



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

TESE DE DOUTORADO

Título

**MODELAGEM MATEMÁTICA APLICANDO O MÉTODO DA
MÉDIA NO VOLUME E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE
COLUNAS DE LEITO FIXO APLICADAS À SEPARAÇÃO DE
COMPOSTOS BTX E *p*-XILENO**

CLEUZIR DA LUZ

FLORIANÓPOLIS – SC

2014

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

Cleuzir da Luz

**MODELAGEM MATEMÁTICA APLICANDO O MÉTODO DA
MÉDIA NO VOLUME E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE
COLUNAS DE LEITO FIXO APLICADAS À SEPARAÇÃO DE
COMPOSTOS BTX E *p*-XILENO**

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

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

Coorientadores:

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de
Souza

Prof. Dr. Brian D. Wood (Oregon State
University – USA)

Florianópolis SC, dezembro de 2014.

Cleuzir da Luz

**MODELAGEM MATEMÁTICA APLICANDO O MÉTODO DA
MÉDIA NO VOLUME E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE
COLUNAS DE LEITO FIXO APLICADAS À SEPARAÇÃO DE
COMPOSTOS BTX E *p*-XILENO**

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

Prof^ª. Dr^ª. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientador

Prof. Dr. Brian David Wood
Coorientador

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do PosENQ\UFSC

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza - Presidente

Prof. Dr. Amir Antônio Martins Oliveira Jr.

Prof. Dr. Miguel Angelo Granato

Prof^ª. Dr^ª. Cíntia Soares

Prof^ª. Dr^ª. Viviana Cocco Mariani

Prof. Dr. Adriano da Silva

Florianópolis SC, 05 de dezembro de 2014.

Dedico este trabalho:

A minha família, que tanto me incentivou nesta caminhada, especialmente aos meus queridos pais, pelo exemplo de vida e humildade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, todo-poderoso, pelo dom de vida e por ter iluminado o meu caminho durante todos esses anos, por ter me dado saúde, força, persistência, sabedoria e humildade.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade. Aos funcionários do PosENQ, principalmente ao funcionário Edevilson da Silva, pela sua presteza e profissionalismo.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro de parte desta pesquisa.

À UDESC, por entender a importância da qualificação profissional.

À minha orientadora Professora Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, que sempre esteve pronta para me ajudar com toda a sua sabedoria, paciência e interesse em repassar seus conhecimentos e pela confiança e credibilidade empregada.

Aos meus coorientadores Professor Antônio Augusto Ulson de Souza e Professor. Brian David Wood, que não mediram, esforços para que essa pesquisa se desenvolvesse.

A Adriana , pela troca de ideias, por todo apoio e incentivo.

Aos meus pais: Azirmo e Terezinha, irmãs Clenilza da Luz e Eliza da Luz e cunhados: Flavio e Iduae que me incentivaram nos momentos difíceis.

Aos grandes amigos Antonio Samel, Josiane M. Muneron de Mello, Ricardo Rezende, Eliton Fontana, por estarem sempre prontos e dispostos a trocar ideias com seus conhecimentos e valiosas sugestões.

A todos(as) os(as) amigos(as) do grupo LABSIN/LABMASSA, em especial às amigas(os) e companheiras(os) Ana Paula , Fernanda, Franciélle, Fabiola, Ingrid, Munique, Vódice e Professor Erasmo, que estiveram presentes durante esta etapa de minha vida, e que deles obtive apoio, paciência e muita amizade.

E a todos que, embora não citados, de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho.

RESUMO

Nesta tese, através da aplicação do Método da Média no Volume, desenvolveu-se o modelo matemático de duas equações para descrever o processo de separação e isomerização do *p*-xileno, visando contribuir na predição de melhores condições de operação de coluna de leito fixo. Este modelo também foi aplicado na separação de compostos BTX. O modelo matemático permitiu carregar hierarquicamente as informações físicas que descrevem os mecanismos de transferência de massa entre as escalas de comprimento (microescala até a macroescala). O modelo matemático de duas equações foi obtido para coluna de leito fixo empacotada com *pellet* catalisador usando o mecanismo de reação triangular para isomerização do *p*-xileno, considerando condição de salto na interface da partícula. Também foi obtido o modelo matemático de duas equações para coluna de leito fixo empacotada com partículas de adsorvente utilizando a isoterma linear, a isoterma de Langmuir e a isoterma competitiva de Langmuir, considerando condição de salto na interface da partícula. Foi aplicado o Método de Volumes Finitos na discretização das equações dos Problemas de Fechamento da microescala e macroescala e equações governantes de transporte de massa na escala de Darcy. As soluções foram encontradas numericamente através de um código computacional e alguns pacotes do software livre OpenFOAM®, versão 2.2.x. Foi possível resolver numericamente os Problemas de Fechamento originados da modelagem da microescala do *pellet* catalisador e da partícula do adsorvente para encontrar o tensor de difusividade efetiva da microescala sobre arranjos bidimensionais de cilindros e tridimensionais de esferas. Foram determinados numericamente os tensores de difusividade efetiva, de dispersão total, convectivo de transferência de massa, e outros tensores cruzados, sobre os arranjos bidimensionais de cilindros em linha e tridimensionais de esferas em bloco hexagonal. Resolveram-se numericamente as equações governantes de transporte de massa para a escala de Darcy (escala de projeto) usando os tensores de transporte calculados numericamente pelos problemas de fechamento e corroborou-se com dados da literatura. Foi realizada uma análise da influência de cada tensor de transporte no modelo de duas equações e

uma análise entre as correlações de Wakao e Funazkri (1978) e Wilson e Geankoplis (1966), aplicadas na separação dos compostos BTX. O modelo de duas equações apresentado neste trabalho é o modelo mais completo, considerando que contém todos os tensores de transportes calculados teoricamente.

Palavras-chave: Adsorção; Isomerização; *p*-xileno; BTX, Modelagem Matemática; Método da Média no Volume; Simulação Numérica.

ABSTRACT

In this thesis, by applying the Method of Volume Averaging, the two-equation mathematical model is developed to describe the process of separation and isomerization of *p*-xylene in order to contribute better to predict fixed bed column operating conditions. This model was also applied in the separation of BTX compounds. The two-equation mathematical model allows loading the physical hierarchical information describing the mass transfer mechanisms between the length scales (microscale until macroscale). The two-equation mathematical models were obtained to fixed bed column packed with catalyst pellets using the triangular reaction mechanism for *p*-xylene isomerization considering jump condition in the particle interface. It was also obtained the mathematical model of two equations for fixed bed column packed with adsorbent particles using linear isotherm, the Langmuir isotherm and the competitive Langmuir isotherm, considering jump condition in the particle interface. The equations from closure problems and Darcy's scale of this work were discretized using the finite volumes method. The solutions are found numerically through of a computational code and some packages from the free software OpenFOAM®, version 2.2.x. It was possible to solve numerically the closure problems, originated from modeling of microscale catalyst pellet and adsorbent particle to find the effective diffusivity tensor of microscale on arrangements two-dimensional cylinders and three-dimensional of spheres. It was determined numerically the effective diffusivity tensor, the total dispersion tensor, the convective mass transfer tensor, and other cross tensors on arrangements two-dimensional cylinders in-line and three-dimensional in hexagonal block. It was solved numerically the mass transport governing equations for the Darcy scale (project scale) using the transport tensor calculated numerically by solving the closure problems and corroborated with literature data. An analysis of the influence of each transport tensor was performed in the two-equation mathematical model and analysis between the correlations Wakao and Funazkri (1978) and Wilson and Geankoplis (1966), applied in the separation of BTX compounds. The two-equation mathematical model presented in this work is the most complete model, considering that contains all transport tensors theoretically calculated.

Keywords: Adsorption; Isomerization; *p*-xylene; BTX, Mathematical Modeling; Volume Averaging Method; Numerical Simulation.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos compostos BTX.....	193
Tabela 4.2 - Parâmetros de equilíbrio para isoterma de Langmuir e isoterma linear para compostos BTX.	196
Tabela 4.3 - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos compostos BTX.....	222
Tabela 4.4 - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos <i>p</i> -xileno e <i>m</i> -xileno (Santacesaria <i>et al.</i> (1982b)).	227
Tabela 4.5 - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos <i>p</i> -Xileno e <i>m</i> -Xileno (Minceva <i>et al.</i> (2008)).	230
Tabela 4.6 - As constantes de taxa de reação para temperatura 553 K. (Minceva <i>et al.</i> (2008)).	231

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Curva de ruptura em coluna de leito fixo (Fonte: SHAHALAM <i>et al.</i> , 1996).....	45
Figura 2.2 - Princípio de operação de um reator cromatográfico (Fonte: BORGES, 2004).	47
Figura 2.3- Isômeros de xilenos.	51
Figura 2.4 – Capacidades mundiais de produção do <i>p</i> -xileno. Fonte: PCI XYLENES & POLYESTERS (2013).....	52
Figura 2.5 – Esquema de funcionamento da separação de <i>p</i> -xileno por adsorção. Fonte: Minceva (2004).....	55
Figura 2.6 – Representação do esquema de separação/isomerização (Fonte: "Parex Process" (2006), UOP-Honeywell, USA <i>apud</i> MINCEVA <i>et al.</i> , (2008).....	57
Figura 2.7 – Volume Médio Local, <i>V</i> , contendo as fases α e β . Fonte: GRAY e LEE (1977).....	67
Figura 3.1 – Estrutura hierárquica de um meio poroso em uma Unidade de Reator de Leito Móvel Simulado.	71
Figura 3.2– Estrutura hierárquica de escalas de comprimento no meio poroso de uma coluna de catalisador que compõem o RLMS em estudo.	72
Figura 3.3 - Volume de controle (\mathcal{V}_0) para o sistema γ - κ da subseção catalítica.	73
Figura 3.4 – Mecanismo de reação triangular reversível dos xilenos... 74	
Figura 3.5- Região representativa da microescala do catalisador.	80
Figura 3.6 – Volume de controle $\mathcal{V} = \mathcal{V}_\beta + \mathcal{V}_\sigma$ para o sistema β - σ	83
Figura 3.7 - Região representativa da macroescala do catalisador.....	91
Figura 3.8 – Hierarquia de escalas de comprimento no meio poroso de uma coluna de catalisador que compõem o RLMS em estudo.....	95
Figura 3.9 - Volume de controle para o sistema γ - κ da subseção do adsorvente.	96
Figura 3.10 - Região representativa da microescala do adsorvente....	101
Figura 3.11 – Volume de controle $\mathcal{V} = \mathcal{V}_\beta + \mathcal{V}_\sigma$ para o sistema β - σ da seção adsorvente.....	112

Figura 4. 1 - Célula poliédrica representando um volume de controle do método de volumes finitos. Aadaptado de Jasak, (1996).	137
Figura 4.2- Fluxograma do algoritmo de resolução deste trabalho. ...	138
Figura 4.3 – Modelos de meio poroso periódico espacialmente da microescala. (a) arranjo bidimensional de cilindros; (b) arranjo tridimensional de esferas; (c) célula unitária de Chang.	139
Figura 4.4 – Modelos de meio poroso periódico espacialmente. (a) Arranjo bidimensional de cilindros em linha; (b) arranjo tridimensional de esferas em bloco hexagonal.....	144
Figura 4.5 – Perfis de b_x e b_y com o conjunto de condições de contorno, (i), em arranjo de cilindros para célula unitária inteira.	147
Figura 4.6 – Perfil de b_y calculado no software comercial COMSOL com o conjunto de condições de contorno (i) em arranjo de cilindros para célula unitária inteira.....	147
Figura 4.7 – Perfis de b_x e b_y com as condições de contorno, (ii), em arranjo de cilindros para célula unitária inteira.....	148
Figura 4.8 – Perfil de b_x com os conjuntos de condições de contorno (i), (ii) e (iii) em arranjo de cilindros para 1/4 da célula unitária.	149
Figura 4.9 – Validação da malha. (a) Exemplo de malha com 6400 células; (b) Variação do coeficiente difusividade efetiva da microescala em percentual.	150
Figura 4.10 – Malha e condições de contorno de 1/8 da célula unitária.	151
Figura 4.11 – Perfis de b_x , b_y e b_z em arranjo de esferas em 1/8 da célula unitária.....	151
Figura 4.12 – Solução em arranjo bidimensional de cilindros com $\varepsilon_\gamma = 0,84$, calculado $2b_x/\ell$. (a) Solução analítica de Chang (1982); (b) Solução numérica deste trabalho.	152
Figura 4.13 – Solução analítica de Chang (1982) (—) e solução numérica deste trabalho (—) resolvido na forma $2b_x/\ell$ em arranjo bidimensional de cilindros com $\varepsilon_\gamma = 0,84$	153
Figura 4.14 – Solução analítica de Chang (1982) e solução numérica deste trabalho resolvido na forma $2b_x/\ell$ em arranjo bidimensional de cilindros com $\varepsilon_\gamma = 0,875$	153

