção de bons resultados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos através das simulações numéricas do transporte de massa e quantidade de movimento, no interior de um reservatório aberto para a atmosfera que contem água com um gás dissolvido. A motivação dessas simulações consiste em determinar a taxa de transferência de massa do gás dissolvido para a atmosfera. A Seção 4.1 trata da validação do modelo realizado neste trabalho, através da comparação com os resultados de Cuesta et al. (1999). A Seção 4.2 compara os resultados obtidos em simulação numérica, com os resultados de experimentos em um túnel de vento realizados por Santos et al. (2008), para a determinação do valor do coeficiente de transferência de massa global para o sulfeto de hidrogênio dissolvido em água em um reservatório aberto para a atmosfera.

4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

O estudo feito por Cuesta et al. (1998) utilizou a simulação numérica para estudar o escoamento e a volatilização de gases dissolvidos em líquidos armazenados em tanques com superfície quiescente. Para validar o modelo matemático desenvolvido e descrito na seção 3.1 utilizou-se uma simulação numérica idêntica a realizada no estudo de Cuesta et al. (1999).

4.1.1 Descrição das simulações realizadas por Cuesta et al. (1999)

Cuesta et al. (1999) estudou a transferência de massa na interface ar-água em tanques, sob a influência de ventos fracos na superfície líquida quiescente a partir de um modelo bidimensional. A simulação admitiu condições em que o escoamento apresenta-se em regime incompressível, isotérmico e laminar como discutido na Seção 3.1.2. As equações de conservação foram resolvidas usando um código computacional, baseado em volumes finitos (*3DINAMICS*). Os resultados foram apresentados para tanques com razão de aspecto entre comprimento e altura ($AR=L/H$) variando de 1 a 10. Os autores estabeleceram uma altura de referência ($H= 60$ cm) e variaram o comprimento do tanque ($L= 60, 240, 600$ cm). O número

de Reynolds ($R_e = \rho U_s H / \mu$) ficou compreendido entre 16, 162 e 1620 que correspondem, respectivamente, a velocidades na superfície iguais a: 3×10^{-5} , 3×10^{-4} , 3×10^{-3} m/s. O número de Schmidt ($S_c = \mu / \rho D$) assumiu valores iguais a 667, 1111 e 2020 que correspondem as substâncias: metanol, benzeno e pentaclorofenol, respectivamente.

Os autores investigaram a influência do número de Reynolds, do número de Schmidt e da geometria do tanque no processo de volatilização a partir de uma superfície quiescente e livre. Os autores concluíram que o coeficiente de transferência de massa da fase líquida (k_l) está relacionado com o número de Reynolds, a geometria do tanque e o número Schmidt. Para um mesmo número de Reynolds (1620) e os três valores do número de Schmidt os autores verificaram que k_l é inversamente proporcional ao número de Schmidt. Para fazer essa afirmação, os autores testaram 5 substâncias com Schmidt compreendido entre 10 a 2020. Por outro lado, para um mesmo número de Schmidt fixo (2020) e os três números de Reynolds os autores verificaram que k_l é diretamente proporcional ao número de Reynolds. A distribuição do coeficiente de transferência de massa local, k_l , ao longo da superfície para um determinado número de Reynolds (1620) e Schmidt (2020), segue o mesmo comportamento hiperbólico para todas as razões de aspecto do tanque estudados. A diferença é que para um tanque com AR pequeno tem-se um comprimento menor e dessa forma o valor de k_l médio é maior, pois ele pára de diminuir bem antes do que para os aspectos 4 e 10. Como consequência, o coeficiente de transferência de massa global deve ser maior quanto menor for a razão de aspecto do tanque.

4.1.2 Simulação numérica do transporte de massa e *momentum* para as configurações proposta por Cuesta et al. (1999)

A fim de reproduzir as simulações de Cuesta et al. (1999), foram resolvidas as equações de conservação da massa, quantidade de movimento e conservação da espécie química da forma como apresentadas na Seção 3.2, idênticas àquelas utilizadas pelo estudo citado porém utilizando o programa de fluidodinâmica computacional CFX-12.0. As condições de contorno e o domínio computacional utilizados foram os mesmos mencionados na seção 3.1.2.

Foram efetuados testes de malha utilizando 5 malhas: 16520, 73288, 84988, 94250, 196326 volumes de controle. A primeira malha (16520) é a que possui o número de pontos nodais mais próximo da malha utilizada por Cuesta et al. (1999). A solução se mostrou independente do refinamento de malha a partir de 94250 volumes de controle, por isso a mesma foi à utilizada nesse estudo. Uma discussão sobre o teste de malha, seus resultados e os efeitos sobre a solução é apresentada no apêndice A.

As equações de conservação de massa da substância química e da quantidade de movimento foram resolvidas considerando condições em regime permanente, entretanto, a equação de conservação de massa da espécie química de interesse foi resolvida sob condições de regime transiente a fim de determinar o decaimento da concentração da espécie química com o tempo.

Neste trabalho, foram simulados os seguintes casos estudados por Cuesta et al. (1999): a razão de aspecto (AR) igual a 4; número de Schmidt igual a 2020 (equivalente a substância pentaclorofenol); número de Reynolds iguais a 16, 162, 1620. Essas condições são as que os autores mais exploraram em seu artigo publicado.

As Figuras 10a e 10b mostram as linhas de correntes para o $R_e = 16$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$ para o estudo de Cuesta et. al. (1999) e para o presente estudo, respectivamente; as Figuras 11a e 11b mostram as linhas de correntes para o $R_e = 162$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$ para o estudo de Cuesta et. al. (1999) e para o presente estudo, respectivamente; as Figuras 12a e 12b mostram as linhas de correntes para o $R_e = 1620$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$ para o estudo de Cuesta et. al. (1999) e para o presente estudo, respectivamente.

Quando observa-se a formação das principais estruturas do escoamento ou as recirculações, que se apresentam nas Figuras 10, 11 e 12 nota-se que, os resultados da simulação no presente estudo tiveram concordância satisfatória com os dados obtidos em simulação numérica realizada por Cuesta et al. (1999). Para o $R_e = 1620$ observou-se uma recirculação na parte inferior do tanque não prevista no estudo de Cuesta et al. (1999).

Foi constatado pelo teste de malha que com o refinamento da malha as recirculações apareceram principalmente para o número de Reynolds igual a 1620. Além das recirculações

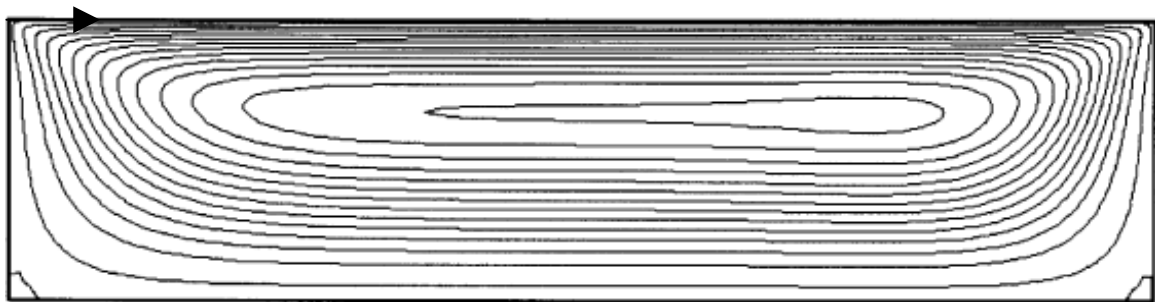
estarem presentes nos mesmos pontos da geometria, a proximidade e afastamento entre elas também são semelhantes à exceção de uma recirculação próxima à parede inferior na Figura 12b e ao centro do tanque que o presente estudo conseguiu identificar após o refinamento de malha e que não foi verificada no estudo de Cuesta et. al. (1999).

Vale ressaltar que a malha utilizada por Cuesta et al. (1999) é aproximadamente cinco vezes menor que a malha utilizada nesse estudo. Por isso, como pode ser percebido no teste de malha apresentada no apêndice A, a menor malha desse estudo, que teve como ponto de partida o número de volumes de controle do estudo de Cuesta et al. (1999) possui uma semelhança ainda maior com os resultados de Cuesta et al. (1999). No teste de malha realizado por Cuesta et al. (1999) os autores verificaram a independência da malha influenciando nas condições de simulação quando a mesma atingiu 17091 pontos nodais.

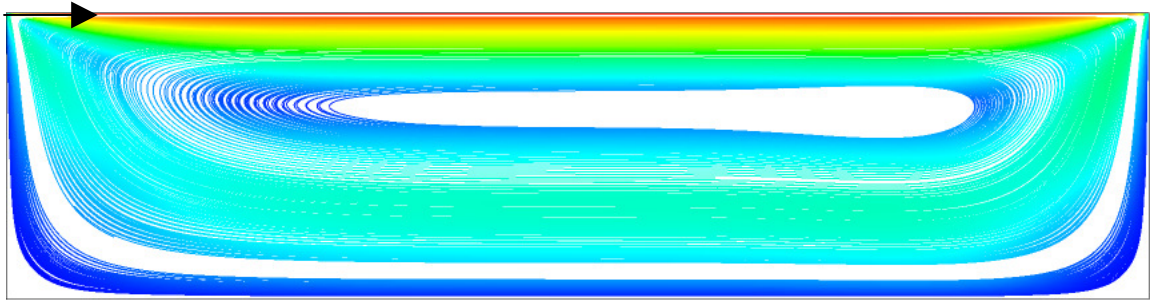
Quando compara-se as linhas de correntes para os três Reynolds verifica-se que com o menor número de Reynolds estudado ($Re=16$) ocorre apenas uma única recirculação no centro da geometria. Quando o número de Reynolds aumenta ($Re=162$), ele provoca uma assimetria nessa recirculação que se aproxima da parede lateral direita. Para o mais alto número de Reynolds estudado ($Re =1620$) essa recirculação torna-se quase circular e ainda é possível notar a formação de uma segunda recirculação próxima a parede lateral esquerda.

Essas recirculações são esperadas devido a existência da parede direita oposta ao ponto de entrada do vento sobre a superfície. Benqué (1982) ressaltou em seu estudo que onde quer que um limite sólido exista, a ação do vento à superfície sempre induz correntes de retorno para baixo causando a recirculação e essas aumentam com o aumento do número de Reynolds. Esse mesmo efeito de parede foi verificado no estudo de Limpt et al. (2005) onde os autores perceberam que a parede tinha influência determinante na formação das recirculações quando aumentava-se o valor da velocidade de escoamento.

Neste estudo, a simulação foi realizada em duas etapas: primeiro efetuou-se a solução do campo de velocidade e finalmente a solução do campo de concentração, ou seja, as equações de conservação de quantidade de movimento e de massa da espécie química foram resolvidas de forma desacoplada.

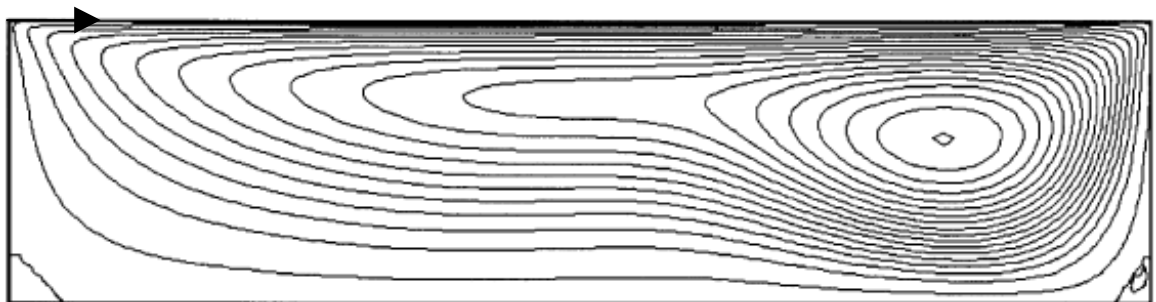


(a)

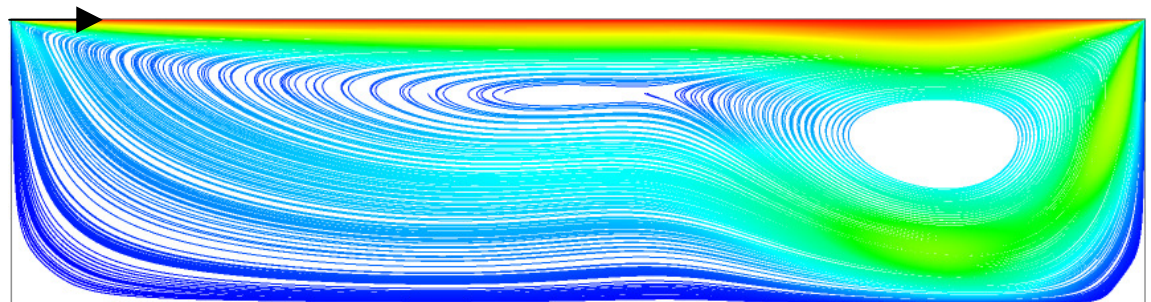


(b)

Figura 10 - Linhas de corrente obtidas por (a) Cuesta et al. (1999) e (b) neste estudo para $R_e = 16$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$



(a)



(b)

Figura 11 - Linhas de corrente obtidas por (a) Cuesta et al. (1999) e (b) neste estudo para $R_e = 162$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$

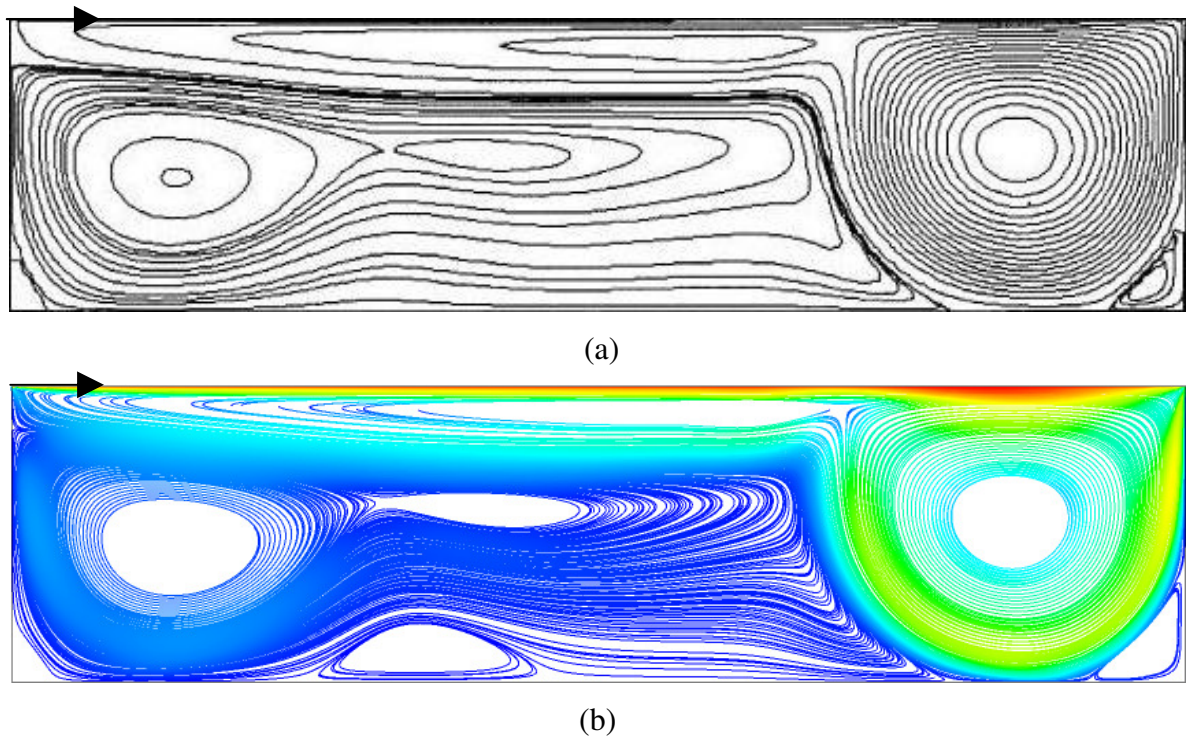


Figura 12 - Linhas de corrente obtidas por (a) Cuesta et al. (1999) e (b) neste estudo para $R_e = 1620$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$.

Para a comparação do campo de concentração do pentaclorofenol, entre o estudo proposto por Cuesta et al. (1999) e o estudo atual são apresentadas as Figuras 13, 14 e 15 com as linhas de isoconcentração adimensional no instante em que a concentração média do tanque corresponde a metade do seu valor inicial para $R_e = 1620$ e $t^* = 2.246,3$. No estudo de Cuesta et al. (1999) os gráficos foram gerados também considerando o instante em que a concentração média do tanque corresponde a metade do seu valor inicial para $R_e = 1620$ porém para esse estudo essa concentração aconteceu em $t^* = 3600$. As Figuras 13a e 13b mostram as linhas de isoconcentração adimensional para o $R_e = 16$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$ para o estudo de Cuesta et al. (1999) e para o presente estudo, respectivamente; as Figuras 14a e 14b mostram as linhas de isoconcentração adimensional para o $R_e = 162$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$ para o estudo de Cuesta et al. (1999) e para o presente estudo, respectivamente; as Figuras 15a e 15b mostram as linhas de isoconcentração adimensional para o $R_e = 1620$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$ para o estudo de Cuesta et al. (1999) e para o presente estudo, respectivamente.

A análise das figuras de isoconcentração fica dificultada devido a falta de nitidez das cores representativas dos níveis de concentração do artigo de Cuesta et al. (1999). Pode ser notado

que as recirculações identificadas no campo de velocidades (Figura 10a e 10b; 11a e 11b; 12a e 12b) são percebidas no campo de concentrações. Isso pode ser explicado devido ao elevado número de Schmidt ($S_c = 2020$), representado por um baixo coeficiente de difusão ($D = 5,5 \times 10^{10} \text{ m}^2 / \text{s}$), que indica a predominância do transporte convectivo em vez do transporte por difusão.

Pelas figuras de isoconcentração também é possível notar que a simulação desse estudo superestimou a taxa de transferência de massa em relação aos resultados apresentados por Cuesta et al. (1999). Nota-se uma grande região em azul que corresponde ao menor valor de concentração, por exemplo, na Figura 15b ($C/C_0 = 0,45$). As simulações são idênticas em condição inicial, condições de contorno e simplificadoras. Uma alteração percebida é que a malha do estudo de Cuesta et al. (1999) é uma malha estruturada e no atual estudo uma malha mais refinada e não estruturada podendo ter influenciado no presente resultado.