Figura 4.15 – Magnitude do campo vetorial \mathbf{b}_i calculado numericamente com $\varepsilon = 0,84$	154
Figura 4.16 – Isolinhas de $2b_x/\ell$ para a solução em arranjo bidimensional de cilindros com $\varepsilon = 0,84$: (.....) Solução de Ochoa-Tapia e Whitaker (1994); (—) Solução numérica deste trabalho.	155
Figura 4.17 – Isolinhas de $2b_x/\ell$ para a solução em arranjo bidimensional de cilindros com $\varepsilon = 0,84$: (----) Solução de Ochoa-Tapia e Whitaker (1994); (—) Solução numérica de Borges da Silva, Guelli U. Souza e Ulson de Souza, (2002).....	155
Figura 4.18 – Comparação entre a solução deste trabalho em 1/8 da célula unitária para arranjo tridimensional de esferas com Maxwell (1881) e Quintard e Whitaker (1993).....	156
Figura 4.19 – Comparação entre a solução numérica, dados experimentais e teóricos.	157
Figura 4.20 – Estudo de convergência de malha para o arranjo de cilindros em linha: (a) variação do coeficiente de dispersão longitudinal; (b) variação do coeficiente de dispersão longitudinal em percentual.	160
Figura 4.21 – Condições de contorno e malha usada para o arranjo de cilindros em linha: (a) condições de contorno para o cálculo da pressão; (b) condições de contorno para o cálculo do campo de velocidade, \mathbf{v}_β ; (c) condições de contorno para o campo de $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$	161
Figura 4.22 – Estudo de malha para o arranjo de esferas em bloco hexagonal: (a) variação de $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$ avaliada pela norma Euclidiana; (b) variação de $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$ na direção x; (c) variação de $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$ na direção y; (d) variação de $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$ na direção z.	163
Figura 4.23 – Domínio de cálculo para análise de convergência da solução usando malha para o arranjo de esferas em bloco hexagonal: (a) plano transversal sobre toda região β ; (b) 1/4 do plano transversal sobre toda região β	164
Figura 4.24 – Malha gerada em 826.552 células do arranjo de esferas em bloco hexagonal.....	165

Figura 4.25 – Condições de contorno e malha usada para o arranjo de esferas em bloco hexagonal: (a) condições de contorno para a pressão; (b) condições de contorno para o campo de velocidade, v_β . (c) condições de contorno para o campo de $b_{\beta\beta}$ 165

Figura 4.26 – Quatro campos de velocidade v_β : (a)-(b) $Re=0,0001$; (c)-(d) $Re=0,1$; (e)-(f) $Re=0,6$; (g)-(h) $Re=200$, calculados para v_x e v_y , respectivamente..... 167

Figura 4.27 - Quatro campos de velocidade v_β : (a)-(c) $Re=0,01$; (d)-(f) $Re=0,1$; (g)-(i) $Re=0,6$; (j)-(m) $Re=200$ calculados para v_x , v_y e v_z , respectivamente. 168

Figura 4.28 - Análise de convergência da solução do campo b para $Re=0,01$: (a) resíduo de b_x , b_y e b_z em função das iterações; (b) Resíduo de v_x , v_y e v_z em função das iterações; (c) resíduo da pressão em função das iterações; (d) comportamento da pressão ao longo do tempo; (d)-(g) análise da convergência de b_x , b_y e b_z em função das iterações, respectivamente. 170

Figura 4.29 - Análise de convergência da solução do campo b para $Re=0,1$: (a) resíduo de b_x , b_y e b_z em função das iterações; (b) resíduo de v_x , v_y e v_z em função das iterações; (c) resíduo da pressão em função das iterações; (d) comportamento da pressão ao longo do tempo; (d)-(g) análise da convergência de b_x , b_y e b_z em função das iterações, respectivamente. 172

Figura 4.30 - Análise de convergência da solução do campo b para $Re=6$: (a) resíduo de b_x , b_y e b_z em função das iterações; (b) resíduo de v_x , v_y e v_z em função das iterações; (c) resíduo da pressão em função das iterações; (d) comportamento da pressão ao longo do tempo; (d)-(g) análise da convergência de b_x , b_y e b_z em função das iterações, respectivamente. 173

Figura 4.31 - Análise de convergência da solução do campo b para $Re=200$: (a) resíduo de b_x , b_y e b_z em função do tempo; (b) resíduo de v_x , v_y e v_z em função do tempo; (c) resíduo da pressão em função do tempo; (d) comportamento da pressão ao longo do tempo; (d)-(g) análise da convergência de b_x , b_y e b_z em função do tempo, respectivamente.....	174
Figura 4.32 - Perfil do campo $b_{\beta\beta}$ para cada componente b_x , b_y , b_z e magnitude de $b_{\beta\beta}$: (a)-(d) $Re=0,001$; (e)-(h) $Re=6$; (i)-(m) $Re=200$	176
Figura 4.33 – Comparação dos resultados teóricos e experimentais da dispersão longitudinal com o número de Peclet para arranjos de cilindro em linha e esferas em bloco hexagonal.....	177
Figura 4.34 – Comparação dos resultados teóricos e experimentais da dispersão lateral com o número de Peclet para arranjos de cilindro em linha e esferas em bloco hexagonal.....	178
Figura 4.35 – Malha com as respectivas condições de contorno para o cálculo do campo $b_{i\sigma\sigma}$	179
Figura 4.36 – (a) magnitude da variável de fechamento $b_{\sigma\sigma}$; (b) perfil de $b_{\sigma\sigma x}$; (c) perfil de $b_{\sigma\sigma y}$; (d) perfil de $b_{\sigma\sigma z}$	180
Figura 4.37 – Condições de contorno e malha usados para o arranjo de esferas em bloco hexagonal no cálculo de $t_{i\beta}$	181
Figura 4.38 – Variação do tensor de transporte convectivo com o número de Reynolds: (a) $u_{\beta x}$; (b) $u_{\beta y}$; (c) $u_{\beta z}$; (d) $hu_{\beta x}$; (e) $hu_{\beta y}$ e (f) $hu_{\beta z}$	182
Figura 4.39 – Variação do tensor de transporte convectivo com o número de Sherwood: (a) $u_{\beta x}$; (b) $u_{\beta y}$; (c) $u_{\beta z}$; (d) $hu_{\beta x}$; (e) $hu_{\beta y}$ e (f) $hu_{\beta z}$	186
Figura 4.40 – Perfil de t_{β} : (a) $Re=0,01$; (b) $Re=6$; (c) $Re=54$	189

Figura 4.41 – Malha com as respectivas condições de contorno para o cálculo de $t_{i\sigma}$.	190
Figura 4.42 – Perfil de $t_{i\sigma}$. (a) Sherwood de 0,01; (b) Sherwood de 1; (c) Sherwood de 100;.....	190
Figura 4.43 – Variação das componentes $u_{\sigma x}$, $u_{\sigma y}$ e $u_{\sigma z}$ do tensor de transporte $\mathbf{u}_{i\sigma}$ com o número de Sherwood.	191
Figura 4.44 - Isoterma de adsorção monocomponente para o (a) benzeno; (b) tolueno; (c) <i>o</i> -xileno (dp = $8,5 \times 10^{-4}$ m, M = 0,5 g e T = 23° C).	195
Figura 4.45 - Malha da coluna de leito fixo e curvas de ruptura experimental e simulada do Benzeno para diferentes malhas para h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) coluna e malha convergida (6800 células) usada na simulação numérica; (b) malhas 250, 400, 600, 1600, 3600, 5600 e 6800 células com isoterma de Langmuir usando h_{Wakao} ; (c) malhas 250, 400, 600, 1600, 3600, 5600 e 6800 células com isoterma linear usando h_{Wakao} ; (d) malhas 250, 400, 600, 1600, 3600, 5600 e 6800 células com isoterma de Langmuir usando h_{Wilson} ; (e) malhas 250, 400, 600, 1600, 3600, 5600 e 6800 células com isoterma linear usando h_{Wilson}	199
Figura 4.46 - Curvas de ruptura experimental e simulada do benzeno omitindo um a um dos tensores de transporte do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) isoterma de Langmuir usando h_{Wakao} ; (b) isoterma linear usando h_{Wakao} ; (c) isoterma de Langmuir usando h_{Wilson} ; (d) isoterma linear usando h_{Wilson} ;	202
Figura 4.47 - Curvas de ruptura experimental e simulada do benzeno omitindo os tensores $\mathbf{D}_{B\sigma\sigma}^*$, $\mathbf{u}_{B\beta}$ e $\mathbf{u}_{B\sigma}$ do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) isoterma de Langmuir usando h_{Wakao} ; (b) isoterma linear usando h_{Wakao} ; (c) isoterma de Langmuir usando h_{Wilson} ; (d) isoterma linear usando h_{Wilson} ;	203
Figura 4.48 - Curvas de ruptura experimental e simulada do composto benzeno, fazendo a comparação de modelos usou-se h_{Wakao} e h_{Wilson} . (a) Isoterma de Langmuir; (b) Isoterma linear.....	206

Figura 4.49 - Curvas de ruptura experimental e simulada do benzeno usando isoterma linear.....	207
Figura 4.50 - Curvas de ruptura experimental e simulada do tolueno omitindo um a um os tensores de transporte do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) isoterma de Langmuir usando h_{Wakao} ; (b) isoterma linear usando h_{Wakao} ; (c) isoterma de Langmuir usando h_{Wilson} ; (d) isoterma linear usando h_{Wilson} ;	208
Figura 4.51 - Curvas de ruptura experimental e simulada do tolueno omitindo os tensores $D_{T\sigma\sigma}^*$, $u_{T\beta}$ e $u_{T\sigma}$ do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) isoterma de Langmuir usando h_{Wakao} ; (b) isoterma linear usando h_{Wakao} ; (c) isoterma de Langmuir usando h_{Wilson} ; (d) isoterma linear usando h_{Wilson}	210
Figura 4.52- Curvas de ruptura experimental e simulada do tolueno, fazendo a comparação de modelos que fez uso de h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) isoterma de Langmuir; (b) isoterma linear.....	212
Figura 4.53 - Curvas de ruptura experimental e simulada do tolueno usando isoterma não linear de Langmuir.	213
Figura 4.54 - Curvas de ruptura experimental e simulada do <i>o</i> -xileno omitindo um a um dos tensores de transporte do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) isoterma de Langmuir usando h_{Wakao} ; (b) isoterma linear usando h_{Wakao} ; (c) isoterma de Langmuir usando h_{Wilson} ; (d) isoterma linear usando h_{Wilson}	214
Figura 4.55 - Curvas de ruptura experimental e simulada do <i>o</i> -xileno omitindo os tensores $D_{X\sigma\sigma}^*$, $u_{X\beta}$ e $u_{X\sigma}$ do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} . (a) isoterma não linear de Langmuir usando h_{Wakao} ; (b) isoterma linear usando h_{Wakao} ; (c) isoterma não linear de Langmuir usando h_{Wilson} ; (d) isoterma linear usando h_{Wilson} ;	216
Figura 4.56 - Curvas de ruptura experimental e simulada do composto <i>o</i> -xileno, fazendo a comparação de modelos usando h_{Wakao} e h_{Wilson} . (a) Isoterma de Langmuir; (b) Isoterma linear.	218

Figura 4.57 - Curvas de ruptura experimental e simulada do composto <i>o</i> -xileno usando isoterma não linear de Langmuir.	219
Figura 4.58 - Curvas de ruptura experimental e simulada dos compostos BTX: comparação do modelo tradicional, considerando $D_{i\beta\beta}^*$ e $D_{i\sigma\sigma}^*$, com o modelo de duas equações, considerando $D_{i\beta\beta}^*$, $D_{i\sigma\sigma}^*$, $u_{i\beta}$ e $u_{i\sigma}$ usando h_{Wakao} . (a) Benzeno; (b) Tolueno; (c) <i>o</i> -Xileno.....	220
Figura 4.59 - Curvas de ruptura simulada deste trabalho e simulada/experimental de Luz <i>et al.</i> (2013b) dos compostos BTX com isoterma multicomponente de Langmuir: (a) coeficiente de transferência de massa, h_{Wakao} , pela correlação Wakao e Funazkri (1978); (b) coeficiente de transferência de massa, h_{Wilson} , pela correlação Wilson e Geankoplis (1966).....	224
Figura 4.60 - Curvas de ruptura experimental e simulada dos compostos BTX com isoterma multicomponente com h_{Wakao} e h_{Wilson}	225
Figura 4.61 - Curvas de ruptura experimental de Luz <i>et al.</i> (2013b) e simulada deste trabalho usando modelo de duas equações com e sem u_{β} , u_{σ} . (a) o coeficiente de transferência de massa, h_{Wakao} , pela correlação Wakao e Funazkri (1978); (b) o coeficiente de transferência de massa, h_{Wilson} , pela correlação Wilson e Geankoplis (1966).....	226
Figura 4.62 - Curvas de ruptura dos dados experimentais de (Santacesaria <i>et al.</i> , 1982b) e simulada deste trabalho para mistura de <i>p</i> -xileno e <i>m</i> -xileno.	229
Figura 4.63 - Curvas de ruptura dos dados de Cappellazzo <i>et al.</i> (1991) e Minceva <i>et al.</i> (2008) e simulada deste trabalho para isomerização do <i>p</i> -xileno.	232
Figura 6.1 Diagrama esquemático do RLMS com reação $A \rightarrow B + C$. Fonte: MINCEVA <i>et al.</i> (2008).....	238

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$a_v _{\beta\sigma}$	Área interfacial $\beta - \sigma$ por unidade de volume \mathcal{V}_γ	[L/L]
$a_v _{\gamma\kappa}$	Área interfacial $\gamma - \kappa$ por unidade de volume \mathcal{V}_γ ou \mathcal{V}_ω	[L/L]
$\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$	Área interfacial $\gamma - \kappa$ contida no volume de controle \mathcal{V}_γ ou \mathcal{V}_ω	[L ²]
$\mathcal{A}_{\gamma e}$	Área interfacial nas entradas e saídas da fase γ	[L ²]
$\mathcal{A}_{\beta\sigma}$	Área interfacial $\beta - \sigma$ contida no volume de controle \mathcal{V}_ω	[L ²]
$\mathcal{A}_{\beta e}$	Área interfacial nas entradas e saídas da fase β	[L ²]
$\mathcal{A}_{\sigma e}$	Área interfacial nas entradas e saídas da fase σ	[L ²]
$\mathbf{B}_{\beta\sigma}$	Tensor de fase geométrico	
\mathbf{b}	Variável de fechamento associada com determinada fase ou região	[L]
b_n	Componente da variável de fechamento na direção n	[L]
C	Concentração na fase fluida	[M/L ³]
C_{ix}	Concentração pontual da espécie i na fase ou região x	[M/L ³]
C_{Si}	Concentração da espécie i na superfície do sólido	[M/L ²]
$\langle C_{ix} \rangle$	Concentração média superficial da espécie i na fase ou região x	[M/L ³]
$\langle C_{ix} \rangle^x$	Concentração média intrínseca da espécie i na fase ou região x	[M/L ³]
\tilde{C}_{ix}	Desvio espacial da concentração da espécie i na fase ou região x	[M/L ³]
\mathcal{D}_x	Difusividade molecular da espécie química na fase ou região x	[L ² /T]
$\mathbf{D}_{i\sigma}$	Tensor difusividade efetiva da espécie i na	[L ² /T]

	região ω	
$D_{efi} \Big _{yk}$	Tensor difusividade efetiva na microescala da espécie i	$[L^2 / T]$
$D_{i\sigma}^*$	Tensor difusividade efetiva da espécie i na região σ	$[L^2 / T]$
$D_{i\beta\beta}^*$	Tensor dispersão total da espécie i na fase β	$[L^2 / T]$
$D_{i\beta\sigma}^*$	Tensor cruzado de dispersão total da espécie i na fase β	$[L^2 / T]$
$D_{i\sigma\beta}^*$	Tensor cruzado de difusividade efetiva da espécie i na região σ	$[L^2 / T]$
$u_{i\beta}$	Tensor de transporte convectivo da espécie i na região β	[Adim.]
$u_{i\sigma}$	Tensor de transporte difusivo da espécie i na região σ	[Adim.]
I	Tensor identidade	[Adim.]
k_i	Constante específica de reação	$[T^{-1}]$
k_T	Coefficiente de transferência de massa na seção catalítica	$[T^{-1}]$
h	Coefficiente de transferência de massa	$[T^{-1}]$
h_{Wakao}	Coefficiente de transferência de massa na seção adsorvente calculado pela correlação de Wakao e Funazkri (1978).	$[T^{-1}]$
h_{Wilson}	Coefficiente de transferência de massa na seção adsorvente calculado pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966).	$[T^{-1}]$
K_i, q_{max}	Constante de equilíbrio de isoterma de adsorção linear da espécie i	[L]
K_i^*	Variável definida pela equação (3.244)	
ℓ_j	Vetor posição relacionado com a periodicidade do modelo ($j=1,2,3$)	[L]
ℓ_x	Comprimento característico associado com a fase ou região x	[L]
D_c	Diâmetro da coluna de leito fixo	[L]

L_c	Comprimento da coluna de leito fixo	[L]
L	Comprimento característico	[L]
L_C, L_{C1}	Comprimento característico associado com o gradiente das concentrações médias intrínsecas da fase γ	[L], [L]
L_B, L_{B1}	Comprimento característico associado com o gradiente das concentrações médias intrínsecas da fase β	[L]
$L_\Sigma, L_{\Sigma 1}$	Comprimento característico associado com o gradiente das concentrações médias intrínsecas da fase σ	[L]
L_ε	Comprimento característico associado com o gradiente da fração volumétrica da fase considerada	[L]
$\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$	Vetor unitário normal à área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$	
$\mathbf{n}_{\beta\sigma}$	Vetor unitário normal à área $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$	
Q	Vazão volumétrica	[L ³ / T]
Q_s	Vazão volumétrica da fase sólida	[L ³ / T]
\mathbf{r}	Vetor posição	[L]
r_o	Raio do volume de controle da microescala	[L]
r_1	Raio do volume de controle da macroescala	[L]
$R_i'' = R_i$	Taxa de reação da espécie i	[M / L ² T]
t	Tempo	[T]
t^*	Tempo de permutação; Tempo característico do processo	[T], [T]
u_s	Velocidade da fase sólida	[L / T]
v	Velocidade superficial da fase fluida	[L / T]
v_β	Velocidade do fluido na região β	[L / T]

$\langle v_{\beta} \rangle^{\beta}$	Velocidade média intrínseca do fluido na região β	[L/T]
\tilde{v}_{β}	Desvio espacial da velocidade na região β	[L/T]
V_x, \mathcal{V}_x	Volume da fase ou região x contido no volume de controle considerado	[L ³]
\mathcal{V}_{ω}	Volume de controle para o sistema $\gamma-\kappa$ do catalisador ou do adsorvente	[L ³]
\mathcal{V}	Volume de controle para o sistema $\beta-\sigma$ do catalisador ou do adsorvente	[L ³]
Γ	Domínio de cálculo em forma de arco na interface $\beta-\sigma$ usado para analisar a convergência da malha esférica em blocos hexagonal (Figuras 23 (a)-(b)).	[L]
\mathbf{x}	Vetor posição que localiza o centroide do volume de controle	[L]
\mathbf{y}_x	Vetor posição relativo ao centroide que localiza os pontos na fase ou região x da escala considerada	[L]
$b_{i\gamma}$	Variável de fechamento associada à microescala - espécie i (fase γ)	[M / L ³]
$s_{i\gamma}$	Variável de fechamento associada à microescala - espécie i (fase γ)	[M / L ³]
$\psi_{i\gamma}$	Variável de fechamento associada à microescala - espécie i (fase γ)	[M / L ³]
$b_{i\beta\beta}$	Variável de fechamento associada à macroescala - espécie i (fase β)	[M / L ³]
$b_{i\sigma\sigma}$	Variável de fechamento associada à macroescala - espécie i (região σ)	[M / L ³]
$b_{i\beta\sigma}$	Variável de fechamento associada à macroescala - espécie i (fase β e região σ)	[M / L ³]
$b_{i\sigma\beta}$	Variável de fechamento associada à macroescala - espécie i (região σ e fase β)	[M / L ³]
$t_{i\beta}$	Variável de fechamento associada à macroescala - espécie i (fase β)	[M / L ³]
$t_{i\sigma}$	Variável de fechamento associada à macroescala - espécie i (região σ)	[M / L ³]

$\varphi_{i\beta}$	Variável de fechamento associada à macroescala - espécie i (fase β)	$[M / L^3]$
$\varphi_{i\sigma}$	Variável de fechamento associada à macroescala - espécie i (região σ)	$[M / L^3]$

Letras Gregas

β	Fase da macroescala do catalisador ou do adsorvente	
σ	Região da macroescala do catalisador ou do adsorvente	
γ	Fase da microescala do catalisador ou do adsorvente	
\mathcal{K}	Região da microescala do catalisador ou do adsorvente	
ε	Porosidade	
ε_p	Porosidade da partícula	
ε_γ	Porosidade da fase σ	
ε_x	Fração volumétrica da fase ou região \mathcal{X}	
i	Referente às espécies químicas	

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	35
1.1 OBJETIVOS DA TESE DE DOUTORADO	35
1.1.1 Objetivo Geral	35
1.1.1.1 <i>Objetivos Específicos</i>	35
1.2 METODOLOGIA MATEMÁTICA E NUMÉRICA DA TESE	36
1.2.1 Caracterização do Problema	36
1.2.2 Metodologia	39
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES BTX E P-XILENO	43
2.1.1 Princípios fundamentais de adsorção	43
2.1.2 Adsorção em coluna de leito fixo	44
2.1.3 Unidade de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS)	46
2.1.4 Modelos de Isoterma de Adsorção	48
2.1.4.1 Isoterma de Adsorção Linear para Sistemas Monocomponentes ...	48
2.1.4.2 Isoterma de Adsorção de Langmuir para Sistemas Monocomponentes	48
2.1.4.3 Isoterma de Adsorção para Misturas baseado na Isoterma de Langmuir	49
2.2 XILENOS	50
2.2.1 História do Xileno	50
2.2.2 Consumo e dados da produção de xileno	52
2.2.2.1 <i>Produção de p-xileno a partir da separação da mistura de xilenos</i>	54
2.2.2.2 <i>Produção de p-xileno a partir da isomerização</i>	56
2.2.3 Estado da arte sobre o p-xileno	57
2.3 COMPOSTOS BTX	63
2.4 FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA PARA MODELAGEM MATEMÁTICA	64
2.4.1 Motivação para o uso do Método da Média no Volume	64
2.4.2 Método da Média no Volume	66
2.4.2.1 <i>Definições</i>	66

2.4.2.2 Teorema da Média Espacial.....	68
--	----

CAPÍTULO 3 MODELAGEM MATEMÁTICA..... 71

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA COLUNA DE LEITO FIXO CATALÍTICA	72
---	----

3.1.1 Modelagem Matemática da Microescala do Catalisador	72
--	----

3.1.2 Modelagem Matemática da Macroescala do Catalisador	83
--	----

3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DA SEÇÃO ADSORVENTE.....	95
---	----

3.2.1 Modelagem Matemática da Microescala do Adsorvente.....	96
--	----

3.2.1.1 Modelagem Matemática da Microescala usando isoterma Linear	97
--	----

3.2.1.2 Modelagem Matemática da Microescala usando isoterma de Langmuir.....	103
--	-----

3.2.1.3 Modelagem Matemática da Microescala usando isoterma de Langmuir Competitiva	107
---	-----

3.2.2 Modelagem Matemática da Macroescala	111
---	-----

3.2.2.1 Modelagem Matemática da Macroescala usando isoterma Linear	112
--	-----

3.2.2.2 Modelagem Matemática da Macroescala usando Isoterma de Langmuir.....	121
--	-----

3.2.2.3 Modelagem Matemática da Macroescala usando Isoterma de Langmuir Competitiva	127
---	-----

CAPÍTULO 4 METODOLOGIA NUMÉRICA E RESULTADOS 135

4.1 – METODOLOGIA NUMÉRICA	135
----------------------------------	-----

4.1.1 Método de Volumes Finitos	135
---------------------------------------	-----

4.1.2 Software e algoritmos.....	136
----------------------------------	-----

4.1.3 Formulação Numérica para os Problemas de Fechamento da Microescala	138
--	-----

4.1.4 Formulação Numérica para os Problemas de Fechamento da Macroescala.....	141
---	-----

4.1.5 Formulação Numérica para as Equações de transporte na Escala de Darcy.	145
---	-----

4.2 – RESULTADOS NUMÉRICOS.....	145
---------------------------------	-----

4.2.1 Resultados Numéricos da Microescala.....	145
--	-----

4.2.1.1 Célula inteira do arranjo de cilindros (2D).....	146
4.2.1.2 Um quarto da célula do arranjo de cilindros (2D)	148
4.2.1.3 Um oitavo da célula do arranjo de esferas (3D).....	150
4.2.1.4 Validação do cálculo da difusividade efetiva em 2D e 3D.....	152
4.2.2 Resultados Numéricos da Macroescala.....	158
4.2.2.1 Tensor de dispersão total ($D_{i\beta\beta}^*$).....	158
4.2.2.2 Tensores de difusividade efetiva ($D_{i\sigma\sigma}^*$)	178
4.2.2.3 Tensor de transporte convectivo do adsorvente ($u_{i\beta}$).....	180
4.2.2.4 Tensor difusivo ($u_{i\sigma}$)	189
4.2.2.5 Aplicação do modelo na separação monocomponente de Benzeno, Tolueno e o-Xileno (BTX) em coluna de leito fixo	192
4.2.2.6 Aplicação do modelo de duas equações na separação multicomponente de BTX em coluna de leito fixo.....	222
4.2.2.7 Aplicação do modelo na separação multicomponente de p- Xileno e m-Xileno em coluna de leito fixo	227
4.2.2.8 Aplicação do modelo na isomerização de p-Xileno em coluna de leito fixo	229
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES	233
CAPÍTULO 6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	237
6.1 APLICAÇÃO EM REATOR DE LEITO MÓVEL SIMULADO (RLMS)	237
6.1.1 Modo de operação do RLMS	237
6.2 APLICAÇÃO EM BIODEGRADAÇÃO	239
6.3 APLICAÇÃO EM DIFERENTES FASES	239
6.4 ESTUDO DE MALHAS.....	240
6.5 MODELO DE UMA EQUAÇÃO.....	240
REFERÊNCIAS	241
APÊNDICES	255
APÊNDICE A - MODELAGEM MATEMÁTICA DA SEÇÃO CATALÍTICA	255