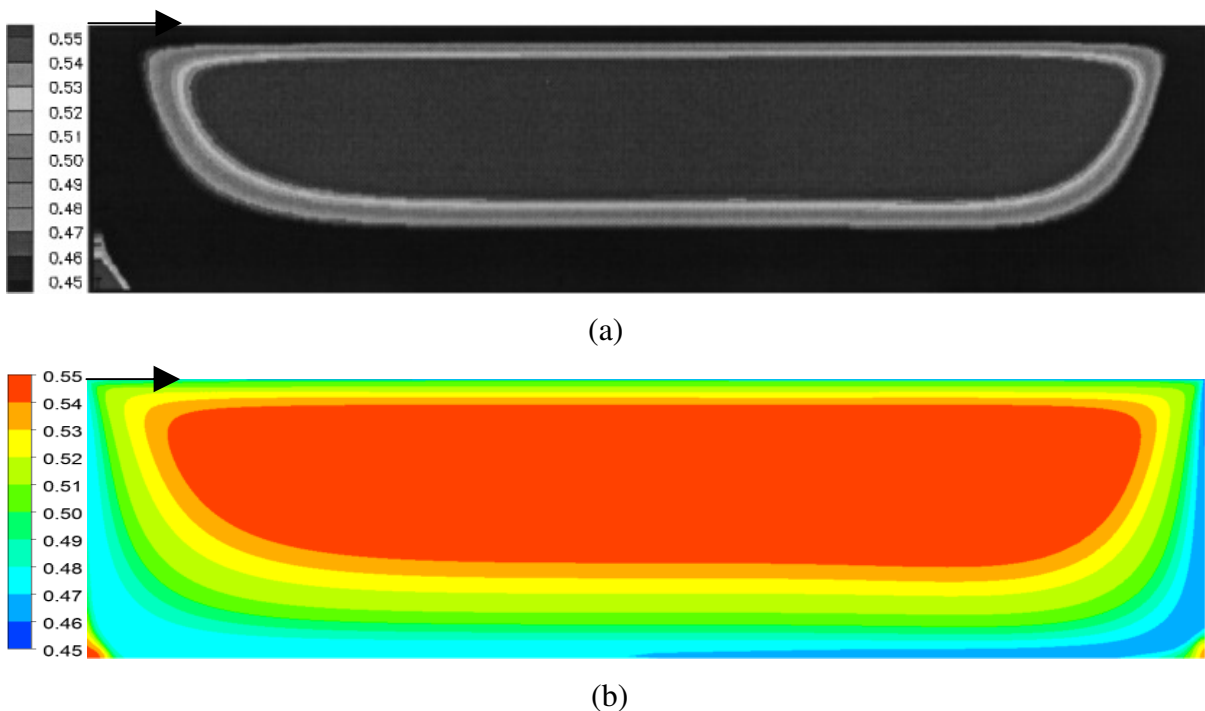
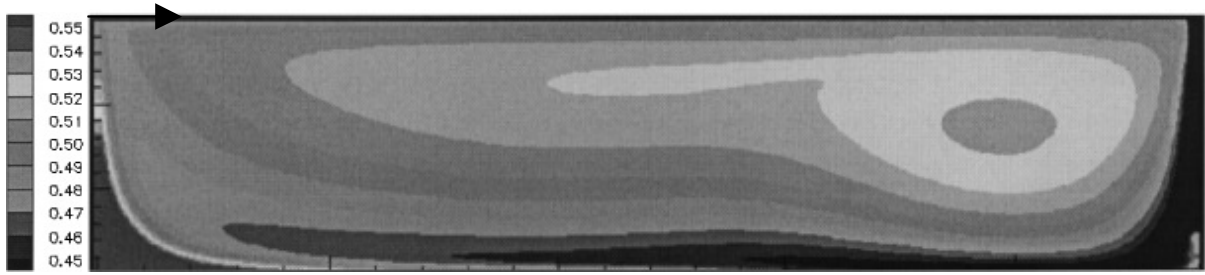
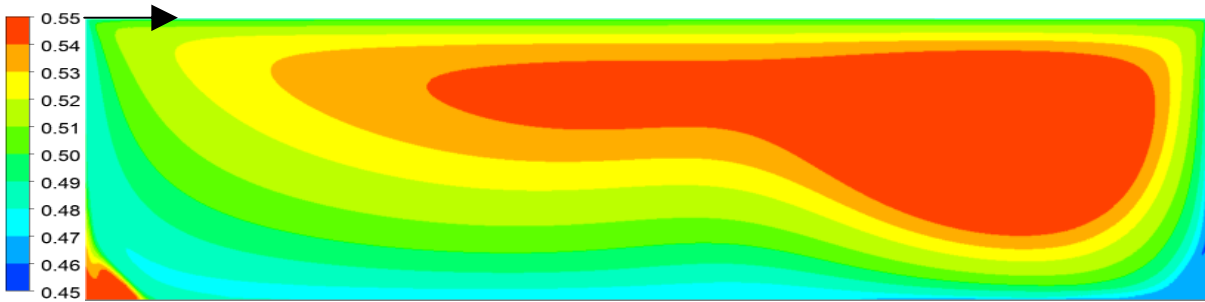


Figura 13 - Linhas de isoconcentração adimensional obtidas por (a) Cuesta et al. (1999) com $t^* = 3600$ e (b) neste estudo para $t^* = 2.246,3$ e $R_c = 16$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$

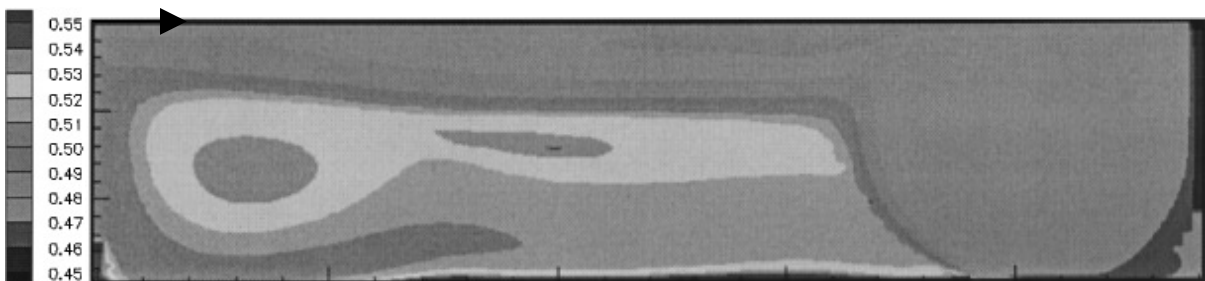


(a)

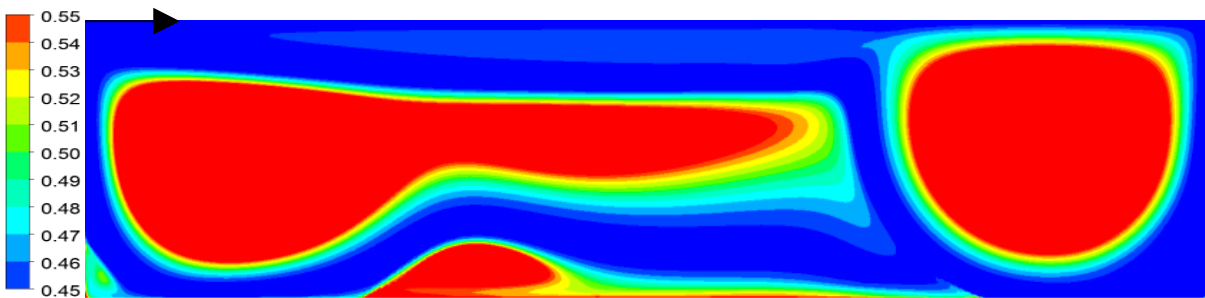


(b)

Figura 14 - Linhas de isoconcentração adimensional obtidas por (a) Cuesta et al. (1999) com $t^* = 3600$ e (b) neste estudo para $t^* = 2.246,3$ e $R_e = 162$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$



(a)



(b)

Figura 15 - Linhas de isoconcentração adimensional obtidas por (a) Cuesta et al. (1999) com $t^* = 3600$ e (b) neste estudo para $t^* = 2.246,3$ e $R_e = 1620$, $S_c = 2020$ e $AR = 4$

A Figura 16 apresenta os valores de d_l obtidos por simulação numérica para $Re = 16$; 162 e 1620; $Sc = 2020$ e $AR = 4$ para o estudo de Cuesta et al. (1999) e para o presente estudo. A Figura 16 apresenta os perfis verticais de concentração adimensional na camada limite ou de filme (d_l) no tempo em que a concentração no tanque é igual a metade da concentração inicial como proposto por Cuesta et al. (1999). Foram monitorados nove pontos dispostos horizontalmente no tanque (eixo x). Em todos os pontos monitorados pode-se observar que os perfis verticais (eixo y) de concentração obtidos neste estudo indicam que a concentração próxima a superfície livre, no momento em que a concentração média do tanque atinge metade da concentração inicial, mostra-se menor para o presente estudo que para o estudo de Cuesta et al. (1999).

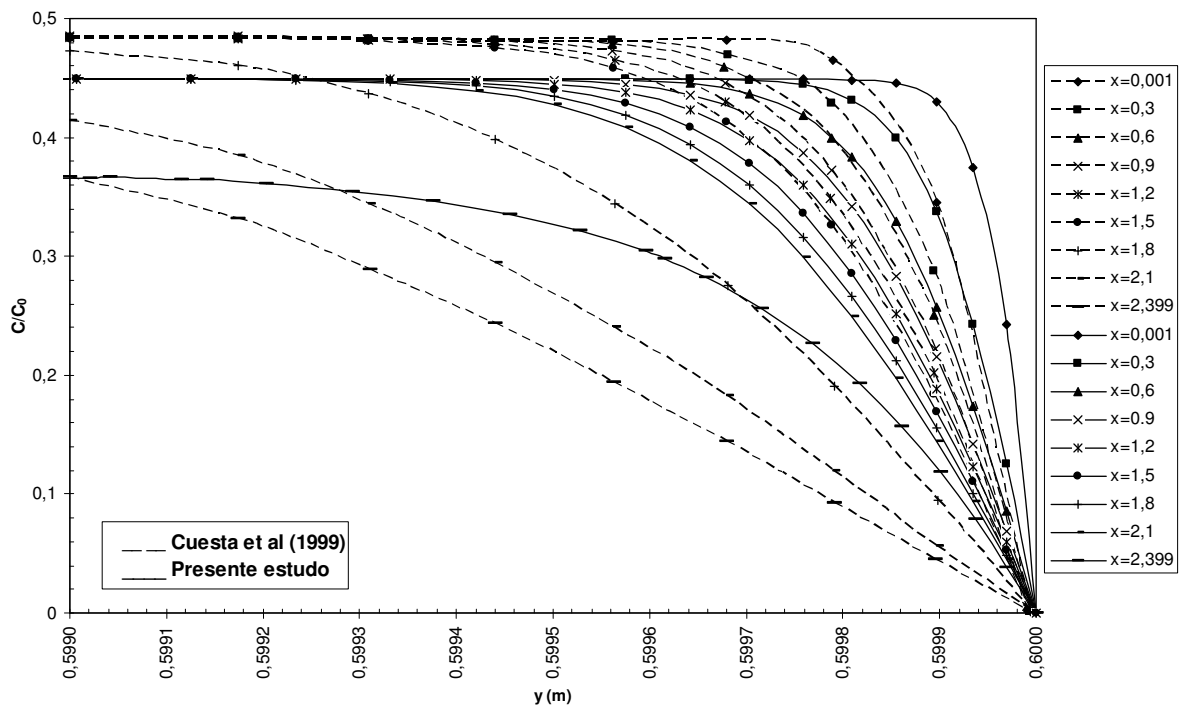


Figura 16 - Perfil vertical de concentração adimensional próximo a superfície livre para o pentaclorofenol.

Como mencionado anteriormente (Seção 2.4.1.1) pela teoria dos dois filmes o valor de d_l é encontrado onde o gradiente vertical de concentração se aproxima de zero. Esse comprimento pode ser observado também na Figura 16, onde o valor de d_l no atual estudo é menor que aquele encontrado por Cuesta et al. (1999). É importante lembrar que essa camada d_l recebeu maior refinamento na simulação atual se comparada a malha utilizada no estudo de Cuesta et al. (1999) sendo assim enquanto para o estudo de Cuesta et al. (1999) havia no mínimo 5

pontos dentro da camada d_l para o atual estudo há no mínimo 7 pontos. Observou-se também nesse gráfico que o atual estudo mostrou menor variação no valor de d_l para pontos localizados no início e no final da lagoa. Apenas o último ponto ($x=2,399\text{m}$) mostrou um d_l com comportamento bastante diferente dos demais. Já no estudo de Cuesta et al. (1999) para o antepenúltimo ponto ($x=1,8\text{m}$) d_l já mostrava-se bastante diferente dos demais pontos.

A Figura 17 relaciona os valores k_l próximos a superfície livre para o estudo de Cuesta et al. (1999) e o estudo atual. Um aspecto importante observado na Figura 17 é que os menores valores de k_l são encontrados para os pontos mais distantes da borda do tanque (entrada do vento) sobre a superfície do tanque o que pode ser explicado pela Figura 16 onde observa-se que d_l é menor para pontos localizados no início do tanque, ou entrada do vento, que para pontos localizados no final do tanque. É importante observar que como o valor de d_l no atual estudo é menor que aquele encontrado por Cuesta et al. (1999) o valor de k_l para o estudo atual é maior que no estudo de Cuesta et al. (1999). Esse resultado pode ser visto na Figura 17 e na Tabela 5.

A diferença entre os valores de k_l também podem ser explicados pelo fato de o instante de tempo adimensional para as duas simulações não ser a mesmo. No artigo de Cuesta et al. (1999) os autores dizem que os resultados foram gerados quando a concentração no tanque atingiu metade da concentração inicial e especifica que isso ocorreu no $t^*=3600$ para o $R_e = 1620$. Dessa forma o atual estudo utilizou a hipótese de que os resultados seriam gerados quando a concentração no tanque para $R_e = 1620$ chegasse à metade da concentração inicial. Assim o tempo adimensional do estudo atual ficou em torno $t^*=2.246,3$ menor que o de Cuesta et al. (1999).

Uma segunda observação que também ajuda a explicar porque k_l é maior no início do tanque que no final do tanque na Figura 17 é que, passado um tempo de simulação o escoamento dentro do tanque vai estabelecendo uma característica de direção. Dessa forma, quando considera-se as recirculações presentes dentro do tanque verifica-se que na parte inicial (próximo a parede esquerda) tem-se um fluxo ascendente o que ajuda a aumentar a concentração de gás nessa região e sua transferência para o meio gasoso. Por outro lado, próximo à parede esquerda do tanque tem-se um fluido não ascendente o que pode prejudicar a transferência de massa na região, pois trabalha em sentido contrário à volatilização.

A Figura 18 relaciona os valores k_l próximos a superfície livre para o estudo de Cuesta et al. (1999) e o estudo atual para o mesmo tempo adimensional de $t^* = 3600$. Pela Figura 18 pode-se notar que as curvas que representam os valores de k_l do atual estudo e do estudo de Cuesta et al. (1999) mostraram-se muito mais próximas para o mesmo tempo adimensional. Esse resultado pode ser visto na Tabela 5.

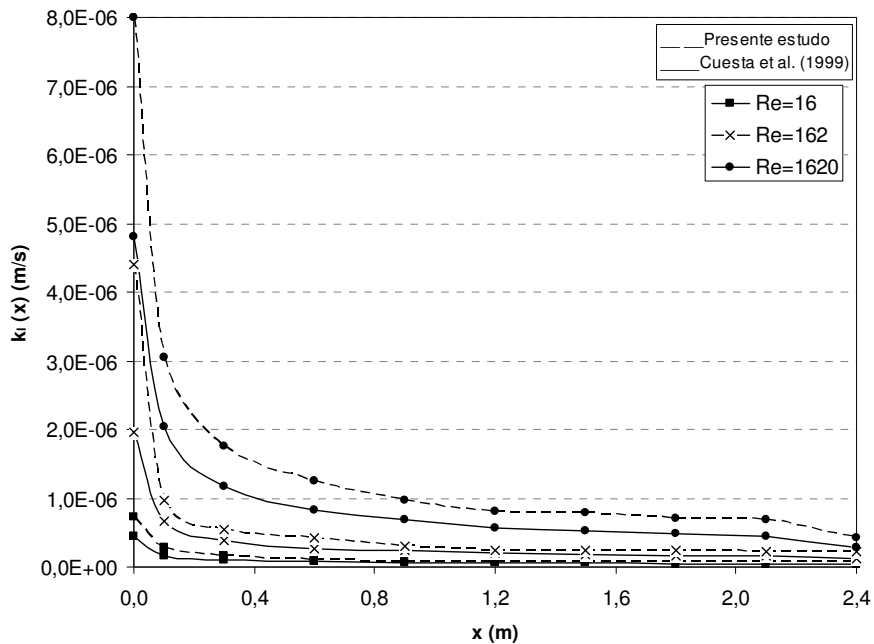


Figura 17 – Perfil horizontal de k_l na superfície livre com $S_c = 2020$ e $AR = 4$ para o estudo de Cuesta et. al. (1999) no $t^* = 3600$ e para o presente estudo no $t^* = 2.246,3$

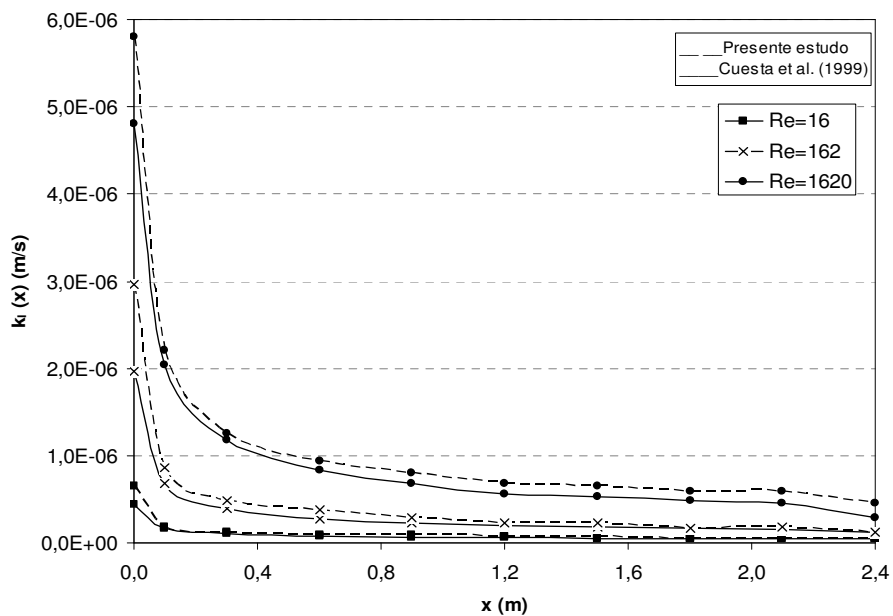


Figura 18 - Perfil horizontal de k_l na superfície livre com $S_c = 2020$ e $AR = 4$ para o estudo de Cuesta et. al. (1999) e para o presente estudo com $t^* = 3600$

Tabela 5 – Valores médios de k_l obtidos no presente estudo e por Cuesta et al. (1999)

	$\bar{k}_l \times 10^{-7}$ Cuesta et al. (1999)	$\bar{k}_l \times 10^{-7}$ Presente estudo (para condição $t^*=3600$)	$\bar{k}_l \times 10^{-7}$ Presente estudo (para condição de $C=C_0/2$)
$R_e=16$	1,16	1,17	1,72
$R_e=162$	4,27	4,35	6,51
$R_e=1620$	12,55	12,75	18,65

Os valores de k_l na Tabela 5 foram obtidos pela integração da função que representa a curva das Figuras 17 e 18 utilizando a regra dos trapézios. O valor de k_l obtido mostrou-se aproximadamente 36 % maior em comparação com o estudo de Cuesta et al. (1999) para os três números de Reynolds estudados (16, 162, 1620) quando a concentração inicial no tanque é igual a metade da concentração final. Quando verifica-se o valor de k_l para um mesmo tempo adimensional não ocorreu variação significativa para os dois estudos analisados.

4.2 VOLATILIZAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE UMA SUPERFÍCIE LIVRE QUIESCENTE COMO ESTUDO PROPOSTO POR SANTOS ET AL. (2008)

Nesta seção, serão apresentados os resultados da simulação numérica da volatilização de sulfeto de hidrogênio a partir de uma geometria que representa uma lagoa de estabilização presente em ETE. Inicialmente, na Seção 4.2.1 será descrito o experimento em túnel de vento realizado por Santos et al. (2008). Na Seção 4.2.2 será mostrada a simulação realizada nesse estudo e finalmente na Seção 4.2.3 será apresentada a comparação entre o presente estudo e os dados experimentais obtidos por Santos et al. (2008).

4.2.1 Descrição dos experimentos realizados por Santos et al. (2008)

O estudo realizado por Santos et al. (2008) utilizou um túnel de vento (Figura 19), para correlacionar o coeficiente de transferência de massa global na fase líquida com condições de escoamento sobre a superfície líquida (velocidade de fricção). O estudo fez uma discussão sobre as equações empíricas para o cálculo de K_L frequentemente usadas em modelos de emissão de gases por estação de tratamento de esgoto contendo unidade com superfícies livres quiescentes como: WATER9 (USEPA, 2001), TOXCHEM+ (ENVIROMEGA, 2003) e Gostelow et al. (2001), para determinar a taxa volatilização de H_2S nas unidades de tratamento de esgoto mencionadas.