APÊNDICE A.1	- MODELAGEM MATEMÁTICA DA MICROESCALA DO CATALISADOR.....	255
APÊNDICE A.2	- MODELAGEM MATEMÁTICA DA MACROESCALA DO CATALISADOR.....	284
APÊNDICE B	- MODELAGEM MATEMÁTICA DA SEÇÃO ADSORVENTE.....	309
APÊNDICE B.1	MODELAGEM MATEMÁTICA DA MICROESCALA DO ADSORVENTE.....	309
<i>Apêndice B.1.1</i>	<i>Modelagem Matemática da Microescala usando isoterma Linear.....</i>	<i>310</i>
<i>Apêndice B.1.2</i>	<i>Modelagem Matemática da Microescala usando isoterma de Langmuir.....</i>	<i>329</i>
<i>Apêndice B.1.3</i>	<i>Modelagem Matemática da Microescala usando isoterma de Langmuir Competitiva.....</i>	<i>343</i>
APÊNDICE B.2	MODELAGEM MATEMÁTICA DA MACROESCALA DO ADSORVENTE.....	359
<i>Apêndice B.2.1</i>	<i>Modelagem Matemática da Macroescala usando isoterma Linear.....</i>	<i>360</i>
<i>Apêndice B.2.2</i>	<i>Modelagem Matemática da Macroescala usando Isoterma Não-Linear de Langmuir.....</i>	<i>381</i>
<i>Apêndice B.2.3</i>	<i>Modelagem Matemática da Macroescala usando Isoterma de Langmuir Competitiva.....</i>	<i>391</i>

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVOS DA TESE DE DOUTORADO

1.1.1 Objetivo Geral

Realizar a modelagem matemática das colunas de leito fixo de adsorção e de reação, resolver os Problemas de Fechamento numericamente e usá-los nas equações de transporte para escala de Darcy ou escala de projeto, aplicando-se à separação de Benzeno, Tolueno, Xileno e *p*-Xileno e na isomerização do *p*-Xileno.

1.1.1.1 Objetivos Específicos

- realizar a modelagem matemática através da aplicação do Método da Média no Volume de uma coluna de leito fixo, empacotada com *pellets* de catalisador, que podem compor uma Unidade de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS), utilizando o mecanismo de reação triangular estudado por Cappellazzo *et al.* (1991) e Minceva *et al.* (2008). Assim, obtém-se o chamado modelo de duas equações que descrevem a condição de salto na interface da partícula;
- realizar a modelagem matemática através da aplicação do Método da Média no Volume de uma coluna de leito fixo, empacotada com partículas de adsorvente, que podem compor uma Unidade de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS), utilizando isoterma linear, isoterma não linear de Langmuir e isoterma competitiva de Langmuir. Aqui obtém-se o chamado modelo de duas equações que descrevem a condição de salto na interface da partícula;
- carregar todas as informações fenomenológicas da microescala para macroescala, obtendo todos os tensores de transporte do sistema analiticamente, deixando-os na dependência da resolução dos chamados problemas de fechamento (problemas de valor de contorno com menor complexidade);
- aplicar o Método de Volumes Finitos na discretização das equações dos Problemas de Fechamento da microescala e

macroescala e equações governantes de transporte de massa na escala de Darcy (escala de projeto);

- resolver numericamente o Problema de Fechamento originado da modelagem da microescala do *pellet* catalisador e da partícula do adsorvente para encontrar o tensor de difusividade efetiva da microescala sobre arranjos 2D de cilindros e 3D de esferas, os quais foram corroborados com dados da literatura;
- resolver numericamente as equações dos Problemas de Fechamento originados da modelagem da macroescala do catalisador e do adsorvente para encontrar os tensores de transporte sobre arranjos 2D de cilindros em linha e 3D de esferas em bloco hexagonal, os quais foram corroborados com a literatura;
- realizar uma análise destes tensores em função dos números adimensionais de Peclet, Reynolds e Sherwood;
- resolver numericamente as equações governantes de transporte de massa para a escala de Darcy (escala de projeto) usando os tensores de transporte calculados numericamente pelos Problemas de Fechamento. Aplicar este modelo para isomerização e separação do *p*-xileno e separação dos compostos BTX;
- estudar a influência de cada tensor de transporte no modelo de duas equações;
- estudar as correlações de Wakao e Funazkri (1978) e Wilson e Geankoplis (1966).

1.2 METODOLOGIA MATEMÁTICA E NUMÉRICA DA TESE

1.2.1 Caracterização do Problema

Os xilenos são utilizados em larga escala industrial de solventes ou intermediários para muitos derivados (BECK e HAAG, 1997 *apud* MINCEVA e RODRIGUES, 2002). A fração de aromáticos C_8 em uma refinaria é constituída essencialmente por quatro isômeros de xileno: orto, meta, para-xileno e etilbenzeno. O *p*-xileno é aquele com maior importância industrial, pois é amplamente utilizado na fabricação de fibras sintéticas (MINCEVA *et al.*, 2008). Segundo Minceva e Rodrigues (2002), a utilização de filmes e fibras de poliéster tem

aumentado rapidamente nos últimos anos, principalmente nos países do Pacífico. Portanto o consumo de *p*-xileno também tem aumentado.

O trabalho de Minceva *et al.* (2008) é inovador e muito importante no que se refere à aplicação da tecnologia de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS) para separação de *p*-xileno por isomerização da mistura de xilenos.

É notório que toda a fenomenologia do transporte de massa ocorre nas subseções da Unidade RLMS, mais especificamente nas colunas de leito fixo empacotadas de adsorvente ou *pellets* de catalisador. Portanto, o estudo dos fenômenos de transporte de massa na coluna de leito fixo é essencial para modelagem matemática de toda a Unidade de RLMS.

Os compostos BTX, benzeno, tolueno e xilenos, presentes nos efluentes das indústrias do petróleo são hidrocarbonetos de elevada massa molar e de difícil remoção. Estes compostos apresentam um elevado potencial de contaminação devido às suas propriedades neurotóxicas, carcinogênicas e teratogênicas, representando um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano (MURATA, TSUJIKAWA e KAWANISHI, 1999). A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) classificou estes compostos como contaminantes de prioridade química devido às suas propriedades tóxicas (DEAN, 1985; MANAHAN, 1992). Eles são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica e potencial mutagênico, mesmo em pequenas concentrações. O benzeno é o mais tóxico dentre os compostos BTX, devido à sua confirmada ação carcinogênica, podendo causar leucemia e tumores em múltiplos órgãos. Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa (DEAN, 1985; MANAHAN, 1992; GUELLI, LUZ e MELLO, 2011). A portaria 1.469/2000, do Ministério da Saúde, estabelece os seguintes limites para estes hidrocarbonetos presentes em água potável: 5µg/L no caso do benzeno, 170µg/L para o tolueno e 300µg/L para os xilenos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

Segundo Lin e Huang (1999), existem várias tecnologias de tratamentos para a remoção desses compostos orgânicos em efluentes aquosos, tais como: processos biológicos, incineração, oxidação e adsorção. Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens; porém, o método de adsorção é mais efetivo para o tratamento de efluentes; além disso, os outros processos geralmente são caros e não conseguem alcançar os limites estabelecidos para a concentração do efluente descartado nos corpos d'água.

No geral, pesquisas para a remoção desses compostos por adsorção têm sido realizadas para componentes puros. Entretanto, muitos problemas que aparecem na prática da engenharia envolvem misturas de compostos. Medições experimentais das cinéticas de adsorção e isothermas de equilíbrio de adsorção multicomponente são complexas para se analisar, especialmente quando o número de componentes ultrapassa dois e quando se tem a influência da dissociação, força iônica e temperatura (KOUYOUMDJIEV, 1992).

Em geral, o meio poroso dos adsorventes ou partículas de catalisador, que recheiam estas colunas de leito fixo, possui uma variação em termos de escala desde os microporos até os macroporos.

Nos microporos é onde ocorre intensamente a adsorção. Todas as moléculas estão adsorvidas, pois nunca escapam do campo de força da superfície sólida, nem mesmo quando estão localizadas no centro do poro. Já nos meso e macroporos, a molécula no centro do poro pode não sofrer a ação desse campo de força. Logo, há duas fases no adsorvente: aquela adsorvida na sua superfície e uma outra fase fluida no interior do poro (RUTHVEN, 1984).

Dois abordagens são possíveis quando há o interesse de realizar o projeto de adsorvedores ou reatores catalíticos de leito fixo. A primeira abordagem consiste na escolha de um modelo matemático apropriado que descreva o processo. Na segunda abordagem, é realizada uma análise completamente empírica em escala laboratorial, na qual são realizados diversos experimentos cinéticos e de equilíbrio para a obtenção dos parâmetros experimentais para, posteriormente, prever as condições operacionais utilizadas em uma coluna de adsorção ou reação. Quando se deseja resultados mais próximos do real fenômeno físico o uso de parâmetros experimentais ajustáveis ao modelo nem sempre é uma solução para o problema, sendo que estes parâmetros ajustáveis podem acarretar erros na solução do problema físico. Alguns desses parâmetros ajustáveis são: difusividade efetiva, dispersão axial e coeficiente convectivo de transferência de massa.

Um método de modelagem matemática muito usado na literatura, chamado de Método da Média no Volume, faz com que os coeficientes supracitados tenham uma formulação teórica, nos quais são carregados hierarquicamente entre as escalas do adsorvente (WHITAKER, 1999). Portanto, este método pode ser usado para prever teoricamente estes coeficientes, tal como pode ser visto em alguns importantes trabalhos: Whitaker (1986), Quintard e Whitaker (1998) e Wood *et al.* (2003).

A possibilidade de prever teoricamente os coeficientes supracitados vai de encontro com o que conclui o trabalho de Azevedo e

Rodrigues (1999b), em que realizaram estudos de projeto de um LMS considerando os efeitos da resistência à transferência de massa. Neste trabalho os autores ressaltam que, embora os modelos de equilíbrio resultem em ferramentas poderosas de projeto, num processo real os efeitos de dispersão axial e transferência de massa geralmente estão presentes e as condições de separação calculadas por estes modelos podem não se aplicar.

Assim, a eficiência do processo de separação por adsorção e/ou reação pode ser predita caso se possua parâmetros confiáveis para o modelo matemático. Esses parâmetros, que dependem de ajustes por dados experimentais, podem não mostrar a realidade do problema físico. Na literatura é comum verificar que parâmetros ajustáveis, como a difusividade efetiva, são ajustados através de modelos tais como de difusão homogênea e difusão no filme e no poro usando dados experimentais. O coeficiente de transferência de massa no filme líquido é calculado através de correlações da literatura, como as correlações de Wilson e Geankoplis, Wakao e Funazkri, Gnielinski, etc. (COONEY, 1999; ROBERTS, CORNAL e SUMMERS, 1985). Esta pesquisa de doutorado usou o Método da Média no Volume para realizar a modelagem matemática da microescala e macroescala de uma coluna de leito fixo de adsorvente e uma coluna de leito fixo de catalisador e, através da resolução numérica dos chamados problemas de fechamento, foram preditos teoricamente os coeficientes de difusividade efetiva, coeficientes de dispersão total e outros coeficientes de transferência de massa. A aplicação do Método da Média no Volume na modelagem matemática de processos de separação evita erros de ajuste e faz com que os resultados numéricos se aproximem melhor dos dados experimentais, podendo ser muito útil no projeto de equipamentos industriais.

Por fim, é possível resolver numericamente as equações governantes de transporte de massa para a escala de Darcy (escala de projeto) usando os tensores de transporte calculados numericamente pelos Problemas de Fechamento, aplicando assim este modelo para isomerização e separação do *p*-xileno e separação de BTX.

1.2.2 Metodologia

O presente trabalho de pesquisa foi realizado utilizando-se as dependências dos seguintes laboratórios: LABMASSA - Laboratório de Transferência de Massa e LABSIN – Laboratório de Simulação

Numérica de Sistemas Químicos, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC; Também, durante o período do doutorado, foi realizado o “*Doutorado Sanduíche*” usando as dependências do laboratório “Flow and Transport” (Simulação Numérica) do Departamento de Química, Biologia e Engenharia Ambiental da Oregon State University – OSU, situada na cidade de Corvallis, Oregon, USA, sob a supervisão do Prof. Dr. Brian D. Wood.

Este trabalho foi desenvolvido seguindo a seguinte estratégia metodológica:

Revisão Bibliográfica da Pesquisa: A revisão bibliográfica consta no Capítulo 2, na qual são abordados os principais trabalhos da literatura abordando aspectos e definições sobre separação de misturas e isomerização (separação de compostos BTX, *p*-xileno e isomerização de *p*-xileno). São abordados os processos de adsorção e reação em uma coluna de leito fixo em fase aquosa, focando os processos de isomerização do *p*-xileno de uma mistura composta de isômeros aromáticos com oito átomos de carbono (C₈) e separação por adsorção dos compostos BTX e *p*-xileno. Também é feita uma revisão bibliográfica sobre o Método da Média no Volume apresentando o Teorema da Média Espacial e definições de médias usadas pelo método.

Modelagem Matemática: No Capítulo 3 é desenvolvida a modelagem matemática das colunas de leito fixo de adsorção e de reação aplicando o Método da Média no Volume. A modelagem matemática da coluna de leito fixo catalítica foi desenvolvida na microescala e macroescala, levando em conta o termo de reação triangular sugerido nos trabalhos de Cappellazzo *et al.* (1991) e Minceva *et al.*, (2008). A modelagem matemática da coluna de leito fixo do adsorvente foi desenvolvida na microescala e macroescala, levando em conta a isoterma linear, a isoterma não-linear de Langmuir e a isoterma de Langmuir competitiva.

Formulação Numérica e Resultados: O Capítulo 4 trata da resolução numérica de um problema do valor de contorno da microescala e três problemas de valor de contorno da macroescala, chamados de problemas de fechamento, posteriormente sendo resolvido o modelo de duas equações para escala de Darcy. O objetivo é encontrar os valores dos tensores de transporte para, posteriormente, resolver numericamente as equações de transporte na escala do Darcy (escala de projeto). Os problemas de fechamento e o modelo de duas equações para escala de

Darcy foram encontrados na modelagem matemática realizada no capítulo 3. Este conjunto de equações diferenciais parciais é aplicado nos processos de separação dos compostos BTX e *p*-xileno e na isomerização do *p*-xileno, respectivamente.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada revisão na literatura dos principais trabalhos da literatura abordando aspectos e definições sobre separação de misturas e isomerização (separação de compostos BTX, *p*-xileno e isomerização de *p*-xileno). Foram abordados os processos de adsorção e reação em uma coluna de leito fixo em fase aquosa, focando nos processos de isomerização do *p*-xileno de uma mistura composta de isômeros aromáticos com oito átomos de carbono (C₈) e separação por adsorção dos compostos benzeno, tolueno, *o*-xileno e *p*-xileno. Também é feita uma revisão bibliográfica sobre o Método da Média no Volume apresentando o Teorema da Média Espacial e definições de médias usadas pelo método.

2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES BTX E *P*-XILENO

2.1.1 Princípios fundamentais de adsorção

Os processos de separação por adsorção vêm apresentando um crescimento considerável, especialmente visando à purificação de matérias-primas, purificação e recuperação de produtos primários, além da remoção de poluentes em efluentes gasosos (SILVA *et al.*, 2005). Este crescimento é devido ao avanço de estudos teóricos e experimentais, os quais contribuem na predição do funcionamento de equipamentos em grande escala.

Os processos de adsorção em escalas industriais podem ser classificados de acordo com o seu modo de operação e divididos em duas classes: sistemas de batelada cíclica, nos quais o adsorvente é alternadamente saturado e regenerado de maneira cíclica, e sistemas de escoamento contínuo, geralmente envolvendo contatos contínuos contracorrente entre a corrente de alimentação e o adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Uma tecnologia pouco explorada de processo contínuo, que consiste em integrar isomerização e separação por adsorção, é o chamado de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS). Esta tecnologia é interessante quando se trata de recuperar produtos de alto valor

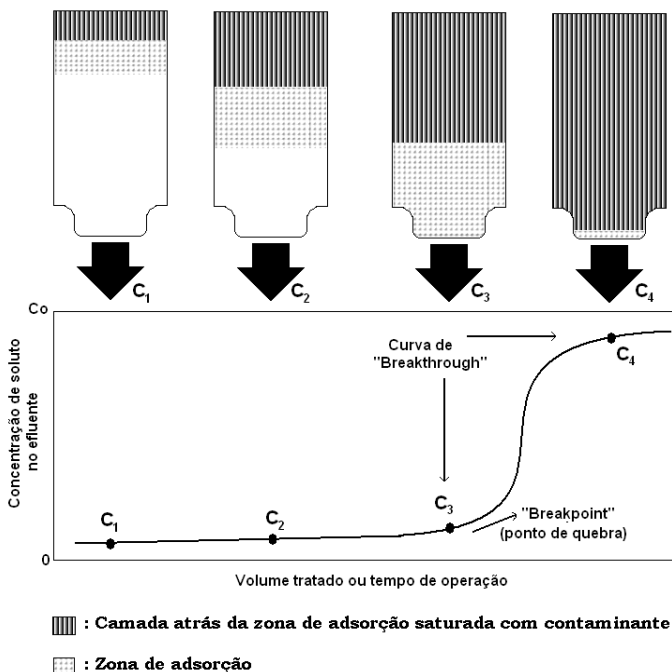
agregado com baixos fatores de separação, como, por exemplo o *p*-xileno.

2.1.2 Adsorção em coluna de leito fixo

A adsorção em coluna de leito fixo tem sido amplamente aplicada em muitas áreas de separação e purificação (YUN e CHOI, 1999). Ao lidar com um sistema multicomponente, o desempenho de um leito fixo é avaliado através da análise das curvas de concentração versus tempo. Essas curvas, chamadas de “breakthrough” ou de ruptura, têm sido consideradas a base mais comum para a avaliação do comportamento de adsorventes (PARK e KNAEBEL, 1992; TIEN, 1994).

Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é predizer quando a coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de condições de um afluente. A descrição da taxa de transferência de massa para o adsorvente pode ser obtida através das curvas de ruptura. Estas são obtidas passando o fluido que contém o adsorbato através da coluna empacotada com adsorvente, monitorando a concentração de saída. Uma curva de ruptura típica é dada como a razão entre a concentração do efluente ($C_{saída}$) pela concentração de afluente ($C_{entrada}$) versus o tempo (SHAHALAM *et al.*, 1997). A Figura 2.1 apresenta uma típica curva de ruptura em coluna de leito fixo.

Figura 2.1 - Curva de ruptura em coluna de leito fixo (Fonte: SHAHALAM *et al.*, 1996).



Inicialmente, a maior parte da transferência de massa ocorre próxima à entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente. Caso a fase sólida esteja livre de adsorbato no início da operação, a concentração do mesmo na fase fluida decai exponencialmente com a distância para um determinado instante de tempo. Depois de decorrido um intervalo de tempo, o adsorvente próximo à entrada torna-se saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre dentro do leito. O formato da curva de ruptura ao longo do eixo do tempo depende da capacidade de adsorção da coluna, da concentração de alimentação e da vazão de alimentação (BORBA *et al.*, 2006).

Segundo Sulaymon e Ahmed (2008), a compreensão da dinâmica da coluna de adsorção de leito fixo para a modelagem é uma tarefa árdua, devido à forte não-linearidade nas isotermas de equilíbrio, à interferência e efeitos de competição de solutos pelos sítios ativos do adsorvente, à resistência de transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e ao fenômeno de dispersão fluidodinâmica. A interação

desses produz efeitos que devem ser contabilizados na modelagem (BABU e GUPTA, 2004).

2.1.3 Unidade de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS)

As colunas de leito fixo podem ser introduzidas simultaneamente em processos de separação e isomerização. Esta tecnologia é chamada de Unidade de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS).

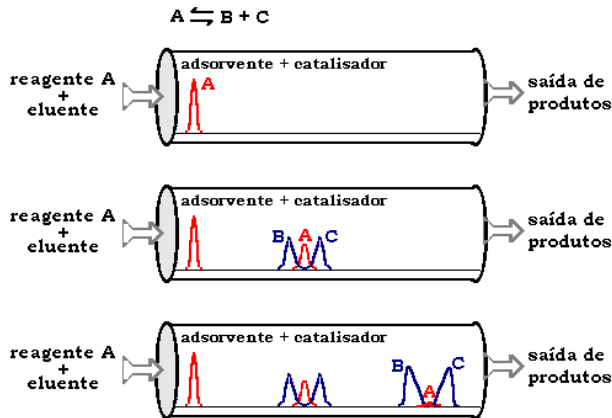
Em geral, processos industriais que envolvem reações químicas são seguidos por processos de separação objetivando obter produtos com grau de pureza desejado. O reator e a unidade de separação podem limitar a velocidade de conversão no reator e levar a produtos com purezas inaceitáveis, podendo sobrecarregar a etapa de separação, exigindo, possivelmente, etapas adicionais de purificação (MEURER *et al.*, 1997). Estas desvantagens podem ser evitadas associando o processo de separação ao próprio processo de reação.

No início da década de 60 verificaram-se as vantagens de acoplar a reação e a separação das espécies, surgindo as primeiras patentes de processo que associam a reação química e bioquímica nos processos de separação cromatográfica. Outros exemplos onde estes reatores multifuncionais estão presentes, e têm ganhado interesse na indústria química, são nos processos de destilação reativa, por exemplo, na produção de éter metil-terc-butila, e no caso de reatores de membrana, utilizados em processos envolvendo reações de hidrogenação (FOGLER, 1999).

Ray, Carr e Aris (1994) indicam em seu estudo que na separação reativa uma alta pureza dos produtos pode ser obtida e, em reações limitadas pelo equilíbrio termodinâmico, as reações podem ser direcionadas à conversão completa dos reagentes. Esta integração da reação e a separação das espécies, também permite realizar reações endotérmicas em mais baixas temperaturas que normalmente seriam empregadas devido à baixa constante de equilíbrio. A diminuição da temperatura poderia eventualmente suprimir reações indesejáveis, como reações secundárias, e melhorar a qualidade do produto, evitando a necessidade de etapas de purificação adicionais.

A Figura 2.2 traz o esquema de operação de um reator cromatográfico, ilustrando a evolução dos perfis de concentração das espécies envolvidas em uma reação reversível de decomposição ($A \rightleftharpoons B + C$) no reator cromatográfico.

Figura 2.2 - Princípio de operação de um reator cromatográfico (Fonte: BORGES, 2004).



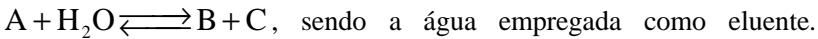
Sad *et al.* (1996) afirmam em seu estudo que um reator cromatográfico pode ser vantajoso, principalmente nos casos em que:

- a constante de equilíbrio da reação é pequena;
- as velocidades de reação são suficientemente altas tal que a separação dos produtos, e não a velocidade de reação, limita a reação;
- pelo menos dois produtos, os quais são cromatograficamente separados no reator, são formados;
- os reagentes não são separados no reator.

Os processos de cromatografia reativa em modo batelada têm a natureza de ser descontínuo. As consequências desta descontinuidade são produtos altamente diluídos, com um elevado consumo de eluente, baixa eficiência no uso da fase estacionária e um excessivo gasto de tempo nos processos (ZHONG e GUIOCHON, 1997). Estes problemas podem ser sanados se a cromatografia reativa for feita de um modo contínuo, promovendo o movimento entre as espécies alimentadas na fase fluida do reator e as partículas sólidas (fase cromatográfica). O contato entre estas duas fases pode ocorrer de modo concorrente ou contracorrente.

Reatores contínuos cromatográficos em operação concorrente: a cromatografia reativa operando de maneira concorrente consiste de uma região anular entre dois cilindros concêntricos empacotada com a fase estacionária e uma corrente de alimentação rotatória, ou,

alternativamente, com a corrente de alimentação fixa e a região anular cilíndrica rotacionando sobre seu eixo de simetria na direção angular. Este sistema é convenientemente denominado de reator cromatográfico de rotação anular “*annular rotating chromatographic reactor*”. A primeira alternativa de disposição do sistema foi considerada por Cho, Carr e Aris (1980) em um estudo experimental da hidrólise de metil-formiato (HCOOCH_3), em uma reação ácida catalisada do tipo



Também foi desenvolvido um modelo matemático que permitiu descrever o comportamento do reator no processo estudado.

Reatores contínuos cromatográficos em operação contracorrente: como visto anteriormente, os processos desenvolvidos em escala industrial geralmente requerem operações contínuas. A concepção de uma unidade de operação contínua contracorrente implica no escoamento oposto das correntes de sólido e líquido, fazendo que ambas recirculem. Esse sistema é chamado de Leito Móvel Verdadeiro (LMV). Entretanto, se integrado a tecnologia de separação com reação, adota o nome de Reator de Leito Móvel Verdadeiro (RLMV) e consiste na real circulação das partículas no reator cromatográfico.

Assim, o estudo de RLMS, em geral, se dá através de estratégias de modelagem matemática, simulação e otimização de projeto das Unidades. A simulação numérica é imprescindível para prever o comportamento e o desempenho de cada coluna de leito fixo que compõem uma unidade de RLMS em diferentes separações, condições de operação e arranjos físicos da Unidade.

2.1.4 Modelos de Isoterma de Adsorção

2.1.4.1 Isoterma de Adsorção Linear para Sistemas Monocomponentes

A isoterma linear é dada pela equação

$$C_{Si} = K_i C_{i\gamma}, \quad (2.1)$$

sendo que K_i é o coeficiente de equilíbrio de adsorção.