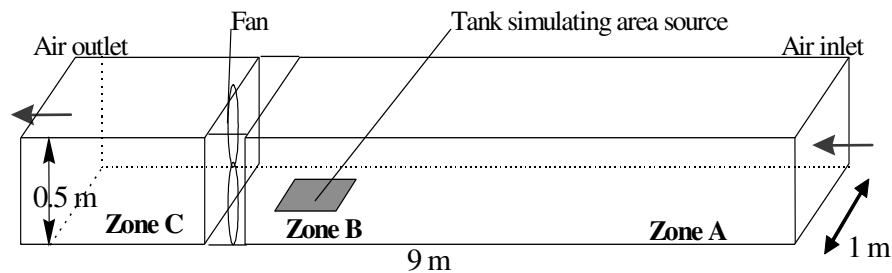


Figura 19 - Representação de um túnel de vento
Fonte: Santos et al. (2008)

Foram realizados quatorze experimentos e as seguintes variáveis foram monitoradas: velocidade de fricção, temperatura da fase líquida e da fase gasosa e umidade. Três dentre os quatorze experimentos realizados foram selecionados para o presente estudo. O objetivo foi atender todas as gamas de velocidade de fricção analisadas experimentalmente e isso foi possível com a simulação de três experimentos. As condições experimentais e os parâmetros adimensionais são apresentados na Tabela 6.

As concentrações foram medidas em três pontos superficiais do tanque (*Tank simulating area source*) na Figura 19 que possui dimensões iguais a $125 \times 20 \times 60$ cm (comprimento sendo no eixo x , largura no eixo y e altura no eixo z , respectivamente) e está preenchido com 5 cm de altura de solução de sulfeto de hidrogênio e água e esses três pontos estão distribuídos nas coordenadas $(x_1, y_1, z_1) = (30, 30, 0)$, $(x_2, y_2, z_2) = (60, 30, 0)$, $(x_3, y_3, z_3) = (90, 30, 0)$. Nesses pontos, admite-se uma concentração inicial que diminui com o tempo devido a volatilização da substância. As medições nesses pontos foram realizadas em intervalos de tempo de aproximadamente 20 minutos. Os resultados mostraram que os valores de concentração nos três pontos quando comparados entre si são iguais, ou seja, para pontos dispostos em locais diferentes ao longo da direção principal do escoamento a concentração é idêntica para o mesmo intervalo de tempo.

Alguns parâmetros adimensionais foram calculados nessa fase de estudo como: $AR = (L/H) = 24$; o número de Reynolds igual a 702,02; 970,38 e 1.220,11 que correspondem a velocidade de fricção igual a 0,11; 0,16 e 0,21 m/s respectivamente; e o número de Schmidt igual a 17.638,75, 17.654,89 e 17.896,96 para cada valor de coeficiente de difusão medido. Esses valores também estão apresentados na Tabela 6. É interessante notar que o número de Reynolds (Re) do estudo atual está dentro do intervalo simulado no estudo de Cuesta et al. (1999) sendo assim fica ainda mais evidente que as condições de escoamento em regime laminar assumidas no estudo de Cuesta et al. (1999) podem também ser assumidas no estudo atual. Entretanto, a razão de aspecto AR nos experimentos de Santos et al. (2008) é seis vezes maior que a variável AR na simulação de Cuesta et al. (1999).

Do experimento de túnel de vento realizado no estudo de Santos et al. (2008) foi simulado apenas a fase líquida, isto é, o tanque contendo a mistura de água e sulfeto. A velocidade do escoamento do líquido na superfície do tanque (U_s) foi calculada conforme descrito na Seção 2.1.2. Esse valor de U_s serviu como condição de contorno para a interface. Os valores de U_{10}

que serviram de entrada para o cálculo de U_s segundo a Equação (3.4) podem ser vistos na Tabela 6 para os respectivos valores de U^* .

Tabela 6 - Condições experimentais e parâmetros adimensionais

Experimento	U^* (m/s)	U_{10} (m/s)	U_s (m/s)	\bar{T}_{air} (°C)	\bar{T}_L (°C)	$\bar{D} \times 10^{-9}$ (m ² /s)	C_0 (kg/m ³)	AR	R_e	S_c
1	0,11	3,777	0,113	26,2	17,2	2,186	11,63	24	702,07	17.638,75
2	0,16	5,221	0,156	25,5	17,5	2,188	9,97	24	970,38	17.654,89
3	0,21	6,564	0,196	28,2	21,5	2,218	11,08	24	1.220,11	17.896,96

O valor de K_L encontrado experimentalmente foi comparado com os valores encontrados pelos modelos de emissão citados anteriormente na Seção 2.3.4. Os autores concluíram que o modelo de emissão WATER8, fornece valores de K_L mais próximos aos valores obtidos experimentalmente para a faixa de velocidade de fricção investigada. O modelo Gostelow et al. (2001) e o modelo TOXCHEM+ indicam uma variação quase 10 vezes maior que o obtido pelos experimentos. Além disso, os modelos Gostelow et al. (2001) e o modelo TOXCHEM+ indicaram influência bastante significativa de U^* sobre os valores de K_L , enquanto os experimentos e o modelo WATER8 indicaram fraca dependência entre essas variáveis.

4.2.2 Simulação numérica dos experimentos realizados por Santos et al. (2008)

Os resultados obtidos neste estudo foram comparados com os resultados obtidos experimentalmente em túnel de vento por Santos et al. (2008), descritos na seção 4.2.1.

Nessa fase também foi efetuado um estudo de malha. Foram consideradas três malhas: 21270, 22334 e 310004 volumes de controle. O refinamento foi feito conforme explicado no Apêndice A. A malha usada nesse estudo é de 22334 volumes de controle.

As Figuras 20a, 20b e 20c mostram as linhas de corrente para os três Reynolds ou as três velocidades de fricção 0,11; 0,16 e 0,21 m/s respectivamente. Nessa figura, pode-se notar a presença das recirculações também citadas no estudo de Cuesta et al. (1999). A parede lateral direita influencia no comportamento do escoamento dentro do tanque. Diferentemente, a parte central do tanque não apresenta recirculações intensas, pois se encontra mais afastada das

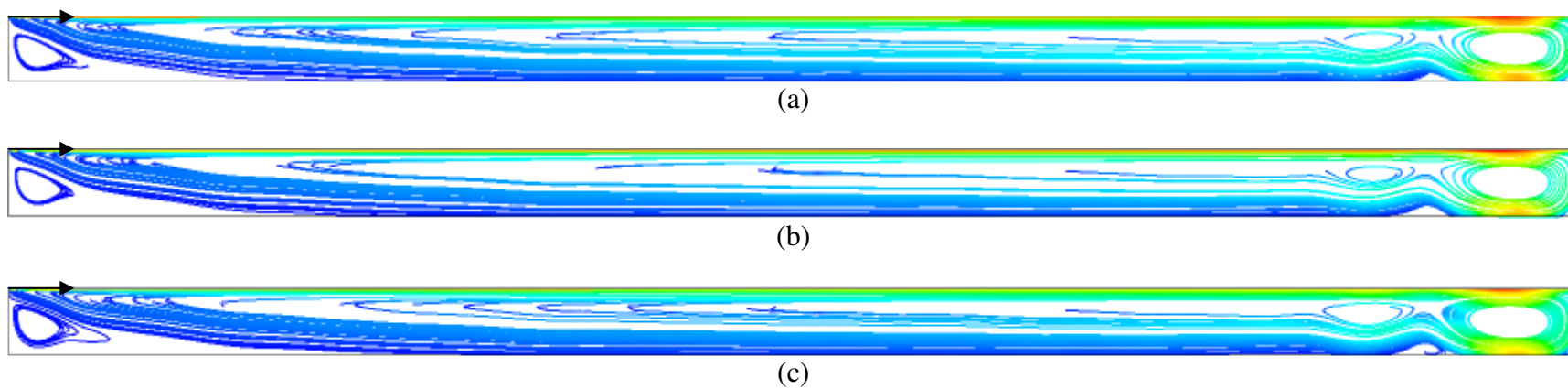


Figura 20 - Linhas de corrente para $AR=24$ e (a) $R_e=702,07$ e $S_c=17.638,75$, (b) $R_e=970,38$ e $S_c=17.654,89$ e (c) $R_e=1.220,11$ e $S_c=17.896,96$

paredes. Outro aspecto importante de ser destacado é o aumento das recirculações com o aumento de U^* ou R_e . Essa mesma observação foi feita em outros estudos (CUESTA et al. (1999), LIMPT et al. (2005)).

Nesse estudo serão apresentadas duas simulações para a volatilização de sulfeto de hidrogênio. A primeira considera uma condição de contorno para a concentração na superfície igual a uma equação (CCE). Nos experimentos foram medidos valores de concentração em função do tempo decorrido de experimento. Dessa forma, tem-se uma função de decaimento de concentração nos três pontos monitorados e citados anteriormente. Essa mesma função serviu como condição de contorno para a concentração na interface. A segunda simulação utilizou uma condição de contorno na superfície para a concentração como sendo igual a zero (CC0) como proposto por Cuesta et al. (1999).

Para ambos os casos CCE e CC0 foi utilizada a seguinte equação para obter o valor de k_l :

$$k_l = \frac{D}{d_l} \quad (4.1)$$

Com D sendo o coeficiente de transferência de massa do sulfeto de hidrogênio na água e d_l a espessura da camada limite.

A Equação (4.2) sugerida por Arogo et al. (1999) foi utilizada por Santos et al. (2008) para calcular o valor de K_L experimentalmente.

$$K_L.t = -\frac{\forall}{A} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (4.2)$$

onde \forall representa o volume do tanque, A representa a área da superfície líquida do tanque.

É importante dizer que nessa fase do estudo foram calculados dois parâmetros, o valor de K_L que é o coeficiente global de transferência de massa da fase líquida e o k_l que é o coeficiente de transferência de massa local da fase líquida. A Equação (4.2) para o cálculo de K_L resulta imediatamente da Equação (2.10) de fluxo de massa da fase líquida (J_{Al}) descrita na Seção 2.3.1.1 enquanto o valor de k_l na Equação (4.1) resultou da Equação (2.5) de fluxo de massa da fase líquida (J_{Al}) da Seção 2.3.1.1.

Para associar os valores de k_l e K_L considera-se que a remoção de um gás dissolvido em um líquido, por arraste, devido a passagem de ar na superfície quiescente livre é avaliada pelo valor da constante de Henry (K_H), o que também foi afirmado por outros autores (MATTERMULLER (1981) e MELCER (1992), VOLSKAY (1988) e ROBERTS (1987) *apud* PEREIRA e ANDRADE (1997)). Esses autores dizem que compostos com $K_H > 0,1$ são bastante voláteis e facilmente arrastados. Como mencionado na Seção 2.4.1.1 os valores de K_H para o sulfeto de hidrogênio foi encontrado como 0,1 no estudo de SANDER (1999). Dessa forma o estudo atual usará a hipótese de que a taxa de transferência de massa de compostos orgânicos voláteis com valores da constante da lei de Henry superior ou igual 0,1 é controlada pela resistência do filme líquido, sendo assim a Equação (2.10) ($1/K_L = 1/k_l + 1/k_g K_H$) pode ser simplificada para $K_L = k_l$ (ZAMBON et al. 2003).

Se $1/k_g K_H$ é desprezível quando comparado a $1/k_l$, diz-se que a resistência líquida é a controladora e K_L é aproximadamente igual a k_l . Nota-se que não basta que $1/k_g K_H$ seja pequeno, mas sim que a relação entre eles deve ser pequena quando comparado a $1/k_l$. Isso pode ser visto na Figura 21.

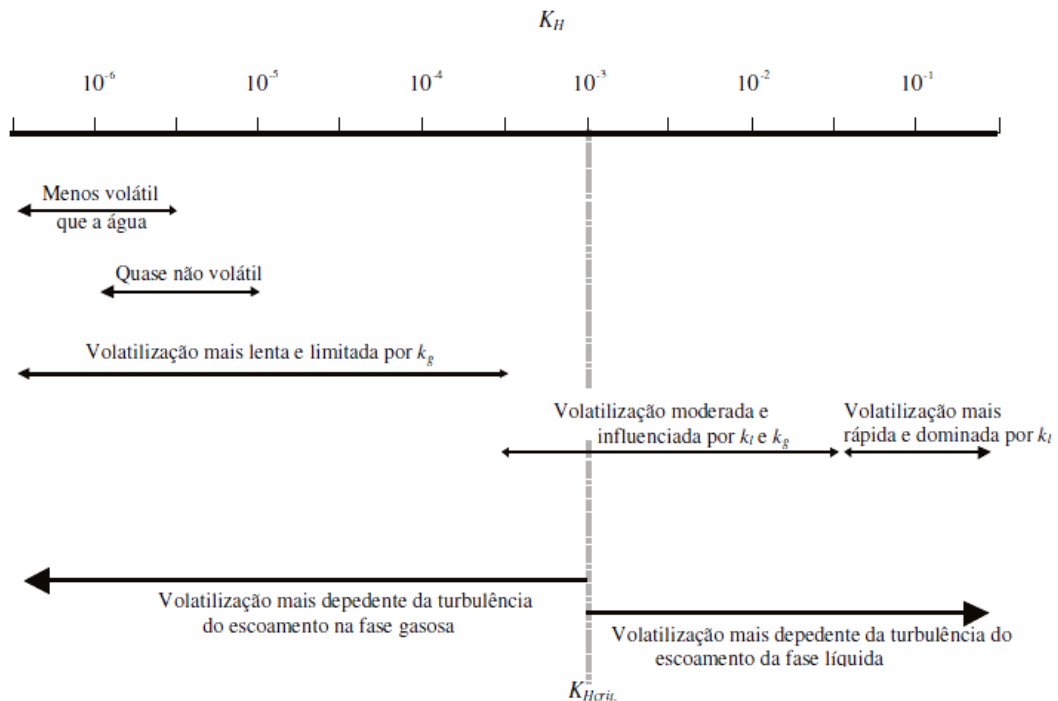


Figura 21 - Relação entre os números de Henry
 Fonte: Adaptado de HUDSON e AYOKO, 2008

4.2.2.1 Condição de contorno que utiliza uma equação de decaimento da concentração na superfície (CCE)

A condição de contorno CCE utilizará na superfície uma condição de contorno onde a concentração decai com o tempo exponencialmente. A Tabela 7 mostra os valores médios de concentração obtidos experimentalmente e que foram usados nessa simulação. Cada simulação possui um intervalo de tempo total onde em várias parciais são medidos os valores de concentração correspondente a média nos três pontos citados $((x_1, y_1, z_1)=(30,30,0), (x_2, y_2, z_2)=(60,30,0), (x_3, y_3, z_3)=(90,30,0))$. Vale ressaltar que não foi observada grande variação de concentração nos três pontos dispostos no tanque para um determinado tempo monitorado em um valor de U^* .

Tabela 7 - Concentração média medida experimentalmente

$U^*=0,11\text{m/s}$		$U^*=0,16\text{m/s}$		$U^*=0,21\text{m/s}$	
Tempo (s)	Concentração média (kg/m^3)	Tempo (s)	Concentração média (kg/m^3)	Tempo (s)	Concentração média (kg/m^3)
0	9,970	0	11,633	0	11,083
1200	8,983	1440	11,622	1200	9,578
2400	7,865	2640	11,059	2400	10,194
3600	8,126	3840	10,785	3720	8,553
4800	7,807	5040	10,255	4920	7,580
6060	7,293	6540	8,589	6300	7,236
7200	6,957	7740	8,457	7500	6,788
8400	6,547	9060	8,306	8700	6,355
9600	6,954	10260	7,852	9900	5,804
10800	5,889	11460	7,573	11220	5,497
12000	5,576	12660	7,269	12420	5,111
13500	5,460	13860	6,701	13740	4,875
14700	5,086	15060	5,786	14940	4,620
15900	4,645	16320	6,136	16320	4,426
17100	4,515	-	-	18120	4,131
-	-	-	-	19920	4,042
-	-	-	-	21720	3,796
-	-	-	-	23640	3,604
-	-	-	-	25440	3,452

A Tabela 8 mostra os valores de K_L experimentais obtidos a partir da Equação (4.2), o número de Reynolds corresponde a cada experimento e o erro associado.

Tabela 8 - Valores de K_L experimentais

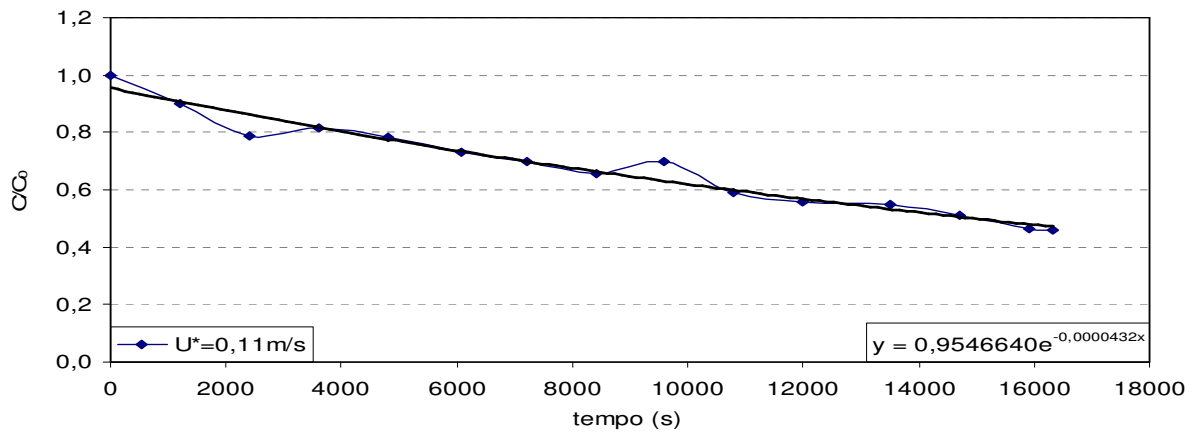
	U^*	R^2	$K_L \times 10^{-6}$ (m/s)	R_e
1	0,11	0,956	2,16	702,07
2	0,16	0,970	2,20	970,38
3	0,21	0,928	2,80	1.220,11

Manipulando a Equação (4.2) e considerando que $C(t) = C_0 \exp(-\beta t)$, ou seja, a variação da concentração com o tempo, obtém-se a Equação (4.3):

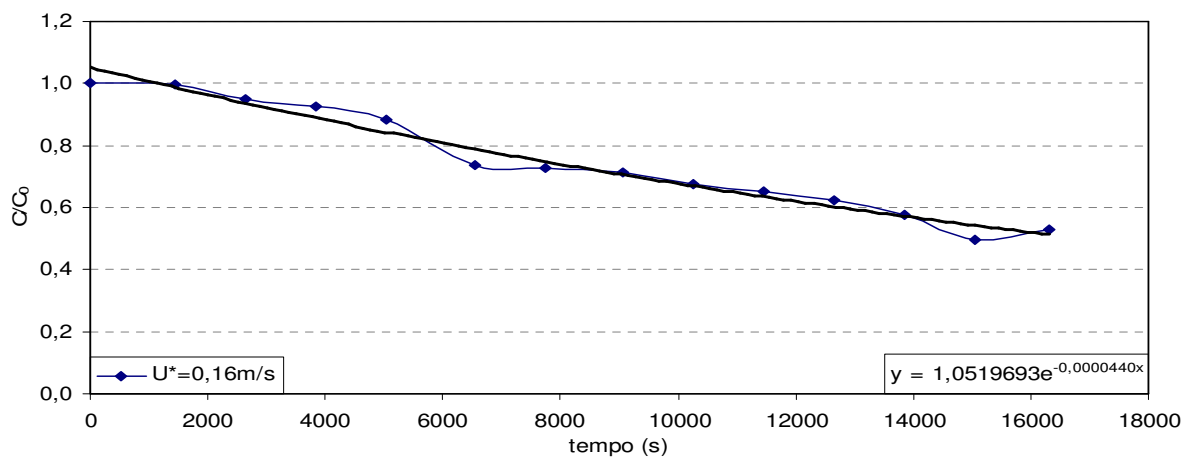
$$K_L = -\frac{\nabla}{A} \times \beta \quad (4.3)$$

As Figuras 22a, 22b e 22c apresentam o decaimento da concentração com o tempo medidas experimentalmente para as velocidades de fricção monitoradas (0,11; 0,16 e 0,21 m/s). O eixo horizontal representa a variação de tempo e o eixo vertical a variação de concentração em um tempo determinado. As curvas exponenciais mostradas ($C_0 \exp(-\beta t)$ com C_0 sendo a concentração inicial e t o tempo) foram aproximadas pelos dados experimentais pelo método dos quadrados mínimos onde foram encontrados dois coeficientes (C_0 e β) e serviram de condição de contorno para a simulação de acordo com a velocidade de fricção utilizada (número de Reynolds).