2.1.4.2 Isoterma de Adsorção de Langmuir para Sistemas Monocomponentes

Foi o primeiro modelo de isoterma no qual se assumiu a cobertura de monocamada na superfície do adsorvente. Foi proposta por

Langmuir em 1918. A isoterma de Langmuir é um modelo teórico cuja expressão matemática fundamenta-se nas seguintes hipóteses:

- todos os sítios do sólido têm a mesma atividade para a adsorção;
- não existe interação entre as moléculas adsorvidas;
- toda adsorção segue o mesmo mecanismo e cada adsorvente complexo tem a mesma estrutura;
- é válida para a adsorção em monocamada numa superfície que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção (McKA, BLAIR e GARDNER, 1982).

O modelo considera que a energia de adsorção sobre a superfície é uniforme e que nenhuma transmigração do adsorbato ocorre sobre a superfície. Sendo assim, tem-se a equação de Langmuir (Equação (2.1)):

$$q_e = \frac{q_{\max} b_L C_e}{1 + b_L C_e}, \quad (2.2)$$

sendo que q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida na fase sólida, C_e (mg/L) é a concentração na fase líquida no equilíbrio, q_{\max} (mg/g) e b_L (L/g) são os parâmetros de Langmuir. A variável q_{\max} representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada e b_L é o parâmetro de afinidade do contaminante com a monocamada.

2.1.4.3 Isoterma de Adsorção para Misturas baseado na Isoterma de Langmuir

Muitos sistemas de adsorção, na prática, principalmente aqueles de tratamento de água e efluentes, contêm mais de um componente. Entretanto, dados de equilíbrios monocomponentes são de importância para correlações e predições de equilíbrio multissoluto quando se trabalha com tal sistema (KOUYOUMDJIEV, 1992).

O modelo clássico para a adsorção multicomponente é baseado nas mesmas hipóteses do modelo monocomponente. A equação foi derivada primeiramente por Butler e Ockrent, em 1930 (KOUYOUMDJIEV, 1992).

Para o modelo de Langmuir em sistemas multicomponentes, leva-se em conta a resistência do outro adsorbato presente a partir dos dados experimentais obtidos (RODRIGUES e KERKHOF, 1997):

$$q_{ei} = \frac{q_{max,i} b_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^k b_{L,j} C_{e,j}} \quad (2.3)$$

sendo que k é o número de componentes na mistura e as constantes $q_{max,i}$ e $b_{L,i}$ são obtidas dos dados monocomponentes da espécie “ i ” (RODRIGUES e KERKHOFF, 1997).

2.2 XILENOS

Neste item é apresentado um estudo sobre a origem do composto xileno, consumo e relevância no cenário mundial, processos de produção, sendo apresentada uma relação de estudos já realizados sobre este processo.

2.2.1 História do Xileno

O nome xileno vem da palavra grega “*xylon*”, que significa madeira. Isso porque o xileno foi descoberto em madeira bruta por Cahours, em 1850. Em 1855, Ritthausen e Church detectaram a presença de xileno em alcatrão de hulha. No período entre 1865 e 1869, Ernst e Fittig descobriram que o xileno em alcatrão de hulha era composto por mais de um componente (FABRI, *et al.*, 2000).

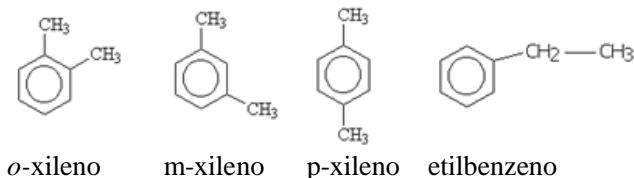
Os xilenos são normalmente obtidos a partir de diversas fontes dentro de uma refinaria ou por craqueamento a vapor, incluindo reformados, gasolina de pirólise e desproporcionalização do tolueno. Estas fontes geralmente produzem uma mistura de isômeros (PERP Program-New Report Alert, 2002).

O petróleo é uma fonte natural de xilenos e a concentração de xilenos no petróleo bruto varia dependendo da localização e de sua idade geológica. No entanto, a concentração de aromáticos leves, como benzeno, tolueno e xilenos (BTX) no petróleo raramente excede 1 %.

A fração de aromáticos C_8 em uma refinaria é constituída essencialmente por quatro isômeros de xileno, ou seja, orto, meta e para-xileno e etilbenzeno; o *p*-xileno é aquele com maior importância industrial, pois é amplamente utilizado na fabricação de fibras sintéticas (MINCEVA *et al.*, 2008). Segundo Minceva e Rodrigues (2002), a utilização de filmes e fibras de poliéster tem aumentado rapidamente

nos últimos anos, principalmente nos países do Pacífico. Portanto, o consumo de *p*-xileno também tem aumentado.

Figura 2. 3- Isômeros de xilenos.



A Tabela 2.2 apresenta as propriedades físicas dos isômeros do xileno.

Tabela 2.1 – Propriedades físicas de isômeros de xileno (FABRI, GRAESER e SIMO, 2000).

Propriedades	<i>p</i> -xileno	<i>m</i> -xileno	<i>o</i> -xileno	Etilbenzeno
massa molar, g/mol	106,167	106,167	106,167	106,167
massa específica em 25°C, g/cm ³	0,8610	0,8642	0,8802	0,8671
ponto de ebulição, °C	138,37	139,12	144,41	136,19
ponto de congelamento, °C	13,263	-47,872	-25,182	-94,975
índice de refração a 25 °C	1,4958	1,4971	1,5054	1,4959
tensão superficial, N/m(=dyn/cm)	28,27	31,23	32,5	31,50
constante dielétrica a 25°C	2,27	2,367	2,568	2,412
momento dipolo do líquido, C.m	0	0,30	0,51	0,36
propriedades críticas				
massa específica crítica, mmol/cm ³	2,64	2,66	2,71	2,67
volume crítico, cm ³ /mol	379,0	376,0	369,0	374,0
pressão crítica, MPa	3,511	3,535	3,730	3,701
temperatura crítica, °C	343,05	343,90	357,15	343,05
propriedades termodinâmicas				
C _s em 25°C, J/(mol.K)	181,66	183,44	188,07	185,96
S _s em 25°C, J/(mol.K)	247,36	253,25	246,61	255,19
H _o -H em 25°C, J/mol	44,641	40,616	42,382	40,219
-(G _s - H _o /T) em 25°C, J/(mol.K)	97,633	117,03	104,46	120,29
calor de transição, J/(mol • K)				
vaporização em 25°C	42,036	42,036	43,413	42,226
formação a 25°C	-24,43	-25,418	-24,439	-12,456
pressão de vapor, Eq. de Antoine *				
A	6,1155	6,1349	6,1239	6,0821
B	1453,430	1462,266	1474,679	1424,255
C	215,307	215,105	213,686	213,206

$$*\log P(KPa) = A - B/(C + t)$$

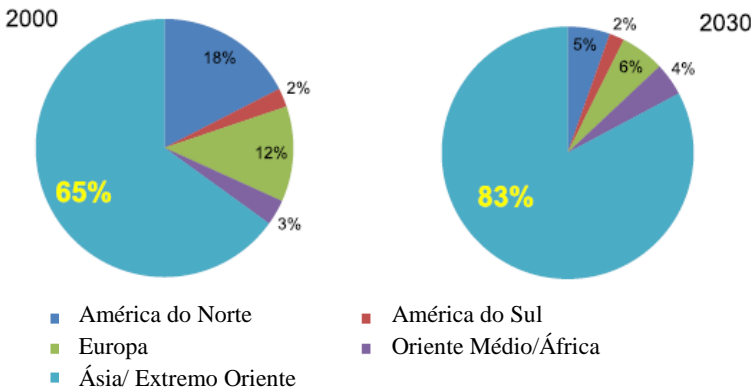
Os xilenos apresentam elevada toxicidade. A exposição crônica aos xilenos causa perturbação do sistema nervoso central, nos rins e fígado. A exposição ao xileno é possível através da inalação de vapores e absorção através da pele. A solubilidade em água dos xilenos é baixa (cerca de 175 mg/L). Por causa da relativamente baixa pressão de vapor (7 - 8 mbar a 20°C), o perigo das emissões de vapor para o ar é relativamente baixo, mas pode reagir com outros poluentes do ar e contaminar o meio ambiente (FABRI, GRAESER e SIMO, 2000).

2.2.2 Consumo e dados da produção de xileno

Os isômeros de xilenos (*m*-xileno, *o*-xileno e *p*-xileno) são importantes intermediários químicos, em que o *o*-xileno é oxidado para obtenção de anidrido ftálico, que é usado para produzir plastificantes ftalato, entre outras coisas. O *m*-xileno é oxidado para produzir ácido isoftálico, o qual é utilizado em resinas de poliéster insaturadas (UPR). No entanto, o *p*-xileno tem de longe o maior mercado dos três isômeros. O maior uso do *p*-xileno é na sua oxidação para produzir ácido tereftálico. O ácido tereftálico é utilizado para produzir polímeros, tais como o polietileno tereftalato (PET) e polibutileno tereftalato (PBT). O PET é um dos polímeros de maior volume do mundo. Sendo assim, a procura de *p*-xileno é muito maior do que a do *m*-xileno e do *o*-xileno (PERP, 2002).

A Figura 2.4 mostra as capacidades mundiais de produção de *p*-xileno (PERP, 2002).

Figura 2.4 – Capacidades mundiais de produção do *p*-xileno. Fonte: PCI XYLENES & POLYESTERS (2013).



Uma das principais fontes de produção de xilenos é a reforma catalítica. O processo de reforma catalítica é usado na produção de gasolina de alto índice de octano pretendido, aromáticos (benzeno, tolueno, xilenos mistos incluindo etilbenzeno) e hidrogênio para uso em plantas (por exemplo, de hidrotreatamento de nafta da alimentação). Outra fonte de xilenos é a gasolina de pirólise (pygas). "Pygas" é produzido como um subproduto de olefinas produzidas pelo craqueamento de nafta de matérias-primas de petróleo ou gás. "Pygas" contém uma elevada proporção de aromáticos, principalmente benzeno e tolueno, e uma quantidade menor de C₈ aromáticos, além de conter cerca de 40 % de etilbenzeno (PERP, 2002).

A Tabela 2.2 mostra a composição de diferentes correntes de alimentação de C₈ da mistura de xilenos.

Tabela 2.2 – Composição da fração C₈ da mistura de xilenos produzida de diferentes correntes de alimentação/processos (MINCEVA, 2004).

Corrente de alimentação / Processo	<i>p</i> -xileno (w %)	<i>o</i> -xileno (w %)	<i>m</i> -xileno (w %)	Etilbenzeno (w %)
reforma catalítica	18	22	39	21
	16-20(17)	19-26(23)	35-40(40)	17-21 (20)
gasolina de pirólise	10	12	25	53
alcatrão de hulha (coal tar)	23	10-15	45-70	6-10

A produção de xilenos mistos, e subsequente produção de *p*-xileno de alta pureza, envolve as seguintes etapas:

- (i) produção de xilenos mistos a partir de uma relevante fração de petróleo;
- (ii) produção do *p*-xileno puro separado da corrente de xilenos mistos;
- (iii) produção de *p*-xileno a partir de uma mistura pré-empobrecida, na qual é isomerizada chegando a uma mistura em equilíbrio de xileno reciclada para uma fase de separação.

A etapa de produção de xilenos mistos já foi vista anteriormente, quando discutidos as matérias-primas e os processos utilizados para a produção de mistura de xilenos.

Nas próximas duas seções serão apresentadas as etapas de produção de *p*-xileno a partir da separação do mesmo de uma mistura de xilenos e a etapa de produção de *p*-xileno por isomerização, seguida de separação do mesmo.

2.2.2.1 Produção de *p*-xileno a partir da separação da mistura de xilenos

Na separação dos componentes orgânicos de refinaria, tipicamente utiliza-se a destilação fracionada, que se baseia na diferença dos pontos de ebulição dos compostos. No entanto, a separação de isômeros individuais de xileno através de destilação convencional é difícil, pois os seus pontos de ebulição são muito próximos, conforme pode ser visto na Tabela 2.1.

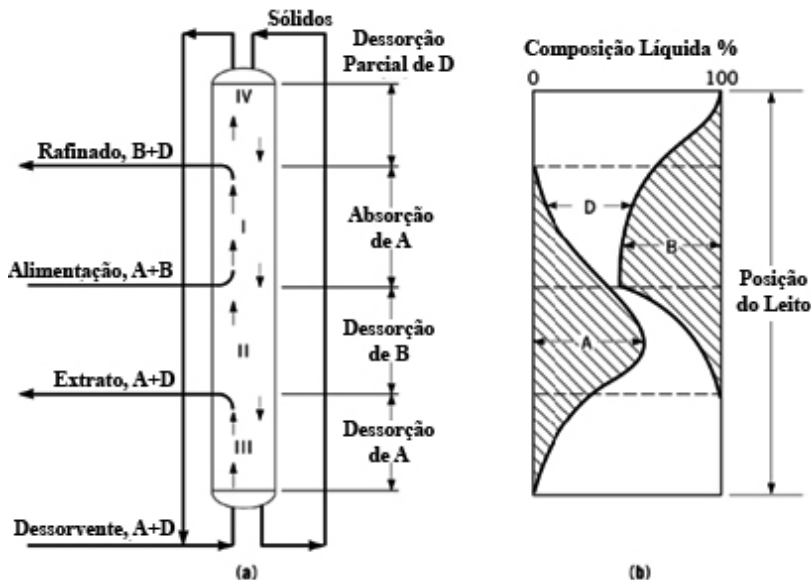
Considerando a proximidade dos pontos de ebulição dos xilenos, utilizam-se três diferentes processos comerciais para separar e produzir *p*-xileno de alta pureza:

- processo de cristalização;
- processo de adsorção;
- processo híbrido de cristalização/adsorção.

Processo de cristalização: Cannella (2000) e Fabri, Graeser e Simo (2000) descrevem o processo de cristalização como sendo um processo que consiste em baixar a temperatura dos isômeros de xileno. Considerando que o *p*-xileno tem um ponto de cristalização por congelamento muito mais elevado (cerca de $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$) do que *o*-xileno e *m*-xileno (cerca de $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$) o *p*-xileno é posteriormente separado por filtração ou centrifugação dos outros isômeros de xileno. Este processo foi o primeiro e, durante muitos anos, a única técnica comercial de separação de *p*-xileno da mistura de xilenos.

Processo de adsorção: a adsorção é o segundo método mais recente para separar e produzir *p*-xileno de alta pureza. Neste processo a separação é realizada pela afinidade do adsorvente com o *p*-xileno em relação aos outros isômeros. O *p*-xileno adsorvido é subsequentemente removido do adsorvente por um solvente dessorvente (CANNELLA, 2000). A Figura 2.13 apresenta um esquema de adsorção em uma coluna de leito fixo.

Figura 2.5 – Esquema de funcionamento da separação de *p*-xileno por adsorção. Fonte: Minceva (2004).



A adsorção foi efetivamente usada na separação de *p*-xileno através da tecnologia do Leito Móvel Simulado (LMS). Como visto anteriormente, a tecnologia do LMS teve aplicações conhecidas partir de 1961, em que surgiu a primeira patente pela *Universal Oil Products (UOP)*.

Segundo Fabri, Graeser e Simo (2000), a recuperação do *p*-xileno usando a tecnologia do LMS é superior a 95%, em comparação com apenas 60-65% para a cristalização.

Processo híbrido de cristalização/adsorção: em 1994, IFP e Chevron anunciaram o desenvolvimento de uma versão híbrida do processo Eluxyl que combina as melhores características de adsorção e cristalização. Esta versão híbrida consiste em usar a tecnologia do Leito Móvel Simulado para produzir o *p*-xileno com uma pureza de 90-95% e posteriormente adicionar ao sistema o cristalizador, em que o *p*-xileno é filtrado, por esta na forma cristalizada, e a fase líquida volta a secção de adsorção. A pureza do *p*-xileno neste sistema pode chegar a 99,9%. A planta demonstrativa foi construída na refinaria de Pascagoula da Chevron em 1994 e mais três unidades híbridas Eluxyl foram comercializadas (CANNELLA, 2000).

2.2.2.2 Produção de *p*-xileno a partir da isomerização

Segundo Cannella (2000), após a separação dos xilenos preferenciais, *p*-xileno ou *o*-xileno, utilizando os processos de adsorção ou cristalização, seja a corrente de refinado da Unidade de Leito Móvel Simulado ou seja a fase não cristalizada do processo de cristalização, ambas são ricas em *m*-xileno ou *o*-xileno. Sendo assim, estas correntes normalmente alimentam uma unidade de isomerização, isto é, catalisadores de leito fixo, formando um processo contínuo de produção dos xilenos preferenciais.

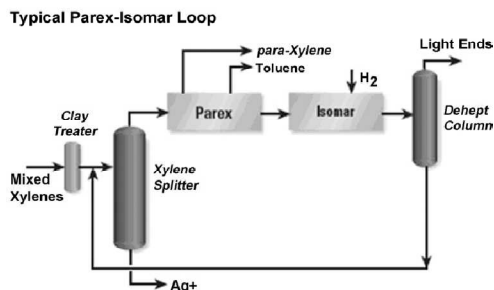
Também, de acordo com Cannella (2000), é comum usar catalisadores de isomerização do tipo sílica-aluminas amorfas, zeólitas e óxidos metalizados. Todos os catalisadores contêm acidez, que isomeriza os xilenos e, se suficientemente forte, podem também dividir o etilbenzeno e xilenos em benzeno e tolueno. Duais catalisadores funcionais adicionalmente contêm um metal que é capaz de converter também o etilbenzeno em xilenos.

Conforme verificado na literatura, existem vários processos de produção de xilenos a partir de técnicas de isomerização. O trabalho de Minceva (2004) cita técnicas de isomerização e relata uma tabela de patentes encontradas na literatura sobre isomerização de xilenos.

A quantidade de *p*-xileno obtida nos reformadores catalíticos é de apenas 24% da demanda industrial. Este problema é superado na indústria por re-isomerização do *p*-xileno empobrecido (MINCEVA *et al.*, 2008).

Um processo contínuo de separação e isomerização do *p*-xileno é o pioneiro processo PAREX. A Figura 2.6 ilustra o esquema de funcionamento deste processo.

Figura 2.6 – Representação do esquema de separação/isomerização (Fonte: "Parex Process" (2006), UOP-Honeywell, USA *apud* MINCEVA *et al.*, (2008)).



Neste processo, o *p*-xileno é produzido com alta pureza a partir de uma mistura de xilenos empobrecida em relação ao isômero *p*-xileno. Esta mistura de xilenos empobrecida é enviada para a unidade de isomerização de xilenos (terceira fase), onde é realizada a isomerização. A mistura em equilíbrio de xilenos é então reciclada para a alimentação da unidade de separação do *p*-xileno.

Como visto anteriormente as tecnologias de LMS e RLMS são muito eficientes na produção de *p*-xileno. Existem vários trabalhos na literatura que abordam o uso da tecnologia de LMS para produção de *p*-xileno.

2.2.3 Estado da arte sobre o *p*-xileno

A seguir apresenta-se uma série de trabalhos, nos quais pode-se verificar que tanto a Unidade de LMS quanto a Unidade de RLMS são as tecnologias mais eficientes para processos de separação de *p*-xileno de uma mistura composta de isômeros aromáticos com oito átomos de carbono (C₈). Sendo assim, é notória a investigação e a predição do comportamento de cada coluna de leito fixo que compõem o RLMS (colunas de leito fixo de adsorção e reação)

Carrà *et al.* (1982) apresentaram estudos sobre a separação por adsorção dos compostos aromáticos da fração C₈ em fase líquida com alimentação em pulsos, tendo como adsorvente zeólitas Y. Obtiveram experimentalmente o equilíbrio de adsorção nas temperaturas de 57 °C e 100 °C, correlacionando com a isoterma de Langmuir. Também obtiveram a cinética de adsorção e mostraram que, para este caso, a difusão nos macroporos da partícula do adsorvente é a etapa controladora do processo. Neste trabalho foram realizados experimentos

de adsorção em leito fixo, modelagem matemática e simulação numérica, obtendo-se boa concordância com dados experimentais.

Os trabalhos de Santacesaria *et al.* (1982 a, b) também apresentaram estudos sobre a adsorção dos compostos aromáticos da fração C_8 em fase líquida tendo como adsorvente zeólitas Y. Obtiveram experimentalmente o equilíbrio de adsorção em várias temperaturas, correlacionando com as isotermas de Langmuir e Fowler. Também obtiveram a cinética de adsorção e mostraram que, para este caso, a difusão nos macroporos da partícula do adsorvente é a etapa controladora do processo. Nestes trabalhos realizaram experimentos de adsorção em leito fixo modelando, simulando e comparando os dados experimentais e numéricos, obtendo boa concordância.

Morbidelli *et al.* (1985), Santacesaria *et al.* (1985) e Storti *et al.* (1985) ampliaram os estudos acima citados para a operação em fase vapor, obtendo dados de equilíbrio e cinética de adsorção em coluna de leito fixo.

Storti *et al.* (1988) fizeram uma comparação da operação contracorrente verdadeira e a operação em LMS por meio de modelagem matemática para estudar a separação de isômeros de xilenos em fase vapor com o adsorvente zeólita Y e isopropilbenzeno como dessorvente. Com o objetivo de avaliar o número mínimo de colunas discretas em um LMS capaz de reproduzir os resultados de um LMV, realizaram diferentes simulações variando o número de colunas, comprimento das colunas, número de subseções em cada seção e o tempo de permutação. Foi observada boa concordância entre os modelos para um número de colunas igual a nove e que, com a configuração utilizada, a seção 3 torna-se limitante do processo, ocasionando sensibilidade na pureza do produto do refinado (*m*-xileno) com a variação no número de subseções. Foram incluídos nos modelos isotermas de equilíbrio multicomponentes e dispersão axial.

Storti *et al.* (1989) estudaram um modelo simplificado baseado na teoria do equilíbrio. O estudo verificou as melhores condições operacionais para separação dos compostos aromáticos C_8 utilizando zeólita Y. Este modelo foi testado comparando-se os resultados com um modelo detalhado e aplicado na otimização do processo, tanto em fase líquida como em fase vapor. O estudo concluiu que o modelo simplificado apresenta bons resultados e é especialmente útil na determinação inicial do comprimento de cada seção, gerando valores que podem ser utilizados em um modelo detalhado do processo para avaliar seu desempenho. Os autores concluíram ainda que a operação em fase vapor produz economia no consumo de adsorvente

comparando-se com a operação análoga em fase líquida; segundo os autores, a maioria dos processos em escala industrial trabalha na fase líquida. Realizaram ainda estudos esclarecedores quanto à seleção do dessorvente em tal processo, mostrando que quando se deseja separar um componente em particular de uma mistura binária, a adsorvidade do dessorvente deve ser escolhida tão próxima quanto possível a daquele componente, para acarretar um máximo enriquecimento da corrente de tal componente e minimizar as quantidades de adsorvente e dessorvente envolvidas.

Storti *et al.* (1992) e Furlan, Mazzotti e Morbidelli (1997) estudaram a separação dos isômeros de xilenos e etilbenzeno em uma unidade piloto de LMS com seis colunas numa configuração 2-1-2-1, sem recirculação do dessorvente e operando em fase vapor. Utilizaram zeólita KY como adsorvente e isopropilbenzeno como dessorvente. Storti *et al.* (1992) analisaram o comportamento dinâmico da unidade e reportaram uma operação mais rápida em fase vapor do que em fase líquida. Nos dois trabalhos utilizou-se a teoria de equilíbrio para prever a relação de vazões mássicas em cada seção da unidade que proporcionam a completa separação dos compostos em estudo. Os resultados foram verificados experimentalmente e concluiu-se que a teoria do equilíbrio é uma ferramenta útil para selecionar as condições de operação da unidade e que separações com altas purezas podem ser alcançadas com um pequeno número de colunas operando em fase vapor, desde que os comprimentos das colunas e as vazões sejam muito bem projetados. Segundo os autores a maioria das aplicações industriais opera em fase líquida utilizando 24 colunas.

Storti *et al.* (1993, 1995) e Mazzotti, Storti e Morbidelli (1994) ampliaram os estudos baseados na teoria do equilíbrio para o completo projeto da unidade de LMS sempre aplicando ou comparando os resultados à separação dos compostos aromáticos xilenos e etilbenzeno.

Neves (1995) desenvolveu um trabalho bastante completo no que se refere à adsorção dos isômeros xilenos tendo como adsorvente zeólitas Y, em fase líquida. Ele determinou isotermas de adsorção mono e multicomponente em várias temperaturas e estudou a cinética de adsorção em batelada considerando a difusão nos macroporos como etapa controladora do processo. Também realizou corridas experimentais de adsorção em leito fixo e desenvolveu a modelagem e simulação do processo em coluna de leito fixo. Posteriormente, comparou os dados experimentais e simulados, obtendo boa concordância.

Mazzotti *et al.* (1996 b) mostram em seu trabalho a separação de parafinas lineares e não lineares com cinco (C_5) ou seis (C_6) carbonos em uma planta piloto de leito móvel simulado. Os experimentos foram realizados em uma unidade de LMS de três seções com ciclo aberto e apenas seis colunas (configuração 2-2-2), fase vapor, zeólita 5A como adsorvente e *n*-pentano como eluente. Os resultados foram bons em termos de pureza e recuperação dos compostos separados e quantidades de adsorvente e eluente gastos. Os autores salientam ainda as vantagens da operação de tal separação em fase vapor no processo industrial de aumento da octanagem da gasolina.

Storti *et al.* (1992) citado por Mazzotti (1996b) dizem que o uso da fase vapor em uma unidade de LMS com um pequeno número de portas (seis nos casos relatados) atinge desempenho de alta pureza na separação de isômeros de xileno (*p*-xileno ou *m*-xileno), desde que o tamanho da coluna e as condições de funcionamento estejam devidamente projetados.