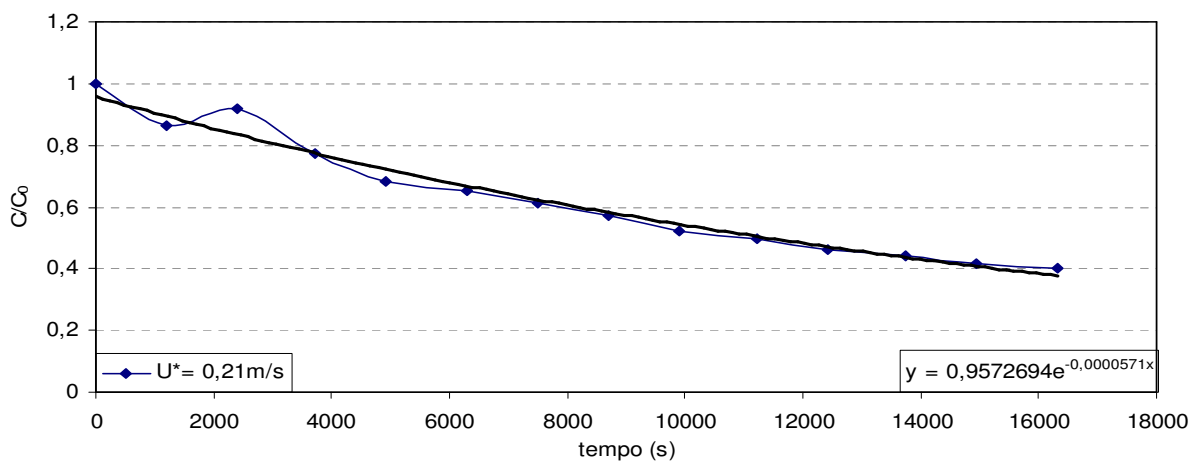
As Figuras 23a, 23b e 23c apresentam os perfis verticais de concentração adimensional na camada limite ou de filme no instante $t^* = 50.918,4$ para cada experimento (para $R_e = 702,07$ ou $U^* = 0,11$ m/s; para $R_e = 970,38$ ou $U^* = 0,16$ m/s; para $R_e = 1220,11$ ou $U^* = 0,21$ m/s). A partir das Figuras 23a, 23b e 23c pode-se calcular o valor da espessura da camada limite (d_l). O valor de d_l é fundamental para que se possa calcular K_L pela Equação (4.1). É importante notar que conforme o número de Reynolds vai aumentando o valor de d_l vai diminuindo e por consequência o valor de K_L vai aumentando como pode ser visto na Tabela 9. Esse fenômeno também foi observado no estudo de Cuesta et al. (1999).



(a)



(b)



(c)

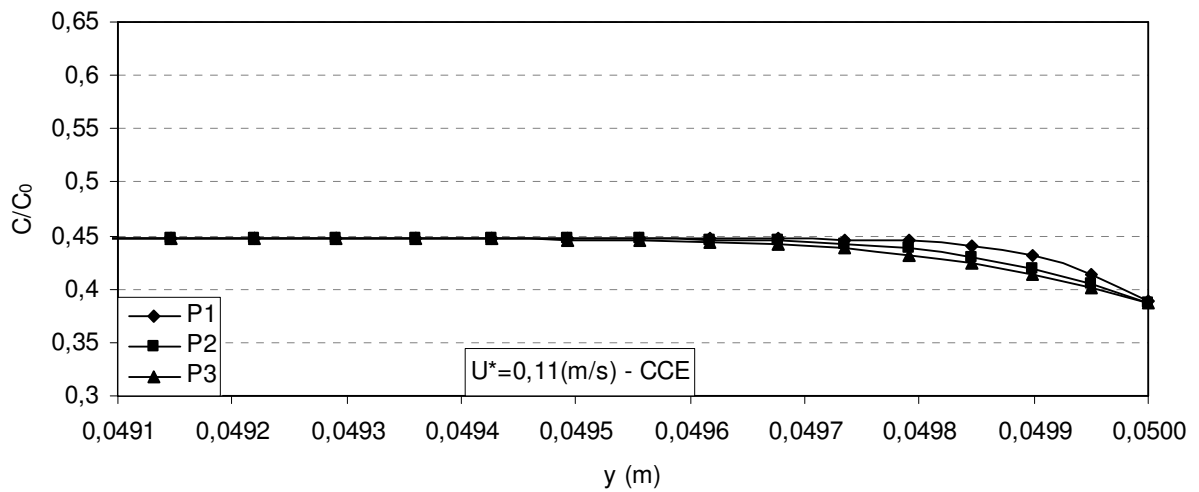
Figura 22 - Decaimento de concentração com o tempo para (a) $U^* = 0,11 \text{ m/s}$, (b) $U^* = 0,16 \text{ m/s}$ e (c) $U^* = 0,21 \text{ m/s}$

A Figura 23 gerada para o sulfeto de hidrogênio pode ser comparada com a Figura 16 gerada para o gás pentaclorofenol. Observando o gráfico para o sulfeto de hidrogênio percebe-se que os pontos monitorados apresentam valores de concentração muito parecidos mesmo estando distribuídos em locais bastante distintos do tanque, no começo, meio e fim. Análise diferente é feita para o gráfico do pentaclorofenol que para pontos distribuídos diferentemente no tanque apresentam concentrações muito distintas.

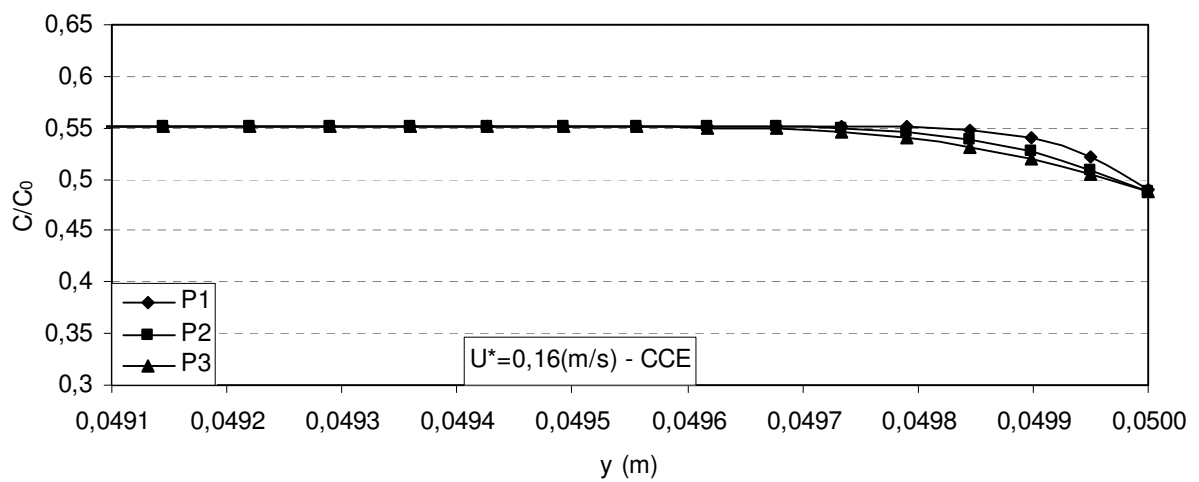
Fazendo uma análise sobre os compostos verificou-se que o número de Henry do sulfeto de hidrogênio (em torno de 10^{-1}) é menor que o número de Henry do pentaclorofenol (em torno de 10^4), assim, conclui-se que o sulfeto de hidrogênio é menos volátil que o pentaclorofenol. Dessa forma, no tanque, pela ação do vento, haverá uma perda maior de pentaclorofenol do que de sulfeto de hidrogênio para um tempo imediatamente superior ao tempo zero, pois o pentaclorofenol tem uma tendência maior de “escapar” da fase líquida que o sulfeto de hidrogênio.

Como a concentração de pentaclorofenol próximo a superfície diminui rapidamente para intervalos de tempos sucessivos, o pentaclorofenol terá que migrar do interior do tanque para a superfície para que possa novamente ocorrer a transferência de massa. Porém, no final do tanque existe uma corrente que provoca um fluxo não ascendente (isso é verificado observando a recirculação presente na Figura 12 e Figura 20) assim o pentaclorofenol possui mais dificuldade em migrar para a superfície.

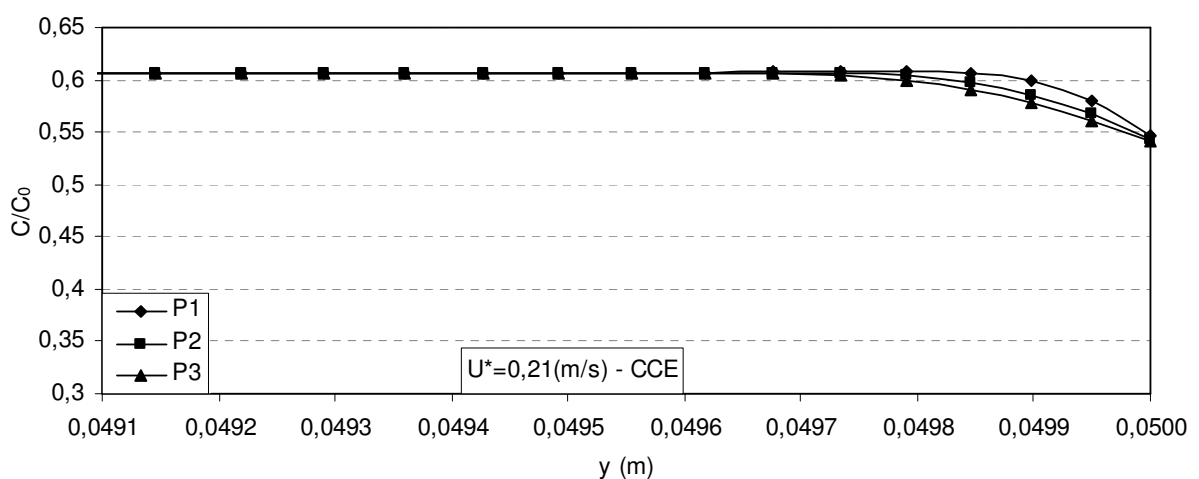
Fenômeno parecido acontece também com o sulfeto de hidrogênio, mas como o sulfeto de hidrogênio é menos volátil ele permanecerá mais tempo na superfície e assim não haverá uma grande alteração de concentração para os pontos dispostos no tanque, pois mesmo o sulfeto de hidrogênio tendo que migrar do interior do tanque para a superfície, na mesma não ocorreu uma variação brusca de concentração o que causa uma concentração aparentemente mais homogênea para toda a superfície.



(a)



(b)



(c)

Figura 23 - Perfis de concentração adimensional próximo a superfície livre para o sulfeto de hidrogênio para simulações usando condições de contorno CCE para (a) $U^* = 0,11$ m/s, (b) $U^* = 0,16$ m/s, (c) $U^* = 0,21$ m/s

Os valores de K_L experimental e por simulação numérica utilizando a Equação (4.1) podem ser vistos na Tabela 9.

Tabela 9 – Comparação entre os valores de K_L simulados e experimentais utilizando a Equação (4.1) – CCE

	Experimental			Simulado	
	U^*	t^*	R^2	$K_L \times 10^{-6}$ (m/s)	$K_L \times 10^{-6}$ (m/s)
1	0,11	50.918,4	0,956	2,16	3,08
2	0,16	50.918,4	0,970	2,20	3,24
3	0,21	50.918,4	0,928	2,80	4,10

Os resultados por simulação numérica pela Equação (4.1) indicam que K_L aumenta 1,3 quando a velocidade de fricção for aumentada de 0,11 a 0,21m/s. Pela Equação (4.1) os valores de K_L simulados mostraram-se aproximadamente 1,45 vezes maiores para os U^* calculados pela Equação (4.2).

A Equação (4.2) considera a área e o volume do tanque (A e ∇) para o cálculo de K_L enquanto a Equação (4.1) considera o comprimento de filme d_l e o coeficiente de difusão D . Segundo Arogo (1999) pela Equação (4.2) K_L é proporcional a D^n onde n está entre 0,15 e 1.

O valor de d_l pode variar bastante calculado por esse método, pois depende muito da quantidade de pontos que foram colocados nessa altura vertical monitorada. Menos pontos dentro da camada limite podem indicar um d_l maior e mais pontos um d_l menor. Por isso, torna-se importante a análise do teste de malha para verificar como essa distribuição de pontos influencia no resultado final esperado que é o valor de K_L conforme discutido no Apêndice A.

As Figuras 24a, 24b e 24c mostram as linhas de isoconcentração para U^* igual a 0,11; 0,16 e 0,21 m/s respectivamente e uma condição de contorno na superfície como sendo uma equação que relaciona o decaimento temporal da concentração (CCE). Essas figuras representam o campo de concentração em um mesmo tempo adimensional $t^*=50.918,4$. Pode-se notar, que nas três ocorre a concentração maior de gás sulfeto de hidrogênio na parte mais afastada da parede lateral direita que é o local onde as recirculações aparecem de forma mais amena quando comparado as demais regiões. Isso foi observado também por alguns outros autores (CUESTA et al. (1998), LIMPT et al. (2005), YU et al. (2005)).



Figura 24 - Linhas de isoconcentração adimensional obtidas para $AR=24$ com condição de contorno CCE e (a) $R_e=702,07$ e $S_c=17.638,75$, (b) $R_e=970,38$ e $S_c=17.654,89$ e (c) $R_e=1.220,11$ e $S_c=17.896,96$

4.2.2.2 Condição de contorno que utiliza uma concentração na superfície igual a zero (CC0)

Com a condição de contorno na interface sendo considerada sempre zero não é possível aplicar a Equação (4.2) para o cálculo de K_L , pois essa equação necessita do valor de $\ln(C/C_0)$ e o C_0 é sempre zero. Dessa forma, calcula-se o valor de K_L de acordo com a Equação (4.1).

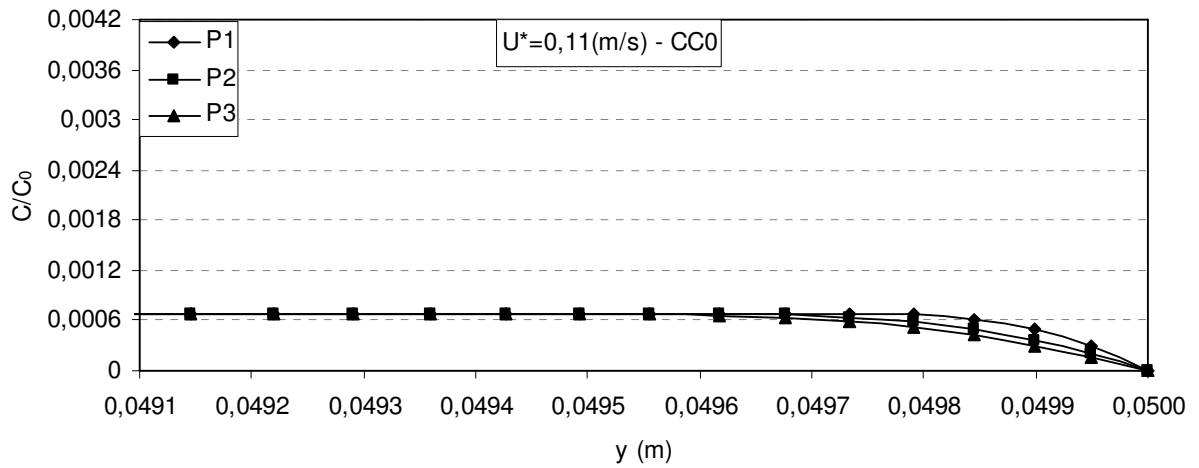
As Figuras 25a, 25b e 25c apresentam os perfis verticais de concentração adimensional na camada limite (ou de filme) no instante de tempo adimensional igual a $t^*=50.918,4$ para cada velocidade $U^*=0,11\text{m/s}$, $U^*=0,16\text{m/s}$ e $U^*=0,21\text{m/s}$ respectivamente. A partir da Figura 24a, 24b e 24c pode-se calcular o valor da espessura da camada limite (d_l) de forma idêntica a Figura 22. O valor de K_L é obtido considerando a condição de contorno CC0 para as três velocidades de fricção investigadas.

Como mencionado anteriormente os resultados por simulação numérica pela Equação (4.1) indicam que K_L aumenta 1,3 quando a velocidade de fricção for aumentada de 0,11 a 0,21m/s. Os valores de K_L experimental e por simulação numérica utilizando a Equação (4.1) podem ser vistos na Tabela 10. Pela Equação (4.1) os valores de K_L simulados pela condição CC0 mostraram-se aproximadamente 1,91 maiores quando comparados com dados experimentais.

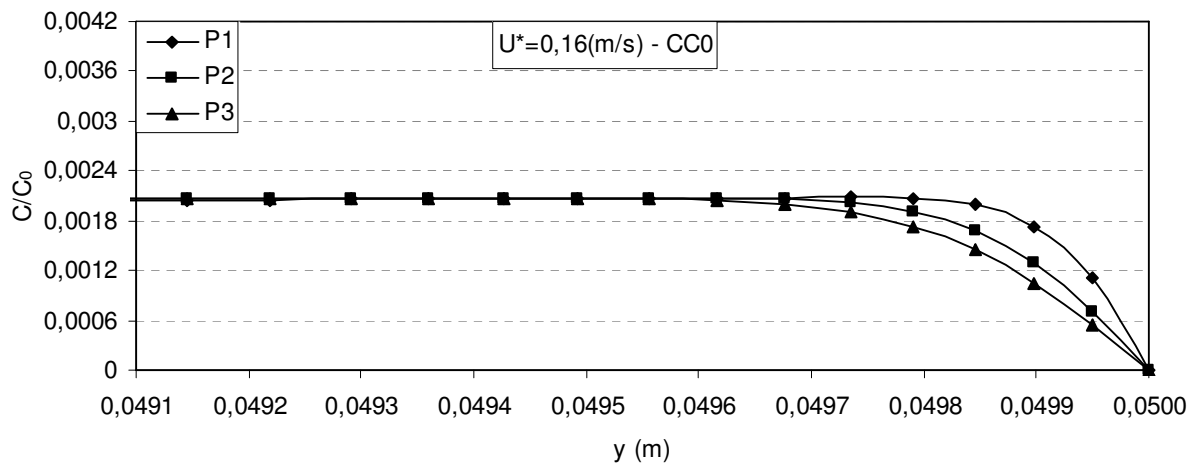
Tabela 10 - Comparação entre os valores de K_L simulados e experimentais utilizando a Equação (4.1) - CC0

	Experimental			Simulado	
	U^*	t^*	R^2	$K_L \times 10^{-6}$ (m/s)	$K_L \times 10^{-6}$ (m/s)
1	0,11	50.918,4	0,956	2,16	4,04
2	0,16	50.918,4	0,970	2,20	4,30
3	0,21	50.918,4	0,928	2,80	5,36

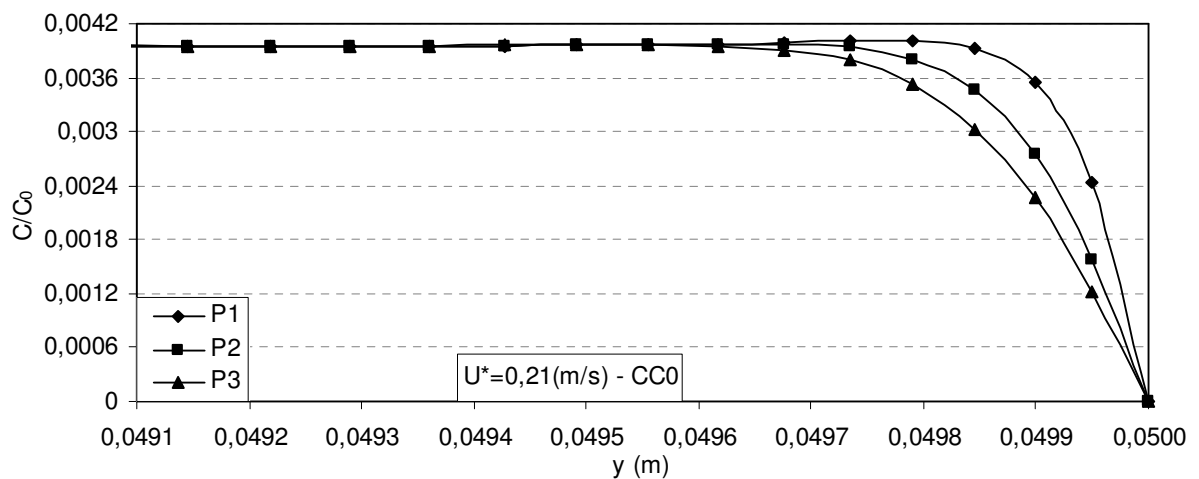
As Figuras 26a, 26b e 26c mostram as linhas de isoconcentração para U^* igual a 0,11; 0,16 e 0,21 m/s respectivamente e uma condição de contorno na superfície sendo constantemente igual a zero (CC0). Essas figuras representam o campo de concentração em $t^*=50.918,4$ para $Re=702,07$, $Re=970,38$ e $Re=1.220,11$ respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 25 - Perfis de concentração adimensional próximo a superfície livre para o sulfeto de hidrogênio para simulações usando condições de contorno CC0 para $U^* = 0,11$ m/s, $U^* = 0,16$ m/s, $U^* = 0,21$ m/s.

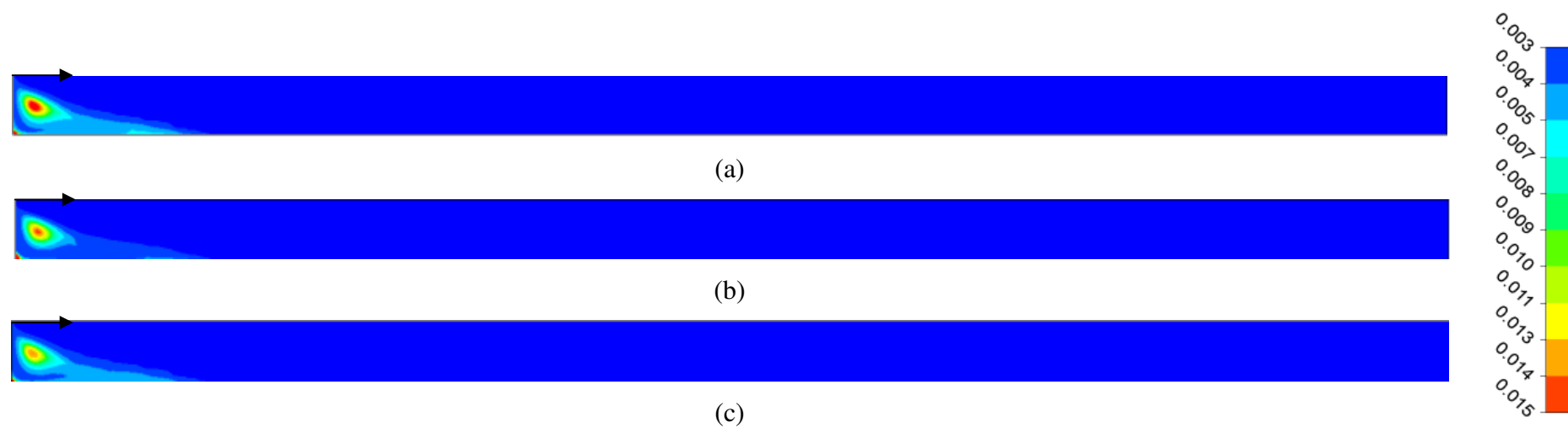


Figura 26 - Linhas de isoconcentração adimensional obtidas para $AR=24$ com condição de contorno $CC0$ e (a) $R_e=702,07$ e $S_c=17.638,75$, (b) $R_e=970,38$ e $S_c=17.654,89$ e (c) $R_e=1.220,11$ e $S_c=17.896,96$

As linhas isoconcentrações para as duas condições de contorno utilizadas, CCE e CC0, apresentam um comportamento parecido, sendo o local com maior concentração localizado próximo a parede esquerda do tanque. Porém, os gráficos mostram que para a condição CC0 há uma concentração menor de H_2S no tanque do que para a condição CCE no tempo de referência, ou seja, para a condição de contorno CC0 o tanque emite mais H_2S que para condição CCE para um mesmo intervalo de tempo.

4.2.2.3 Comparação entre os coeficientes globais de transferência de massa

A Figura 27 mostra os cinco valores de K_L encontrados, ou seja, experimental calculado pela Equação (4.2), simulado pela Equação (4.1) para uma condição de contorno igual a uma equação que relaciona o decaimento temporal de concentração na superfície (CCE) e simulados pela Equação (4.1) para uma condição de contorno com concentração igual a zero na superfície (CC0) para as três velocidades de fricção analisadas (0,11; 0,16 e 0,21 m/s) ou números de Reynolds investigados (702,07, 970,38 e 1.220,11).

Observando-se a Figura 27 pode-se obter as seguintes conclusões: a condição de contorno com concentração na superfície igual a zero, considera sempre uma superfície que está sendo limpa ou renovada cada vez que o vento passa sobre ela, isso acaba retornando a valores de gradiente de concentração sempre maiores, o que leva a uma maior transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa, quando comparado a condição de contorno que utiliza uma equação de decaimento temporal de concentração na superfície. Assim, o valor de K_L que mais se afasta do valor encontrado experimentalmente é o CC0 utilizando a Equação (4.1).

Os valores de K_L para a condição de contorno CCE foram os que se mostraram mais próximos dos valores encontrados experimentalmente. O cálculo pela Equação (4.1) retornou a valores um pouco maiores de K_L quando comparados com os dados experimentais. Observou-se também que os valores de K_L simulados que se mostraram mais afastados dos valores de K_L experimentais foram aqueles cuja comparação relativa entre a temperatura da fase líquida menos a temperatura da fase gasosa e essa subtração dividida pela temperatura da fase gasosa mostrou-se maior. Dessa forma conclui-se que essa variação de temperatura entre a fase líquida e a fase gasosa pode influenciar o resultado da transferência de massa e essa variação

não foi considerada no problema proposto pois a simulação em questão era somente da fase líquida.

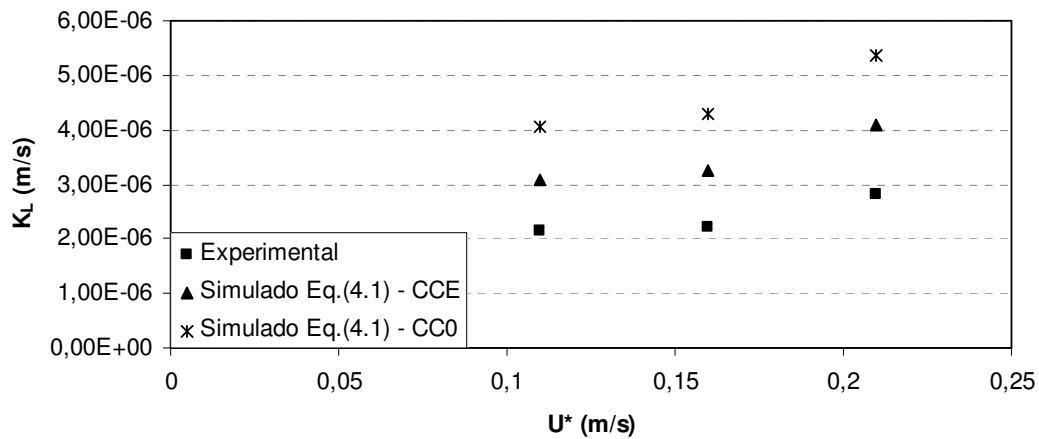


Figura 27 - Comparação entre os valores de K_L obtidos experimentalmente e os resultados da simulação numérica para os intervalos de U^* investigados

Os valores de K_L podem ser vistos na Tabela 11. De modo geral todos os valores de K_L simulados ficaram compreendidos entre $3,08 \times 10^{-6}$ e $4,04 \times 10^{-6}$ m/s para a U^* igual a 0,11 m/s e K_L experimental igual a $2,16 \times 10^{-6}$ m/s; $3,24 \times 10^{-6}$ e $4,30 \times 10^{-6}$ m/s para a U^* igual a 0,16 m/s e K_L experimental igual a $2,20 \times 10^{-6}$ m/s; e $4,10 \times 10^{-6}$ e $5,36 \times 10^{-6}$ m/s para a U^* igual a 0,21 m/s e K_L experimental igual a $2,80 \times 10^{-6}$ m/s.

Na Tabela 11 também pode ser visto o valor da taxa de emissão (J_{AI}) calculado a partir dos três K_L calculados.

Tabela 11 - Comparação entre os valores de K_L e J_{AI} obtidos experimentalmente e os resultados da simulação numérica

U^* (m/s)	Experimental		Simulado			
	$K_L \times 10^{-6}$ (m/s)	$J_{AI} \times 10^{-2}$ (kg/s)	CCE Eq. (4.1)		CC0 Eq. (4.1)	
			$K_L \times 10^{-6}$ (m/s)	$J_{AI} \times 10^{-2}$ (kg/s)	$K_L \times 10^{-6}$ (m/s)	$J_{AI} \times 10^{-2}$ (kg/s)
0,11	2,16	2,92	3,08	4,16	4,04	5,46
0,16	2,20	5,06	3,24	7,46	4,30	9,89
0,21	2,80	6,72	4,10	9,84	5,36	12,06

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões sobre o estudo desta dissertação, bem como, recomendações para trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÕES

Nesta dissertação foi estimada a taxa de emissão por volatilização de gases dissolvidos em líquidos, armazenado em um tanque com superfície quiescente livres exposta ao escoamento atmosférico.

Neste estudo foi estimado o valor do k_l , coeficiente local de transferência de massa da fase líquida para o estudo de Cuesta et al. (1999), com as seguintes condições: número de Reynolds (Re) iguais a 16, 162 e 1620; número de Schmidt (Sc) igual a 2020 (valor correspondente ao composto pentaclorofenol); e relação altura pelo comprimento do tanque (AR) igual a 4. Essa primeira simulação teve o objetivo de validar o modelo matemático utilizado baseado nas equações de conservação da massa, quantidade de movimento e espécie química, com a utilização do método de volumes finitos. A simulação ocorreu com condições de escoamento em regime laminar, isotérmico, bidimensional e incompressível e condições de contorno apresentadas na Seção 3.1.2.

A primeira observação obtida por esses resultados é que houve a necessidade de um refinamento maior da malha inicial para obtenção da independência do tamanho de malha nos resultados obtidos. Com isso, a malha do atual estudo ficou cerca de cinco vezes mais refinada que a malha do estudo de Cuesta et al. (1999) e esse refinamento conseguiu pegar ao longo do tanque algumas estruturas de recirculações não observadas inicialmente por Cuesta et al. (1999). Esse valor mais alto pode ser devido a malha utilizada por Cuesta et al. (1999) ser uma malha estruturada e no estudo atual uma malha não estruturada. Foi observado ainda, que o valor de k_l obtido mostrou-se 36% maior em comparação ao estudo de Cuesta et al. (1999) para os três números de Reynolds estudados (16, 162, 1620) quando utilizou-se a hipótese de gerar os resultados para uma concentração no tanque igual a metade da

concentração inicial e que o estudo atual não mostrou variação significativa em relação ao estudo de Cuesta et al. (1999) quando os resultados foram gerados para um mesmo tempo adimensional.

Em um segundo momento foi estimado o valor de K_L para um tanque contendo água e sulfeto de hidrogênio dissolvido. Os resultados mostraram que assim como ocorrido no estudo proposto por Cuesta et al. (1999), o número de recirculações dentro do tanque aumentam com o aumento do número de Reynolds. Os resultados dessa simulação foram comparados com o resultados experimentais de túnel de vento obtidos por Santos et al. (2008) por meio da Equação (4.1) e por duas condições de contorno de interface diferentes: CCE (condição de contorno na superfície para a concentração igual a uma equação) e CC0 (condição de contorno na superfície para a concentração igual a zero).

A condição de contorno CCE mostrou a melhor concordância com os resultados simulados e experimentais quando K_L foi calculado pela Equação (4.1). Para a condição CCE e Equação (4.1) os valores de K_L foram um pouco superestimados, em torno de 1,45 vezes maior, mas ainda se apresentaram mais próximos dos valores experimentais que os valores encontrados pelo modelo Water9 (que resultou em valores de K_L em torno de 2,5 vezes maiores que os experimentais) no estudo de Santos et al. (2008). O modelo Water9 foi o que mostrou os resultados melhores de simulação segundo os autores. Verificou-se que a variação de temperatura entre a fase gasosa e a fase líquida pode ter influenciado nessa diferença entre a modelagem e os dados experimentais.

O valor de K_L que mais se afasta do valor encontrado experimentalmente é o CC0 utilizando a Equação (4.1) ficando em média 1,91 vezes maior que o valor encontrado experimentalmente. A condição de contorno com concentração na superfície igual a zero, considera sempre uma superfície que está sendo limpa ou renovada cada vez que o vento passa sobre ela, isso acaba retornando a valores de gradiente de concentração sempre maiores na fase gasosa próxima a interface, o que leva a uma maior transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa. Assim como para a condição CCE a condição CC0 e Equação (4.1) também superestimou os valores de K_L experimentais, mas ainda se apresentaram mais próximos dos valores experimentais que os valores encontrados pelo modelo Water9 no estudo de Santos et al. (2008).

A diminuição de concentração de sulfeto de hidrogênio com o tempo na fase líquida é descrita exponencialmente como apresentado na Figura 21. Ficou claro durante as simulações que com o aumento da velocidade de fricção, a concentração diminui mais rapidamente com tempo. Vale ressaltar que tanto para as condições de contorno CCE e CC0 o valor de K_L mostrou-se sempre maior quando a velocidade de fricção é aumentada de 0,11 para 0,21 m/s, ou com o aumento de U_s . Dessa forma, para números de Reynolds maiores o valor de K_L também é maior.

5.2 RECOMENDAÇÕES

Conforme visto na revisão da literatura, alguns autores analisaram o problema de volatilização em superfícies quiescentes de maneiras variadas. Sendo assim, algumas sugestões são propostas para uma nova análise do problema em questão:

- (i) Realizar uma simulação tridimensional do problema proposto. Para este estudo foi utilizada uma geometria bidimensional admitindo-se que em um corte ao longo dos eixos x e y os mesmos fenômenos que acontecem para toda a geometria acontecem também nesse corte. Essa simplificação diminui notavelmente o tempo de solução das equações que regem o problema. Por outro lado, dependendo em que direção o vento está soprando não é possível fazer essa simplificação ou representar a geometria tridimensional por cortes transversais bidimensionais.
- (ii) Realizar a simulação dos fenômenos de transportes da fase líquida e da fase gasosa. Para este estudo foi realizado apenas a simulação da fase líquida. Para a simulação também da fase gasosa o CFX 12.0 possui uma condição de superfície livre que separa as duas fases e assim os resultados de volatilização poderiam ser comparados com a condição de contorno utilizada no atual estudo que considera uma parede com velocidade específica. Além disso, seria possível analisar também o comportamento do fluido na fase gasosa.
- (iii) Incluir a variação de temperaturas entre as fases líquidas e gasosas, a partir da solução da equação de conservação de energia.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ASCE e WEF. **Odor Control in Wastewater Treatment Plants**. American Society of Civil Engineers, 1995.

Arogo, J., Zhang, R. H., Riskowski, G. L., Christianson, L. L., Day, D. L.. Mass transfer coefficient of ammonia in liquid swine manure and aqueous solutions. **Journal of Agricultural Engineering Research**, Vol. 73, p. 77-86, 1999.

BALIGA, B. R.; PATANKAR, S.V. A control-volume finite-element method for two-dimensional fluid flow and heat transfer. **Numerical Heat Transfer**. Vol. 6, p. 245-261, 1983.

BELLI FILHO, P.; LISBOA, H. M. Avaliação de emissões odorantes. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental** (ABES), Vol. 03, p.101-106, 1998.

BELLI FILHO, P; WOLFF, D; CARVALHO, C; RIBEIRO, L e COSTA, R. **Controle de odores e biodesodorização em um reator anaeróbio**. PROSAB. Pós-Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios Coletânea de trabalhos técnicos, vol 1, 2000.

BENQUÉ, J. P.; HAUGUEL, A.; VIOLLET, P. L. Engineering application of computational hydraulics, V. 2, Pitman advanced pub. Program, 1982.

CANELA, M. C. Identificação e Destruição Fotocatalítica em Fase de Compostos Causadores de Odor em Efluentes. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP, 1999.

CHAO, H. P.. A new approach for estimating emissions of organic solutes and organic solvents under wind speeds. **Atmospheric Environment**. Vol. 43, p. 2045–2051, 2009.

CHAO, Huan-Ping.; LEE, Jiunn-Fwu.; LEE, Chung-Kung.; HUANG, Hui-Chen. An alternative method for predicting organic solute volatilization rates under gas and liquid turbulence. **Chemosphere**. Vol. 59, p. 711-720, 2005.

CARMO JR, G. N. R.. **Otimização e aplicação de metodologias para análises olfatométricas integradas ao saneamento ambiental**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental – Saneamento Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2005.

CFX 12.0 - Solver Manual. CFX International, AEA Technology, UK, 2009.

COHEN, Y.; COCCHIO, W.; MACKAY D.. Laboratory study of liquid-phase controlled volatilization rates in presence of wind waves. **Environmental Science & Technology**, Vol. 12, p. 553-558, 1978.

CREMASCO, M. A. Fundamentos de Transferência de Massa, Ed. UNICAMP, 2ª ed., 2009.

CUESTA, Ildefonso.; GRAU, F.X.; GIRALT, Francesc.; COHEN, Yoram. Air-water mass transfer of organics from shallow ponds under laminar recirculation. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, Vol. 42, p. 165-179, 1999.

DANCKWERTS. P. V.. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Indust. And Eng. Chem.*. Vol. 43, p 1460-1467, 1951.

DESOUTTER, G.; HABCHI, H; CUENOT, B.; POINSOT, T. .DNS and modeling of the turbulent boundary layer over an evaporating liquid film. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. Vol. 52, p. 6028–6041, 2009.

Enviromega, 2003. **Toxchem+ software for modeling fate of toxics in wastewater**. Version 3.21. Enviromega, Inc. Dundas Ontario, Canada. Disponível em:
<http://www.mpassociates.gr/software/environment/toxplus3.html>. Acesso em: 10 de maio de 2010.

Goiás (Estado). Lei nº 8544, de 17 de outubro de 1978. Dispõe sobre a prevenção e controle da poluição do meio ambiente.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S.A.. Sewage treatment Works odour measurement. **Water Science and Technology**. Vol. 41, nº 6, p. 33-40, 2000.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; COBB, J. Development of an odorant emission model for sewage treatment works. **Water Science and Technology**. Vol. 44, n.9, p.181-188, 2001.

HIGBIE, R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. **AIChE**. Vol. 31, p. 365-388, 1935.

HUDSON, N.; AYOKO, G. A. Odour sampling 1: Physical chemistry considerations. **Bioresource Technology**. Vol. 99, 3982- 3992, 2008.

LEBLOND , P.H. ; MYSAK, L.A.. **Waves in the ocean**. Elsevier Oceanography Series, 1978.

LIMPT, H.; BEERKENS, R.; LANKHORST, A.; HABRAKEN, A. Mass transfer relations for transpiration evaporation experiments. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, Vol. 48, p. 4265–4281, 2005.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M.. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. **II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**. Resende- RJ, 2005. Disponível em: http://www.aedb.br/seget/artigos05/261_H2S.pdf. Acesso em: 15 out. 2009.

MALISKA, C. R.. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**, Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2004.

MACKAY, D., YEUN, A. T. K.. Mass-transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water. **Environmental Science & Technology**, Vol. 17, n. 4, p. 211-217, 1983.

MACKAY, D.; MATSUGU, R. S. Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water. **Can. J. Chem. Eng.**, Vol .51, p. 434, 1973.

MASSEL, S. R. **Ocean surface waves: their physics and prediction**. World Scientific, Advanced Series on Ocean Engineering, Vol. 11, 1996.

Meng, Fan.; Wen, Deyong.; Sloan, James. Modelling of air–water exchange of PCBs in the Great Lakes. *Atmospheric Environment*, Vol. 42, p. 4822–4835, 2008

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4th ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

NUVOLARI, A. **Esgoto Sanitário: Coleta, Transporte, Tratamento e Reuso Agrícola**. Editora Edgard Blücher Ltda. 2003.

PARANÁ (Estado). Resolução N ° 0 4 1 / 0 2 - S E M A. Definições de critérios para o Controle da Qualidade do Ar.

Patankar, S. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Hemisphere Publishing Corporation. Second Edition. USA, 1980.

Peng, Jian.; Jatinder K. Bewtra.; Biswas, Nihar. Volatilization of selected organic compounds from quiescent water. **Journal of Environmental Engineering**. Vol. 120, no. 3, 1994.

PEREIRA, Ivana Wuó.; ANDRADE, Érika Martins. **Estudo sobre compostos orgânicos voláteis na estação de tratamento de esgotos de Suzano – SP**. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.

PHILLIPS, O.M. ; BANNER, M.L. Wave breaking the presence of wind drift and swell. *J. Fluid Mech* (1974). Vol 66, part 4, p. 625-640.

PROKOP, W. **Air Pollution Engineering Manual**. EUA: Air and Waste Management Association, 1986.

SANTOS, J. M.; RODRIGUES, A. C.; LORIATO, A. G.; SALVADOR, N.. **ODOR - UMA VISÃO SOBRE A LEGISLAÇÃO EXISTENTE**. Submetido ABES, 2010.

SANTOS, J. M. ; Kreim, V. ; Guillot, J. M. ; REIS JUNIOR, N. C. ; SA, L. M. . **Models of hydrogen sulphide volatilization from quiescent surfaces**. In: 3rd IWA International

Conference on Odour and VOCs, 2008, Barcelona. 3rd IWA International Conference on Odour and VOCs. London : IWA, 2008.

SANTOS, J. M.; Sa, L. M.; Reis Jr, N. C.; GONCALVES, R. F.; Siqueira, R. N.. Modelling Hydrogen Sulphide Emission in a WWTP with UASB Reactor Followed by Aerobic Biofilters. **Water Science & Technology**. Vol. 54, n 9, p. 173-180, 2006.

SÁ, M. L.. **Avaliação de Metodologias para a Quantificação da Emissão de Sulfeto de Hidrogênio Proveniente de Estações de Tratamento de Esgotos**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo-UFES, 2004.

SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente.

SANDER, R.. **Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry**. Air Chemistry Department, Max-Planck Institute of Chemistry, Germany. 1999. Disponível em: <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>. Acesso em: 20 de junho de 2010.

SANTA CATARINA (Estado). Decreto Estadual N.º 14.250, de 5 de junho de 1981. Regulamenta dispositivos da Lei n.º 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à proteção e a melhoria da qualidade ambiental.

SÁ, L. M.; GOULART, E. V.; SANTOS, J. M.; REIS, N. C.; GONÇALVES, R. F. **Avaliação de metodologias destinadas à quantificação de taxas de emissão de compostos odorantes de estações de tratamento de esgotos**. CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3º, 2003, Canoas (RS), Canoas: ABES, 2003.

SCHIFFMAN, S. S.; BENNETT, J. L.; RAYMER, J. H. Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina. **Agricultural and forest Meteorology**. Vol. 108, p.213-240, 2001.

SCHIRMER, W. N.. **Determinação de Gases Inorgânicos Odorantes a Partir de Superfície Líquida: aplicação de câmara de fluxo em lagoas de tratamento de efluentes de refinarias de petróleo.** Universidade Federal de Santa Catarina (Florianópolis, Brasil), 2007.

SCHIFFMAN, S. S.; WALKER, J.; DALTON, P.; LORIG, T.; RAYMER, J.; SCHUSTERMAN, D.; WILLIAMS, C.. Potencial health effects of odor from animal operations, wastewater treatment and recycling of byproducts. **Journal Agromed.** Vol. 07, p.70- 81, 2000.

SCHIRMER, W. N.; LACEY, M. E. Q.; LISBOA, H. M.; MIRANDA, G. R. **Características, natureza e métodos de amostragem/ análise de gases odorantes emitidos em processos industriais: caso das lagoas de tratamento de efluentes.** *Revista de ciências ambientais*, Canoas, Vol.1, n.2, p. 35 - 52, 2007.

SILVA, A. C.. **Degradação de Corante em Meio Salino por Ozonização.** Tese de doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, 2006.

SILVA, A. B.. **Avaliação da Produção de Odor na Estação de Tratamento de Esgoto Paranoá e seus Problemas Associados.** Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Brasília-UnB, 2007.

SILVA, H. P. M.. **Transformações do enxofre nas fases líquida e gasosa de um biofiltro aerado submerso tratando efluente de um reator anaeróbio do tipo UASB.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo-UFES, 2003.

STUETZ, R.; FRENCHEN, F. B. **Odours in Wastewater Treatment.** Cornwall (UK): IWA Publishing, p.437, 2001.

YAO, H.; COOPER, R. K.; RAGHUNATHAN, S. Numerical Simulation of Incompressible Laminar Flow over Three-Dimensional Rectangular Cavities. *J. Fluids Eng.* Vol. 126. p. 6919-6928, 2004.

YAO, H.; COOPER, R. K.; RAGHUNATHAN, S. Simulation of three-dimensional incompressible cavity flows. ICAS congress, 2000.

YU, Zeta Tak For.; LEE, Yi-Kuen.; WONG, Man.; ZOHAR, Yitshak. Fluid flows in microchannels with cavities. **Journal of Microelectromechanical Systems**. Vol. 14, no. 6, p.1-14, 2005.

Whitman W. G.. A preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas adsorption. **Chem. Metall. Eng.** Vol. 29, p. 146, 1923.

Wu, J.; Nofziger, D. L. ; Warren.; J. G.; Hattey, J. A.. Modeling Ammonia Volatilization from Surface-Applied Swine Effluent. **Soil Science Society of America Journal**. Vol. 67, p. 1-11, 2003.

USEPA. **User's Guide for Water9 Software version 2.0.0**. Office of Air Quality Planning Standards, Research Triangle Park, USA. 2001.

ZION, P. L. K.; PURSELL, C.; BOOTH, R. S.; VANTILBURG, A. N.; Evaporation rates of pure hydrocarbon liquids under the influences of natural convection and diffusion. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. Vol. 52, p. 3305–3313, 2009.

ZAMBON, R. C.; MORITA, D. M.; SOUZA, P. A.. Modelo matemático de remoção de compostos orgânicos voláteis em unidades de arraste com ar difuso. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vol. 8, p. 59-68, 2003.

APÊNDICE A- TESTE DE MALHA

A.1 CONFIGURAÇÃO DO DOMÍNIO COMPUTACIONAL E MALHA UTILIZADA

A Figura 28 apresenta a representação do domínio computacional utilizado. O domínio computacional bidimensional possui as dimensões L e H .

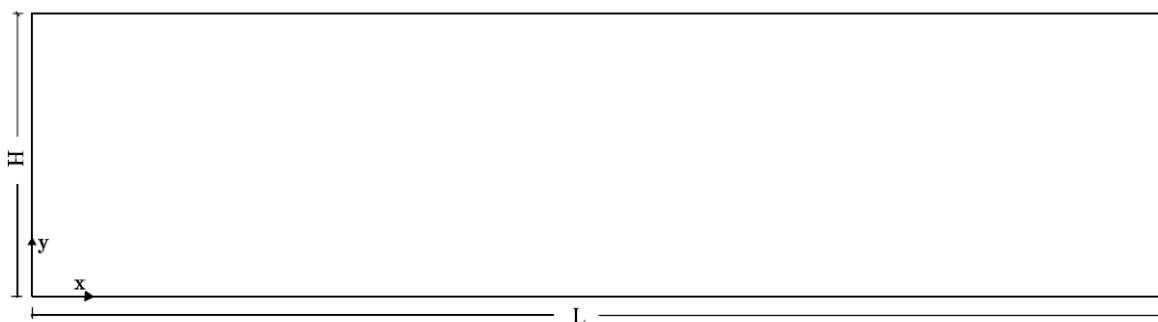
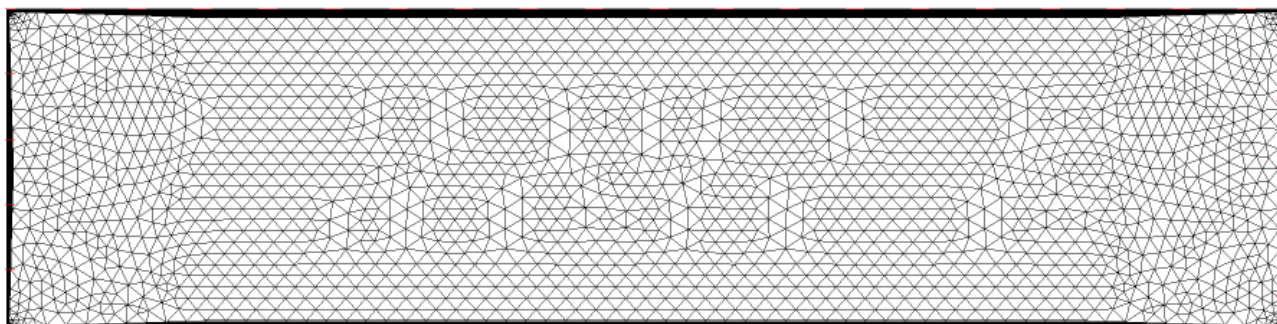


Figura 28 - Esquema do domínio computacional

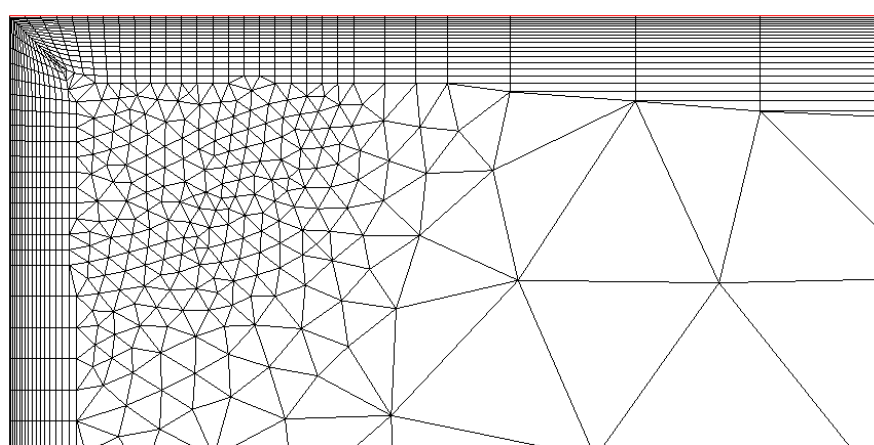
A Figura 29a mostra uma vista geral da malha computacional e na Figuras 29b é feita uma aproximação para melhor visualização do detalhe desta malha. É importante ressaltar, que foi utilizado o aplicativo *CFX-Mesh*, do pacote computacional ANSYS CFX 12.0, para gerar a malha utilizada. O teste de malha torna-se importante, pois ajuda a verificar a independência dos resultados em função do tamanho da malha computacional. Assim, a malha usada nas simulações deve ser fina o suficiente para assegurar que a solução não seja dependente das aproximações do esquema de discretização.

Pelas Figuras 29a e 29b pode-se observar que a malha é não estruturada formada por elementos de volume tetraédricos e prismáticos. Esta malha foi gerada considerando uma não uniformidade, sendo que, as extremidades da geometria possuem um refinamento maior, pois é onde ocorrem os fenômenos que se deseja monitorar. Nessa região próxima a superfície usou-se um aplicativo do *CFX-Mesh* chamado *inflation* em que os elementos de volume são gerados por uma sucessão de linhas retas paralelas a face escolhida que possuem uma certa espessura e em uma quantidade determinada até se juntarem a malha tetraédrica. A construção desta porção de prismas possibilita que os elementos gerados tenham suas faces perpendiculares e/ou paralelas à direção principal do escoamento, assim tem-se um maior número de nós nas regiões onde se observam grandes gradientes (próximo às fronteira

físicas), ou seja, consegue-se colocar nessa região o número de pontos que possa satisfazer o estudo. Outro recurso foi a utilização do *Point Spacing* nos vértices da geometria. Esses pontos permitem um refinamento melhor dessa região. Isso foi feito para que se conseguisse capturar melhor o que está ocorrendo nesse local e ainda melhorar o refinamento da região de *inflation*. Para o *point spacing* escolhe-se um fator de escala que é o tamanho da malha inicial nesse ponto. Um raio de influência também é considerado.



(a)



(b)

Figura 29 - Detalhe da malha computacional

O teste de malha foi feito tanto para validação do modelo utilizando o estudo de Cuesta et al. (1999) como para validação de resultados a partir do estudo de Santos et al. (2008).

Para o tamanho do intervalo de tempo foi escolhido um aplicativo do CFX-12.0 chamado *time steps adaptive*. Com esse recurso não há a especificação de um tempo, mas sim um intervalo onde ele deve estar contido e ir se adaptando conforme o comportamento da simulação. Dessa forma o tempo inicial imposto vai se adaptando até permanecer estável.

A.2 TESTE DE MALHA PARA A SIMULAÇÃO DO PROBLEMA PROPOSTO POR CUESTA ET AL. (1999)

Para avaliar a sensibilidade da malha, foram selecionadas cinco malhas com diferentes resoluções para simular o problema descrito no Capítulo 3: a malha A definida como a menos refinada possui 16520 nós próxima ao número de nós proposto por Cuesta et al. (1999) com 17091 nós encontrada como suficiente para a sua simulação em seu teste de malha. As malhas intermediárias com 73288, 84988, 94250 (B), nós respectivamente e uma definida como mais refinada com 196326 (C) nós. O detalhamento das malhas A, B e C são mostradas nas Figuras 30, 31 e 32, respectivamente, como a malha possui simetria as figuras mostram metade da configuração.

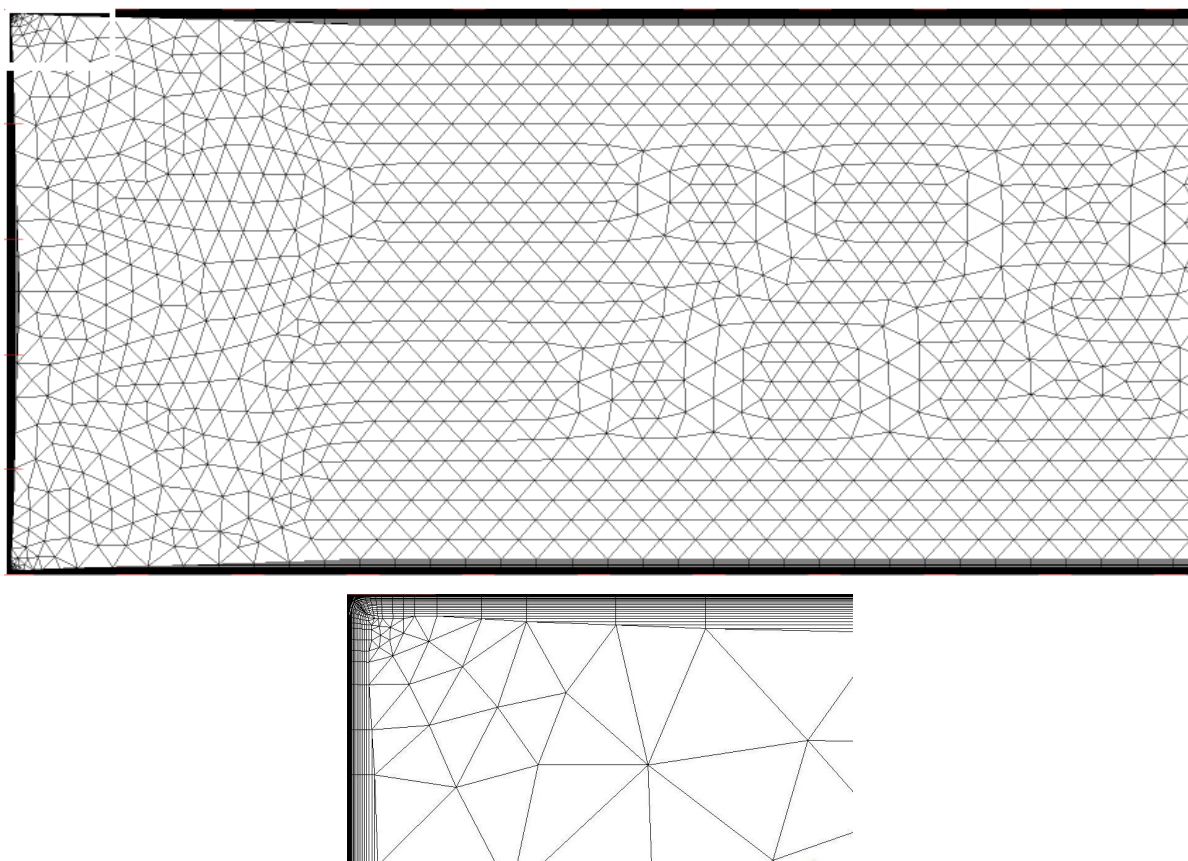


Figura 30 - Malha A com 16520 nós

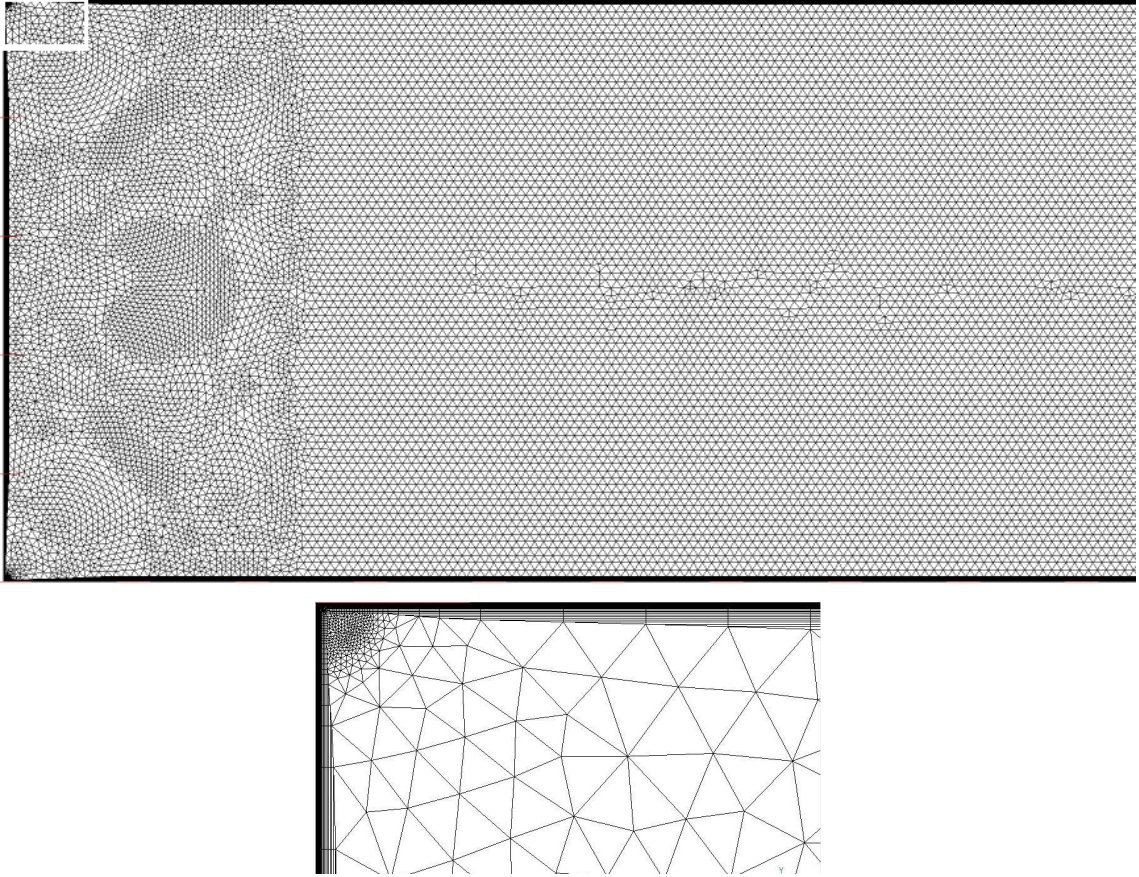


Figura 31 - Malha D com 94250

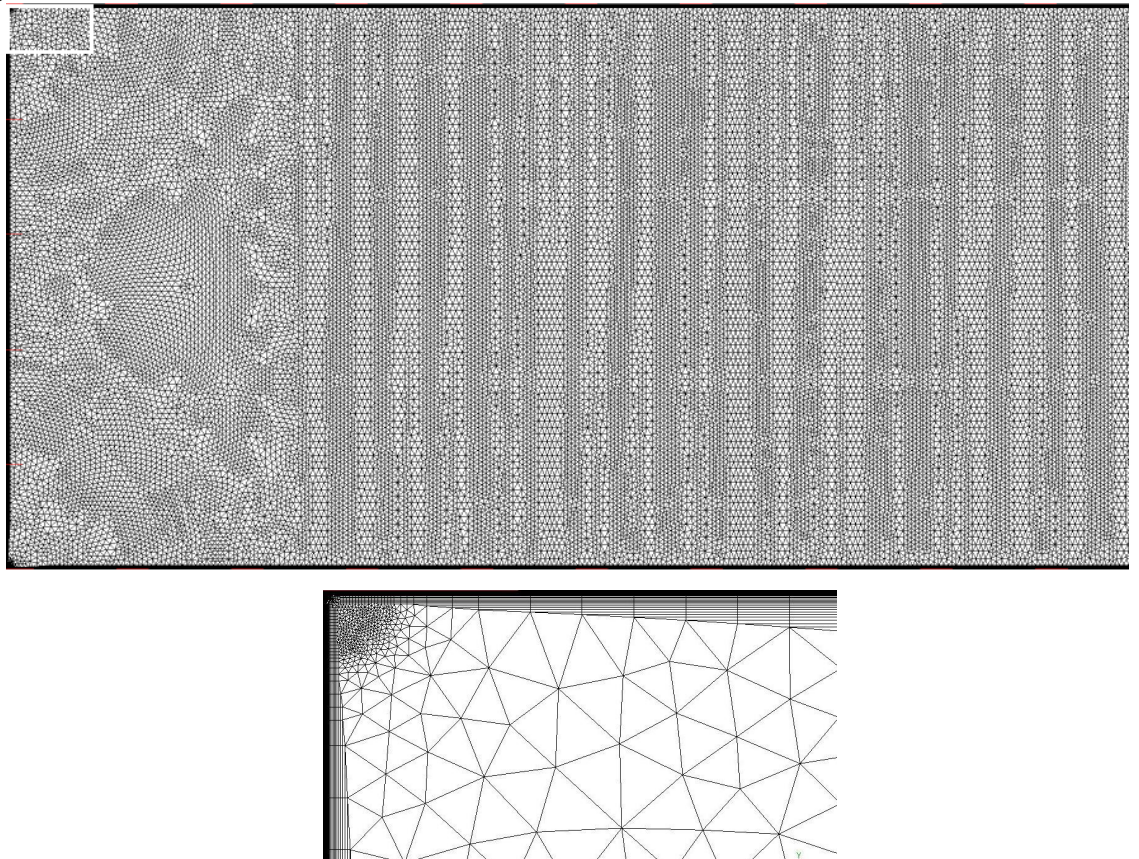
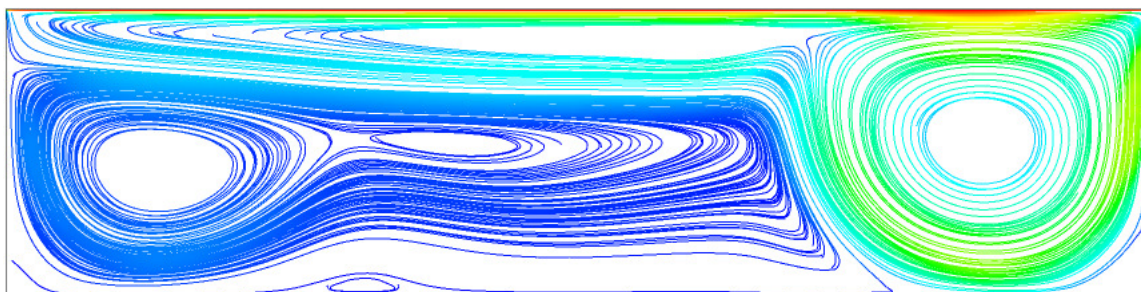
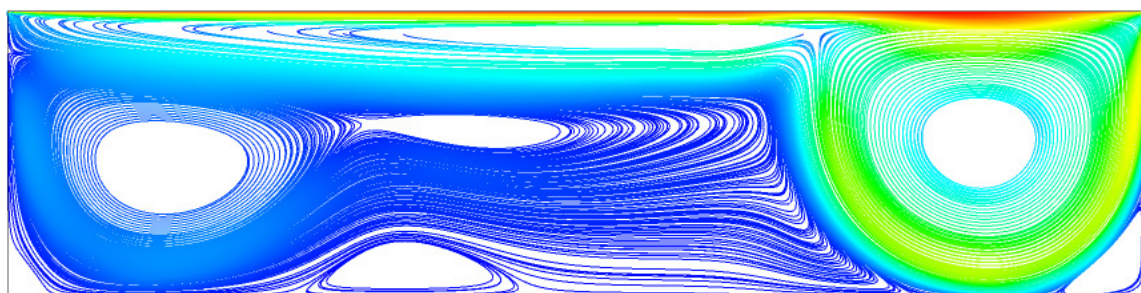


Figura 32 - Malha E com 196326 nós

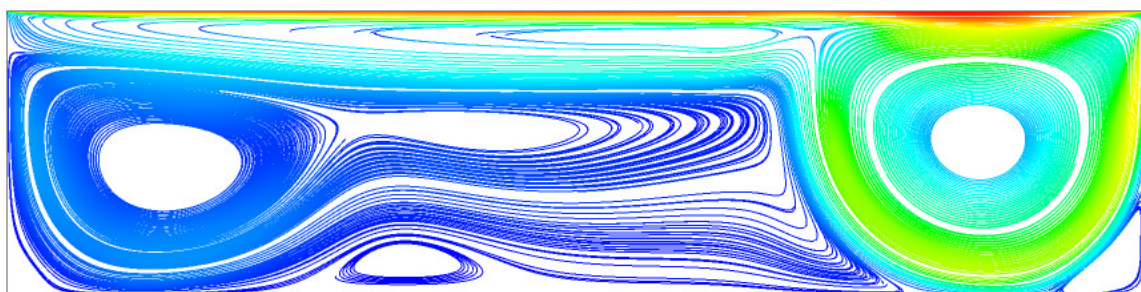
As figuras 33a, 33b e 33c, mostram as linhas de corrente obtidas das três diferentes malhas. Fica bem claro nessas figuras como as recirculações começam a aparecer conforme a malha vai sendo refinada.



(a) malha de 16520 nós



(b) malha de 94250 nós



(c) malha de 196326 nós

Figura 33 - Linhas de corrente para o estudo de malha do pentaclorofenol

Ao verificar que a malha de 94250 nós seria a escolhida gerou-se as figuras sobrepostas que seguem o comportamento dessa malha, mas que apresentam as variações no valor de velocidades conforme o refinamento. Essas são as Figuras 34a e 34b. É notável que a Figura 33a que compara as malhas 94250 com a malha 16520 apresenta uma coloração em vermelho que significa uma variação da velocidade na casa de dez a menos quatro, que é o maior valor na escala. Para essa malha menos refinada essa coloração apareceu em maior destaque quando comparada com os testes feitos entre as demais malhas.

Essa coloração em vermelho vai diminuindo até chegar a níveis bastante baixos quando se observa a Figura 34b.

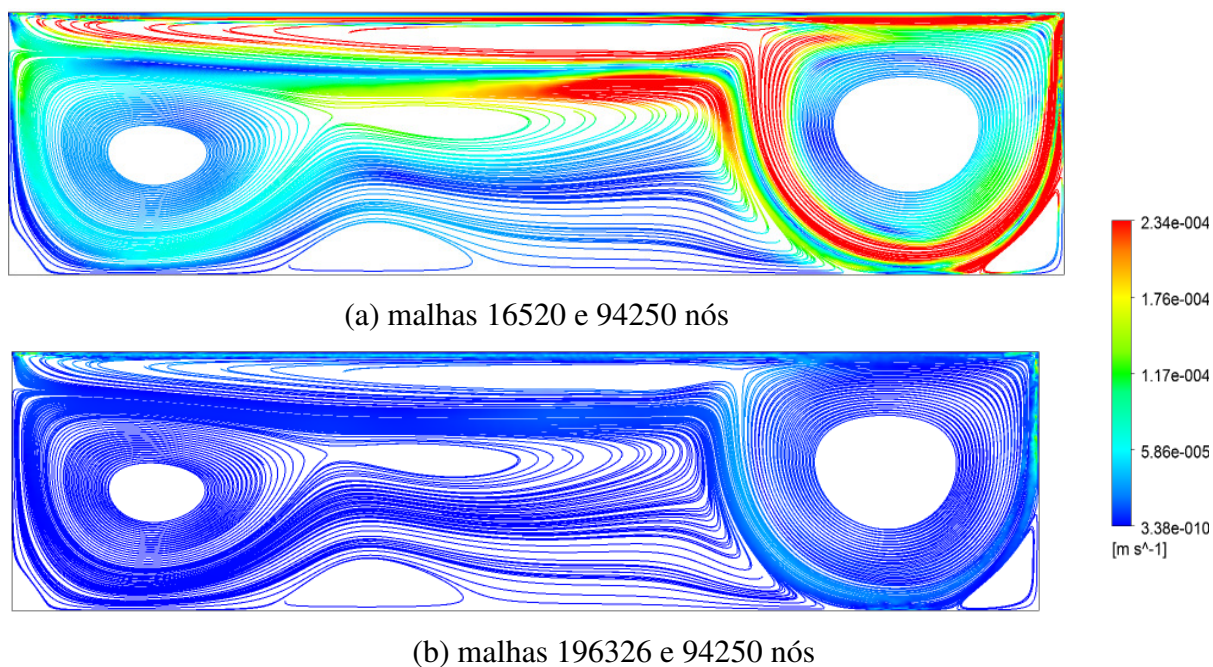


Figura 34 - Comparação de linha de corrente para malhas diferentes para o pentaclorofenol

Partindo dos gráficos de velocidade começou a se analisar o refinamento da malha influenciando nos dados de concentração. Uma vez que para a variável velocidade a malha de 94250 nós mostrou-se a mais adequada passou-se a investigar se para a concentração essa malha também traria resultados satisfatórios.

As Figuras 35 mostram o comportamento dos contornos de concentração com o refinamento da malha. As variações desses contornos são bastante bruscas quando se compara as Figuras 35a e 35b. Essa diferença vai se atenuando para malhas intermediárias. Conforme o refinamento de malha vai ocorrendo os contornos de concentração vão tomando formas que não mudam ou tem mudanças pouco significativas. Como foi notado nos gráficos de velocidade, os gráficos de concentração passam a ter mudanças bem menos consideráveis quando levamos em conta as duas últimas malhas analisadas, de 94250 e 196326 nós, que correspondem as Figuras 35b e Figura 35c respectivamente.

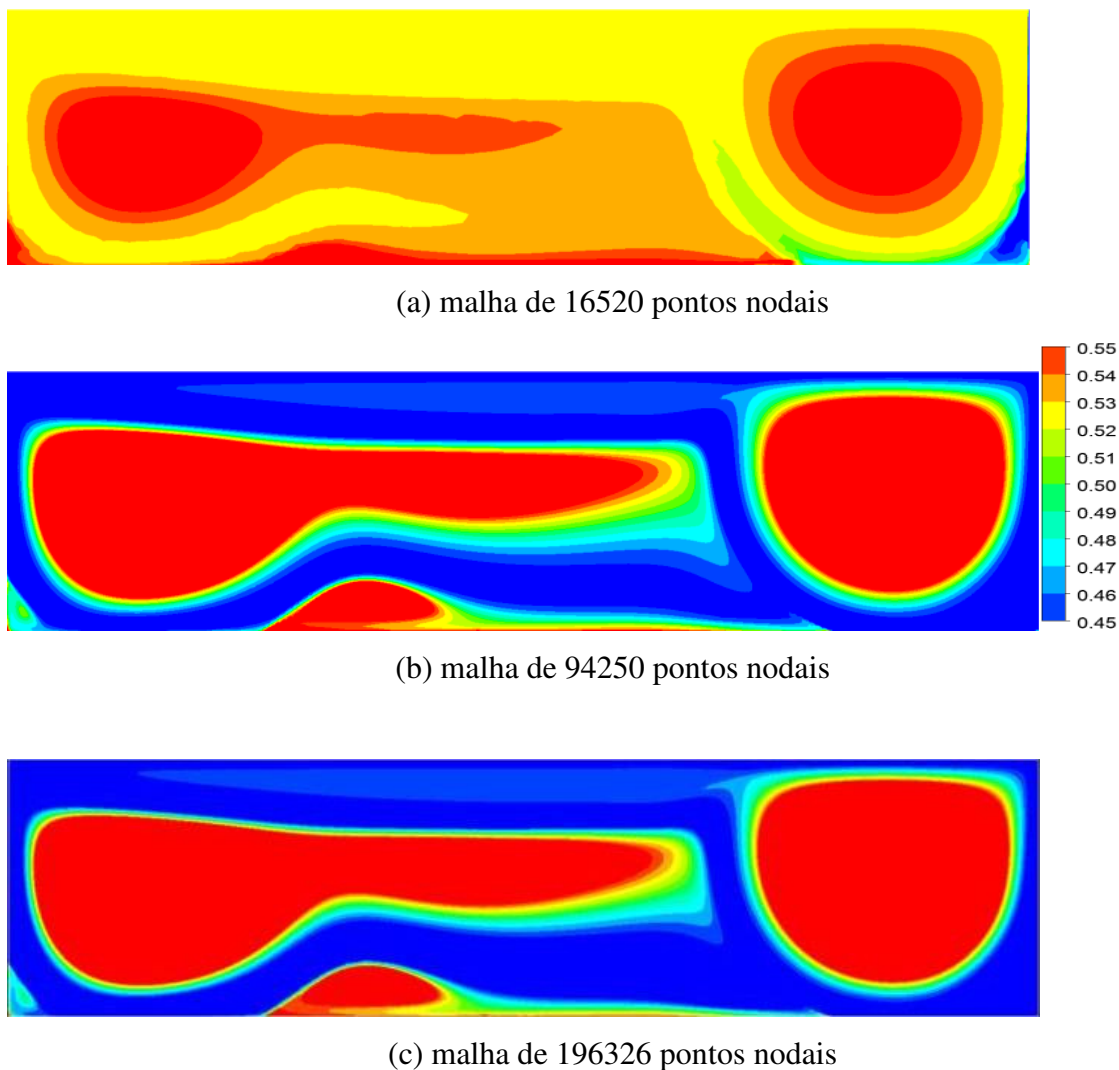
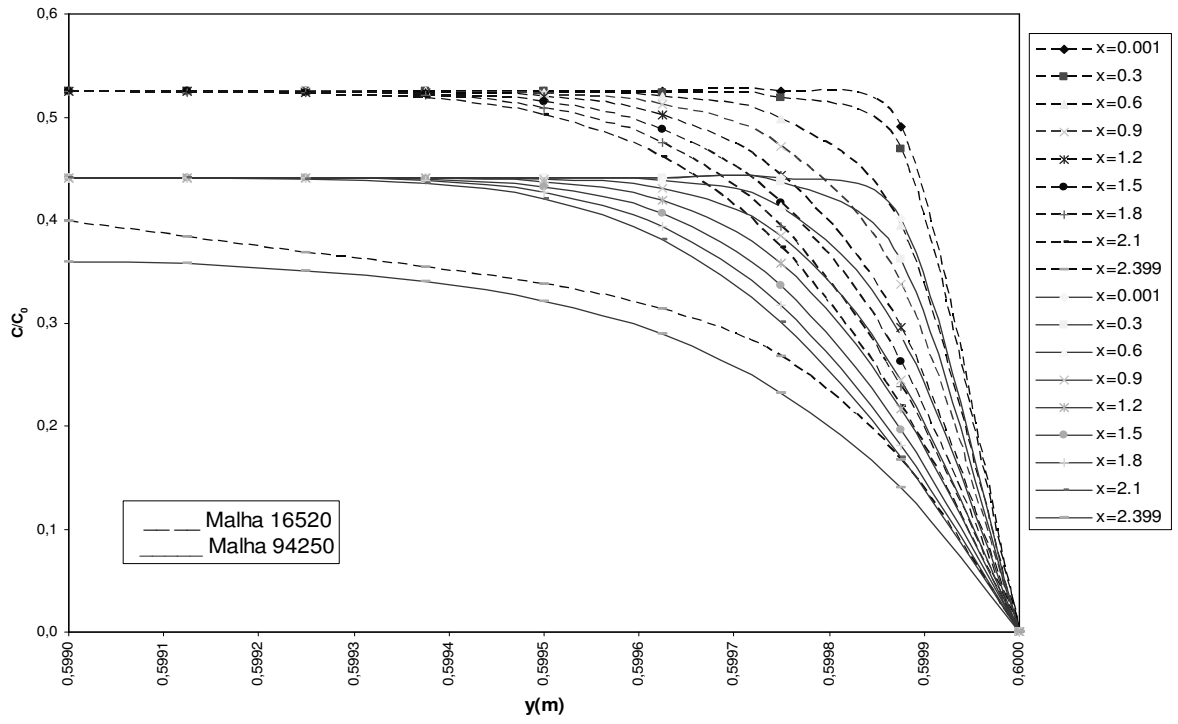


Figura 35 - Linhas de isoconcentração para diferentes malhas para o pentaclorofenol

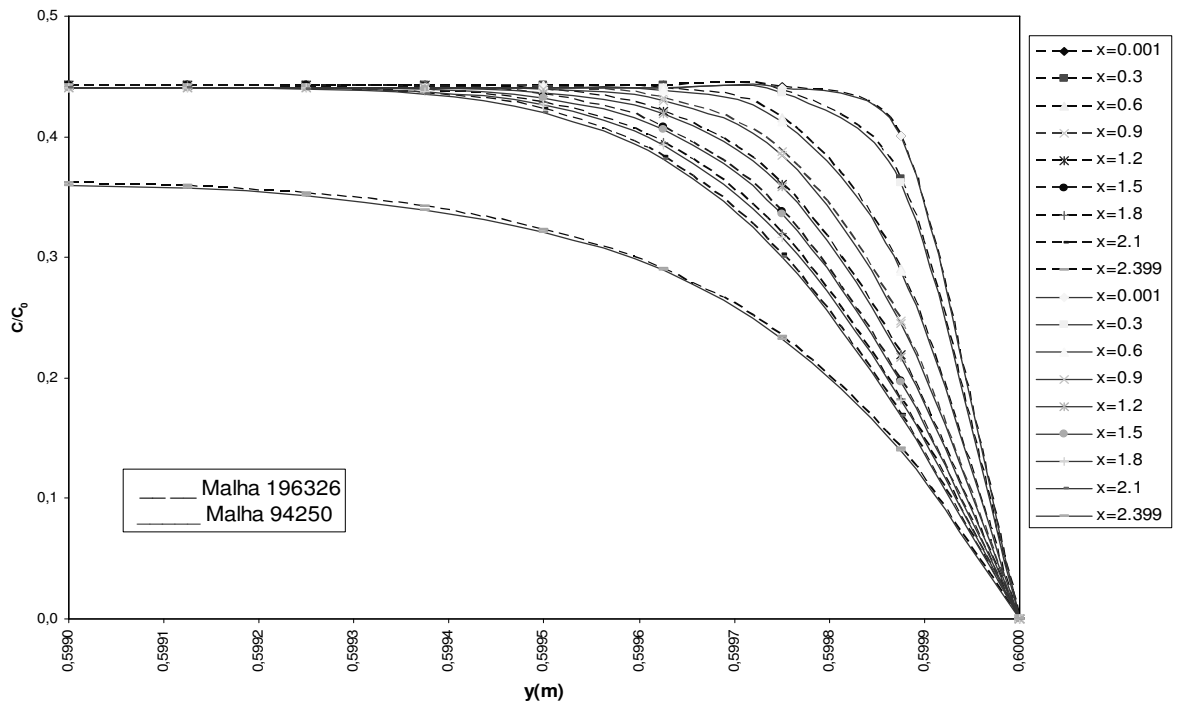
As Figuras 36a e 36b mostram o valor de d_l para as malhas 16520 e 94250 e malhas 94250 e 196326 respectivamente. Pode-se perceber que o d_l na Figura 36b não possui diferença significativa para ambas as malhas.

A.3 TESTE DE MALHA PARA A SIMULAÇÃO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS POR SANTOS ET AL. (2008)

Para avaliar a sensibilidade da malha, foram selecionadas três malhas com diferentes resoluções para simular o problema descrito no Capítulo 3: a malha (A) definida como a



(a) malha 16520 e malha 94250



(b) malha 94250 e malha 196326

Figura 36 - Perfil de concentração próximo a superfície para o pentaclorofenol

menos refinada que possui 21922 nós, a malha intermediária com 22334 (B) e uma malha definida como a mais refinada com 31004 nós (C). O detalhamento do refinamento de malha foi o mesmo feito para o estudo de Cuesta et al. (1999) citado nas Seções A.1 e A.2.

As Figuras 37a, 37b e 37c, mostram as linhas de corrente para a velocidade obtidas das três diferentes malhas. As Figuras 37b e 37c mostram-se bastante semelhantes. Enquanto a Figura 36a mostra uma recirculação maior próximo a parede esquerda.

As Figuras 38a, 38b e 38c mostram as linhas de isoconcentração para o sulfeto de hidrogênio para a condição CCE. Os valores médios de concentração podem ser vistos na Tabela 12. As Figuras 39a, 39b e 39c mostram as linhas de isoconcentração para o sulfeto de hidrogênio para a condição CC0.

As Figuras 40a e 40b mostram o decaimento vertical de concentração para as malhas 21922 e 22334 (a) e para as malhas 22334 e 31044 (b). Pode observar na Figura 40b praticamente não há variação no comportamento das curvas. A Figura 41 mostra o K_L médio feito para o teste de malha. Observa-se que para as malhas 22334 e 31004 a variação na curva mostrou-se pequena.

Assim, para um mesmo tempo de experimento a concentração média final para as malhas B e C não apresentaram uma variação significativa. Dessa forma, a malha escolhida para realizar as simulações foi a malha de (B) de 22334 pontos nodais.

Tabela 12 - Valores de K_L médio para as simulações de Santos et al. (2008) usando diferentes tamanhos de malha

Malha (pontos nodais)	$\bar{K}_L \times 10^{-6}$ (m/s)			
	CCE \bar{C} (kg/m ³)	CC0 \bar{C} (kg/m ³)	CCE Eq. (4.1)	CC0 Eq. (4.1)
21922	6,76	0,038	3,18	4,24
22334	6,72	0,029	3,24	4,59
31004	6,71	0,028	3,25	4,61

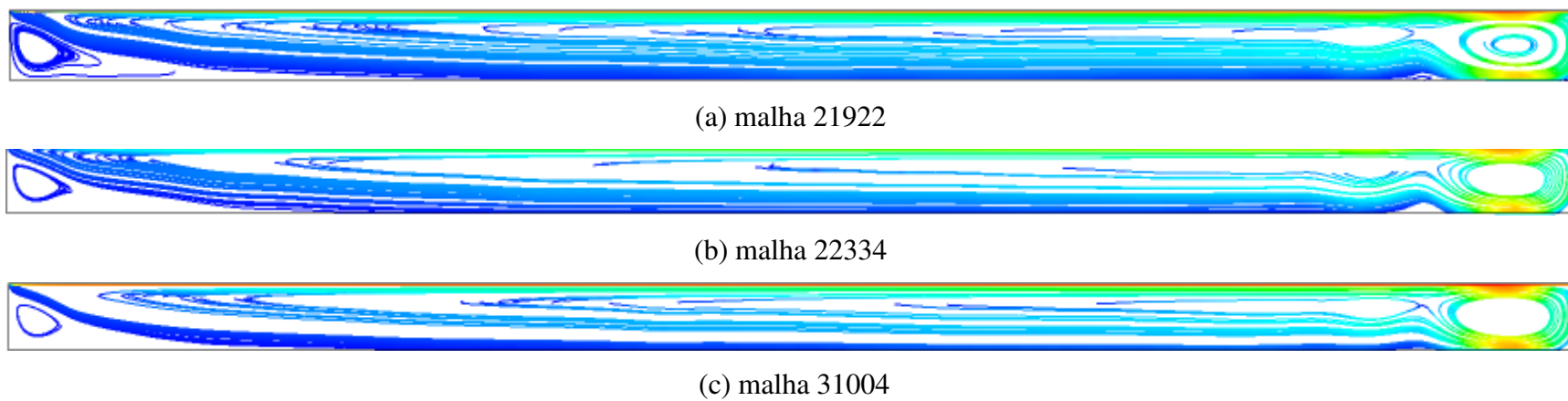


Figura 37 - Linhas de corrente referente ao teste de malha para a simulação do experimento em túnel de vento

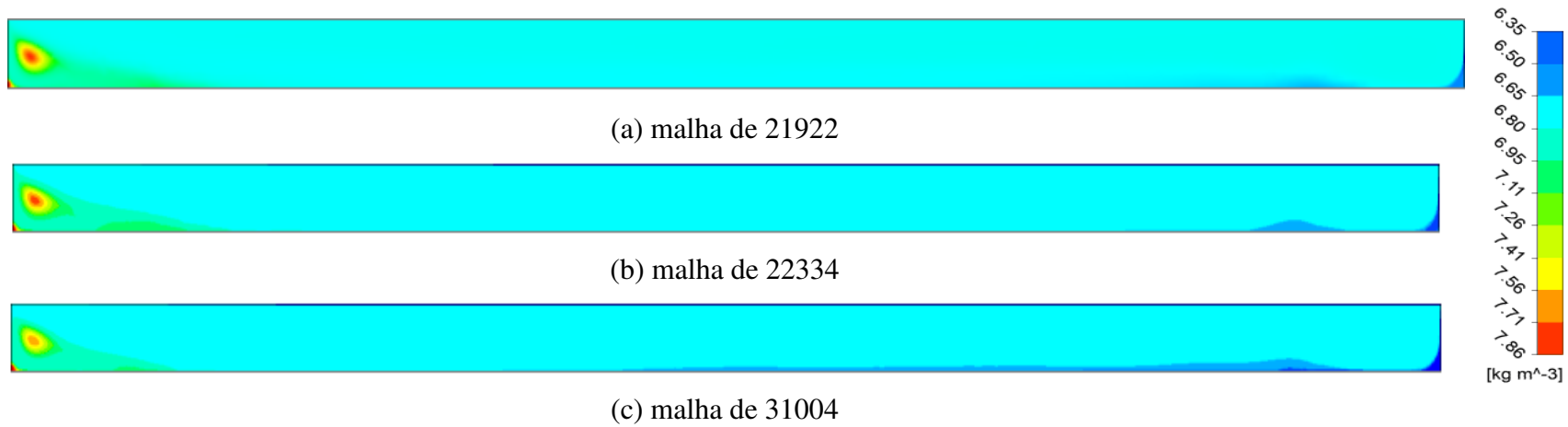


Figura 38 - Linhas de isoconcentração referente ao teste de malha com condição de contorno CCE para o experimento em túnel de vento

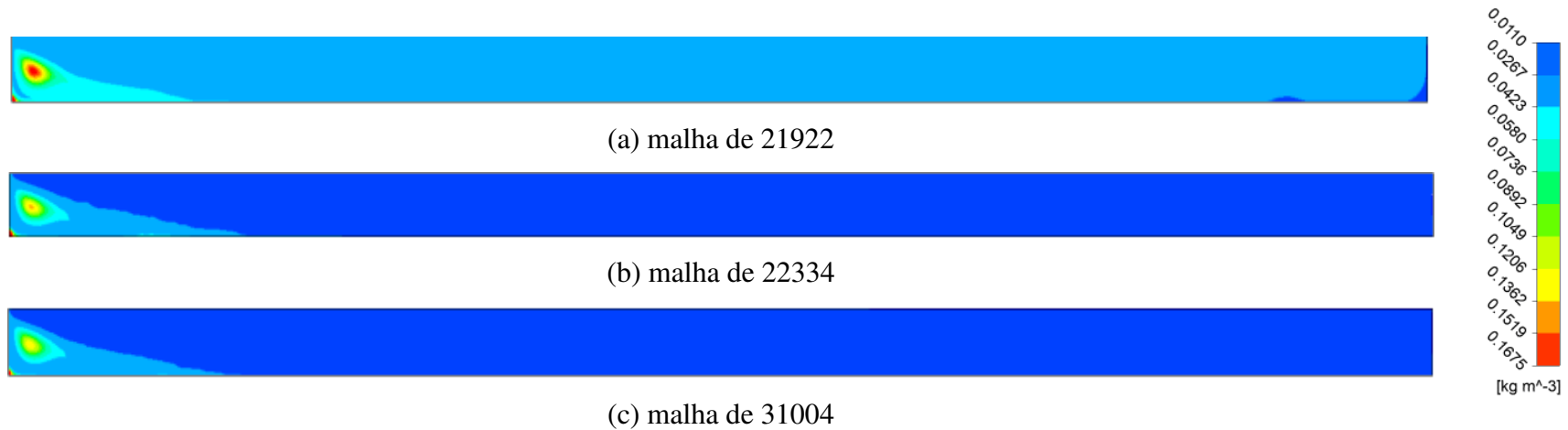


Figura 39 - Linhas de isoconcentração referente ao teste de malha com condição de contorno CC0 para o experimento em túnel de vento

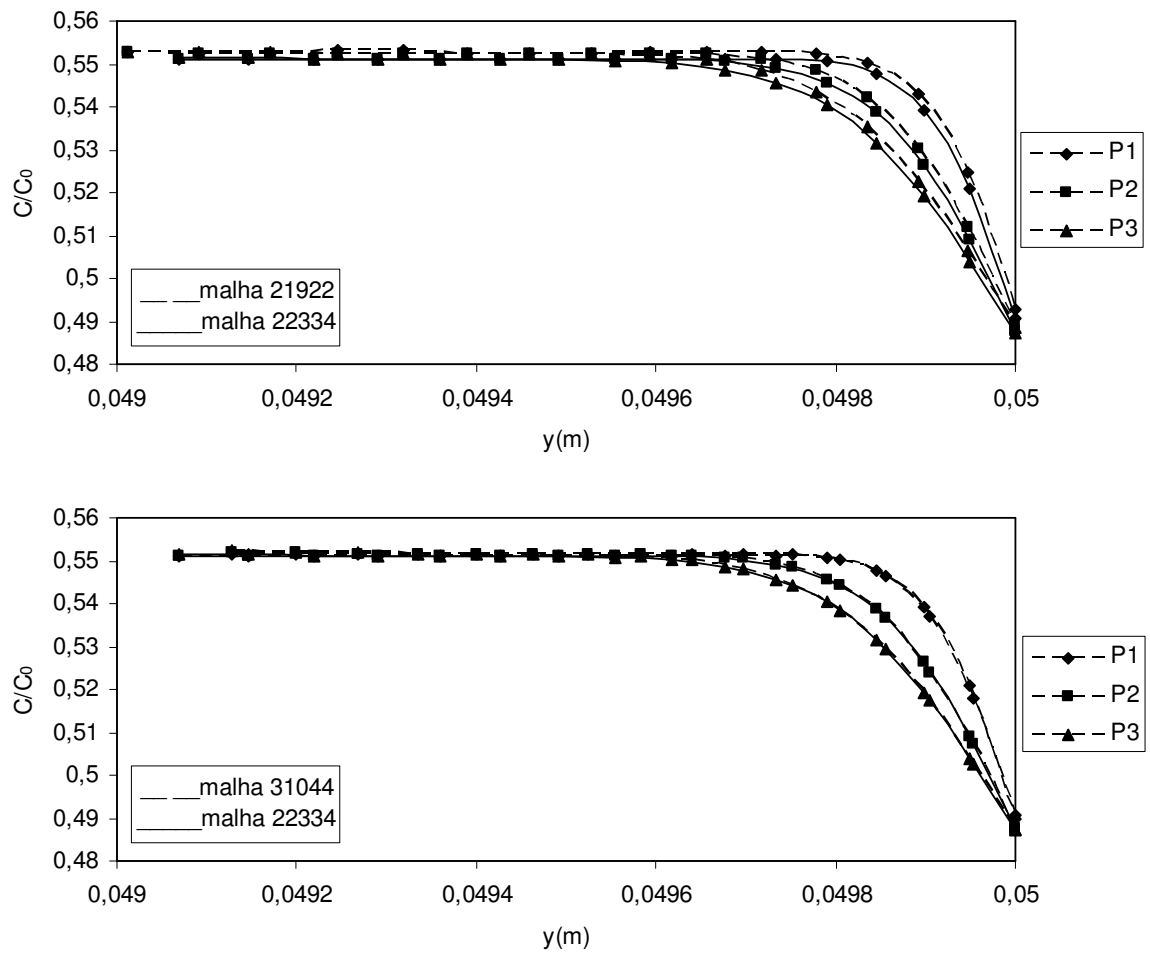


Figura 40 - Teste de malha perfil vertical de concentração próximo a superfície para o sulfeto de hidrogênio

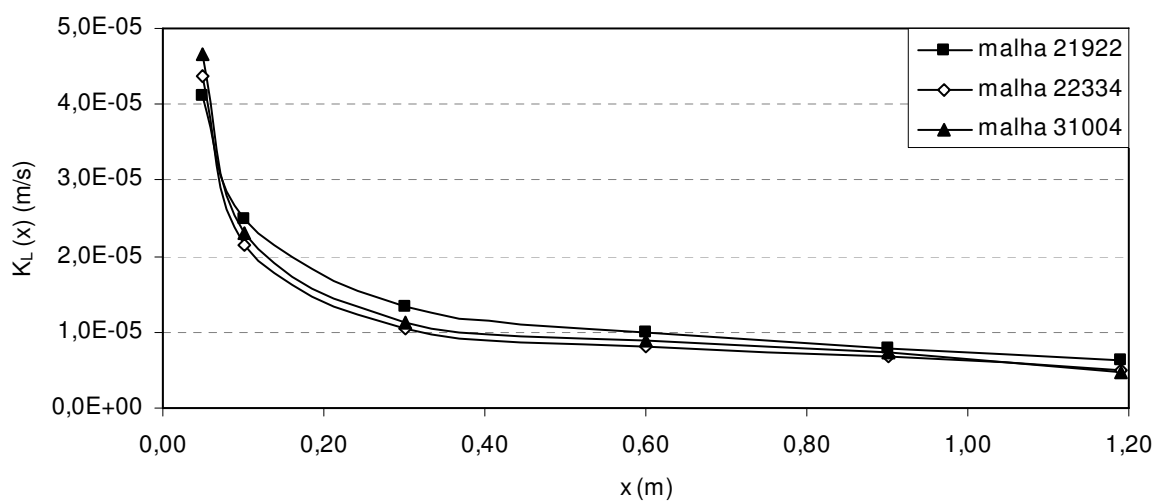


Figura 41 – Perfil horizontal de K_L na superfície livre para o sulfeto de hidrogênio no teste de malha

APÊNDICE B- LEGISLAÇÃO SOBRE ODORES E H₂S

A Resolução CONAMA 03/90 estabelece padrões de qualidade do ar para os poluentes convencionais (material particulado em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, SO₂, CO, ozônio, NO₂), porém não estabelece padrões de qualidade do ar para compostos odorantes ou para o H₂S. Entretanto, alguns estados brasileiros estabelecem padrões para poluição atmosférica por compostos odorantes como aqueles mencionados a seguir:

- A resolução SEMA (Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos) n° 041/2002, do estado do Paraná estabelece para as atividades geradoras de substâncias odoríferas, com uma taxa de emissão acima de 5.000.000 UO/h (Unidades de Odor por hora), deverão promover a instalação de equipamento, previamente analisado pelo Instituto Ambiental do Paraná, visando à captação, tratamento e controle do odor. O tipo de equipamento de remoção de odor a ser instalado dependerá das condições locais de dispersão, da proximidade de áreas habitadas e da quantidade de substâncias odoríferas emitidas, a qual deverá ser quantificada por olfatomia e expressa em Unidades de Odor lançadas na atmosfera por hora. A eficiência do equipamento de controle de odor, determinada por olfatomia (Norma VDI 3881: Olfactometry, Odour Threshold Determination, Part 1 – 4), deve ser no mínimo de 85%.
- No estado de Santa Catarina, a Lei n° 5793 de 15 de outubro de 1980 referente a proteção e melhoria da qualidade ambiental proíbem a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora. Essa lei apresenta vários compostos odorantes e seus limites de percepção de odor, para o sulfeto de hidrogênio o valor é de 0,00047 ppm.
- No estado de São Paulo, no que diz respeito ao H₂S, para o controle de emissão do gás na água, expressa no Decreto n° 8.468 de 8 de setembro de 1976, em seu artigo 19-A, a restringir o limite de lançamento de sulfeto em sistemas de esgoto a 1 mg/l. O Art. 33 afirma que fica proibida a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera, em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora. Parágrafo único - A constatação da percepção de que trata este artigo será efetuada por técnicos credenciados da CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo).

- No estado de Goiás, o regulamento da Lei nº 8544, de 17 de outubro de 1978, dispõe sobre a prevenção e controle da poluição do meio ambiente, no Capítulo II da Seção III, assim como o estado de Santa Catarina proíbe a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora. Essa lei apresenta vários compostos odorantes e seus limites de percepção de odor, para o sulfeto de hidrogênio o valor é de 0,00047 ppm.
- No Estado do Espírito Santo, até o momento, não foi encontrada uma lei específica para atividades geradoras de gases odorantes.

Segundo Carmo Jr (2005), os países europeus, Canadá, Austrália e os Estados Unidos começaram a desenvolver regulamentação para o odor desde a década de 70 e essa regulamentação criou a necessidade de padronização dos métodos de medidas. Santos et al. (2010) apresenta uma revisão sobre a legislação internacional sobre odores. A forma de legislação de alguns países europeus é apresentada abaixo:

- Na Alemanha, a lei sugere apenas como resolver o problema ou dá orientação para o licenciamento ambiental, em vista de um padrão de qualidade do ar máximo e mínimo (STUELZ e FRECHEN, 2001).
- Na Escócia, há uma legislação detalhada para a emissão de odores em estações de tratamento de esgoto. Quando de melhorias ou expansões nestas estações, uma revisão detalhada do projeto proposto deve ser feita e isso inclui uma justificativa para a seleção da tecnologia dos processos e controles na fase de planejamento e projeto. O projeto deve prever contenção de odores e tratamento adequado das disposições.
- Na Holanda, a política visa evitar a presença de odores desagradáveis tanto quanto seja possível. A avaliação é feita anualmente através de questionários e suplementada por telefone (QUADROS, 2004). Os valores limites para emissões odorantes se diferenciam dependendo do tipo de indústria emissora e a sua colocação conforme obtida nos questionários à população.

- Na Suíça, o impacto “muito alto” não é tolerado. Esse é considerado “muito alto” se uma porção relevante da população sentir-se significativamente incomodada. Para determinar o desconforto, é usado o método do questionário, que considera a reação do público, em uma escala que varia de zero a dez. A reação da população é considerada como o melhor “termômetro” para avaliar o desconforto (CARMO JR, 2005).