Azevedo *et al.* (1997) realizaram a simulação numérica da separação de compostos aromáticos C_8 em LMS utilizando zeólitas Y, em fase líquida, para a recuperação de *p*-xileno. Foi utilizado um modelo do tipo “*lumped pore diffusion*”, considerando a difusão nos macroporos e resolvendo as equações por colocação ortogonal seguido do método de diferenças finitas. Também foi avaliado o desempenho da unidade quanto à variação do tempo de permutação e vazão de reciclo do eluente, verificando que existem certas condições de tais parâmetros que maximizam a pureza e recuperação do produto desejado.

Com o objetivo de desenvolver o controle automático de uma unidade de LMS para separação de compostos aromáticos C_8 , Kloppenburg e Gilles (1999) modelaram e simularam o comportamento de uma unidade com 24 colunas operando em fase líquida com zeólitas Y e considerando um modelo LDF-*Linear Driving Force* para a transferência de massa. Os autores desenvolveram a modelagem tanto do LMS como do LMV equivalente, comparando seus comportamentos, para a posterior escolha do modelo a ser aplicado no desenvolvimento do controle automático da unidade. Ainda concluíram que o modelo LMV equivalente é suficiente e também mais adequado para fins do desenvolvimento do controle da unidade.

Minceva e Rodrigues (2002) modelaram e simularam a separação de *p*-xileno de uma mistura na fase líquida de compostos aromáticos C_8 em uma unidade de LMS utilizando zeólita KY como adsorvente. Foi estudada a influência do tempo de permutação, da desativação do adsorvente e do coeficiente de transferência de massa sobre o

desempenho da unidade, bem como a seção de completa separação e melhores condições de operação para este composto. O estudo apontou que a resistência à transferência de massa afeta significativamente a região de completa separação.

Cerutti (2003) estudou a separação de *p*-xileno de uma mistura de isômeros aromáticos com oito átomos de carbono em uma unidade de LMS, fazendo-se uso das ferramentas de modelagem matemática e simulação numérica do processo. O estudo mostrou que os parâmetros chave de operação da unidade são as vazões em cada seção e o tempo de permutação.

Minceva e Rodrigues (2005) apresentam condições operacionais adequadas de uma unidade de LMS usada para a separação do *p*-xileno de uma mistura de xilenos com o máximo de produtividade e consumo mínimo de dessorvente. O estudo fez a modelagem aplicando a estratégia equivalente ao LMV.

Minceva e Rodrigues (2007) investigaram os processos industriais *UOP's*, *Parax*, *IFP's*, *Eluxyl* e *Toray's Aromax* a partir de modelagem, simulação e otimização. Para isso os autores usaram dados experimentais de equilíbrio de adsorção e cinética do *p*-xileno, utilizando-se zeólita como adsorvente. O estudo obteve condições ótimas de operação do LMS propiciando produtividade máxima de *p*-xileno com consumo mínimo de dessorvente.

Lee *et al.* (2010) desenvolveram um modelo multicelular para analisar o comportamento do processo de LMS na separação de *p*-xileno por adsorção. Os autores estimaram os parâmetros entre espécies diferentes pela isoterma multicomponente de Langmuir a partir de experimentos de adsorção simples e multicomponente e implementaram no modelo. A recuperação e pureza de *p*-xileno, bem como o perfil de concentração calculado a partir do modelo tiveram uma boa concordância com os dados experimentais.

Norman, Shigemura e Hopper (1976) citado por Borges da Silva (2000) desenvolveram um modelo de cinética abrangente para a isomerização do xileno em fase líquida. Segundo os autores, até 1976 este modelo era o mais abrangente do que qualquer outro, porque incluía os efeitos da composição da alimentação, atividade do catalisador e temperatura.

Corma e Cortis (1980) citado por Borges da Silva (2000) estudaram a cinética de isomerização de xilenos em fase gasosa na presença de hidrogênio em um reator de leito fixo. O estudo foi realizado utilizando um catalisador de sílica-alumina contendo 4% em peso de níquel, em 400 – 465 °C e a uma pressão total de até 3,95

kg/cm². Os autores utilizaram um modelo matemático próprio para obter os parâmetros cinéticos.

Cappellazzo *et al.* (1991) desenvolveram dois modelos eficazes de cinética de isomerização de xileno na fase líquida ao longo de um catalisador ZSM-5. Estes modelos mostram explicitamente a forma de seletividade do *p*-xileno e foram desenvolvidos e comparados com dados experimentais.

Iliyas e Al-Khattaf (2004) e Al-Khattaf, Tukur e Al-Amer (2005) investigaram as reações de transformação de xileno com zeólita e zeólita ZSM-5 em um Simulador Riser que imita a operação comercial de reatores de leito fluidizado. O simulador e os procedimentos de modelagem empregados mostraram eficácia na investigação da cinética de isomerização de xileno.

Minceva *et al.* (2008) estudaram a aplicação de uma unidade de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS) para produção de *p*-xileno combinado na mesma unidade de isomerização e separação por adsorção do *p*-xileno em fase líquida, utilizando-se temperaturas entre 453 K e 573 K e dois tipos de alimentação (A e B). A composição da alimentação A é a mesma usada em uma Unidade PAREX e a composição da alimentação B é a mesma da corrente do refinado de uma Unidade PAREX. Ambos os casos de alimentações (A e B) são calculados livres de etilbenzeno e dessorvente. Esta unidade foi estudada com a configuração de cinco colunas de reatores e seis colunas de adsorventes, contendo reatores apenas na seção 3. A unidade RLMS foi modelada utilizando a estratégia do equivalente Reator de Leito Móvel Verdadeiro (RLMV) e a operacionalização foi estudada através de simulação numérica. Os autores concluíram que o desempenho é muito sensível a pequenas variações do tempo de permutação, especialmente para tempos de permutação que leva ao melhor desempenho do RLMS. Também concluíram que para ambos os tipos de alimentação (A e B) de xilenos é melhor usar reatores mais curtos (0,535 m no caso de alimentação A e 0,835 m no caso de alimentos B) e trabalhar em baixas temperaturas (453 K para a alimentação A e B).

Segundo trabalhos de Dautzenberg e Mukherjee (2001), Yongsuntho e Alpay (2000), Paiva e Malcata (2000), há um consenso geral de que a integração da reação e separação é uma ferramenta útil e poderosa na engenharia das reações químicas.

No entanto, o número de aplicações industriais é ainda relativamente baixo e as razões principais são: (i) é frequentemente difícil identificar os processos de separações reativas que precisam ser melhorados; (ii) é difícil desenvolver e projetar processos contracorrente

contínuos devido à sua natureza complexa e maior quantidade de dados cinéticos e parâmetros físicos necessários; e, (iii) o desenvolvimento de um processo de separação reativa é caro e arriscado (GORISSEN, 2003).

É notório que toda a fenomenologia do transporte de massa ocorre nas subseções das Unidades do RLMS, mais especificamente nas colunas de leito fixo empacotadas de adsorvente ou partículas de catalisador. Portanto, o estudo dos fenômenos de transferência de massa na coluna de leito fixo é essencial para modelagem matemática de toda a Unidade de RLMS.

2.3 COMPOSTOS BTX

As indústrias petroquímicas são grandes consumidoras de água, gerando, em contrapartida, grande quantidade de efluentes líquidos. Esses efluentes líquidos contêm diversos contaminantes orgânicos tóxicos. Dentre eles destacam-se os compostos benzeno, tolueno e xilenos, conhecidos coletivamente por BTX (Tabela 2.3) que frequentemente contaminam o meio ambiente em consequência de descartes industriais e derramamentos de combustíveis.

Tabela 2.3- Propriedades físico-químicas dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno (BTX's).

Composto	Nº Carbonos	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Ebulição (°C)	Solubilidade em água (mg/L)	Pressão de vapor (atm)	Massa específica (g/cm ³)
Benzeno	6	78,11	80,1	1780	0,0930	0,874
Tolueno	7	92,10	110,8	515	0,0290	0,880
<i>o</i> -Xileno	8	106,17	144,4	175	0,0008	0,870

Fonte: Adaptado de Merck Index (1989).

Segundo World Bank Group (1998), a quantidade de efluentes líquidos gerados é diretamente proporcional à quantidade de óleo refinado e, no caso do Brasil, as refinarias do sistema PETROBRAS geram entre 0,40 e 1,60 m³ de efluente por m³ de óleo refinado.

Para cada tonelada de petróleo processado, uma refinaria descarta no efluente aproximadamente 0,75 g a 6 g de BTX.

Estes compostos apresentam um potencial de contaminação elevado devido às suas propriedades neurotóxicas, carcinogênicas e

teratogênicas, representando um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano (MURATA, TSUJIKAWA e KAWANISHI, 1999). A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) classificou estes compostos como poluentes de prioridade química devido às suas propriedades tóxicas (MURATA, TSUJIKAWA e KAWANISHI, 1999; DEAN, 1985; MANAHAN, 1992). Eles são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica e potencial mutagênico, mesmo em pequenas concentrações. O benzeno é o mais tóxico dentre os compostos BTX, podendo causar leucemia e tumores em múltiplos órgãos (DEAN, 1985; MANAHAN, 1992). Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa (MURATA *et al.*, 1999).

Diversos processos que envolvem princípios físicos e químicos são utilizados para o tratamento destes contaminantes. Apesar da capacidade destes processos em remover os compostos BTX, alguns são tecnicamente menos atrativos pelo fator econômico e por razões de segurança. Dentre as tecnologias utilizadas, a adsorção vem despontando como uma técnica bastante eficaz para o tratamento de efluentes contaminados pelos BTX's.

2.4 FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA PARA MODELAGEM MATEMÁTICA

2.4.1 Motivação para o uso do Método da Média no Volume

Como mostrado no item 2.1.2 o desempenho de um leito fixo é avaliado através da análise das curvas de concentração versus tempo, curvas chamadas de “*breakthrough*” ou de ruptura. Assim, os modelos matemáticos são de suma importância no projeto de colunas de leito fixo, bem como de outros equipamentos. Os modelos matemáticos são usados com a finalidade de diminuir os custos de um projeto, pois os mesmos podem ser validados apenas através da obtenção de dados experimentais em escala laboratorial (CHU, 2004).

No caso geral, um modelo matemático considera a dispersão axial na direção do escoamento da alimentação, resistência à difusão no filme líquido, resistência à difusão intrapartícula, a qual pode incluir difusão no poro e na superfície e a cinética de adsorção e reação (dependendo do caso) na superfície do adsorvente ou catalisador.

Nos microporos é onde ocorre intensamente a adsorção. Todas as moléculas estão adsorvidas, pois nunca escapam do campo de força da superfície sólida, nem mesmo quando estão localizadas no centro do

poro. Já nos meso e macroporos, a molécula no centro do poro pode não sofrer a ação desse campo de força. Logo há duas fases no adsorvente: aquela adsorvida na sua superfície e uma outra fase fluida no interior do poro (RUTHVEN, 1984).

Os processos de separação e reação envolvem fenômenos de transferência como adsorção, difusão/dispersão e convecção, além da reação química/bioquímica poder ser homogênea e/ou heterogênea. Se estes fenômenos podem ser descritos com precisão através do desenvolvimento de formulações matemáticas, tais formulações serão úteis no projeto e otimização de processos em todas as unidades operacionais (BORGES DA SILVA *et al.*, 2007).

Um método de modelagem matemática muito usado na literatura, chamado de Método da Média no Volume, faz com que os tensores de transportes do modelo matemático tenham uma formulação teórica, nos quais são carregados hierarquicamente entre as escalas do adsorvente (WHITAKER, 1999). Portanto este método pode ser usado para prever teoricamente estes tensores, tal como pode ser visto em alguns importantes trabalhos: Whitaker (1986), Quintard e Whitaker (1998) e Wood *et al.* (2003).

A possibilidade de prever teoricamente os coeficientes supracitados vai de encontro com o que conclui o trabalho de Azevedo e Rodrigues (1999b), em que realizaram estudos de projeto de um LMS considerando efeitos da resistência à transferência de massa. Neste trabalho ressaltam os autores que, embora os modelos de equilíbrio resultem em ferramentas poderosas de projeto, num processo real os efeitos de dispersão axial e transferência de massa geralmente estão presentes e as condições de separação calculadas por estes modelos podem não se aplicar. Os autores ainda mostram que as restrições de escoamentos em cada seção do LMS não dependem somente do equilíbrio de adsorção, mas também da velocidade do sólido, comprimento da seção e dos coeficientes de transferência de massa. Apontam ainda que na presença de resistência ao transporte de massa, as melhores condições de escoamento em cada seção podem ser obtidas por simulação utilizando um modelo detalhado.

Assim, a eficiência do processo de separação por adsorção e/ou reação pode ser predita caso se possua parâmetros confiáveis para o modelo matemático. Esses parâmetros que dependem de ajustes por dados experimentais podem não mostrar a realidade do problema físico. Na literatura é comum verificar que parâmetros ajustáveis, como o coeficiente de difusividade efetiva, é ajustado através de modelos, tais como de difusão homogênea e difusão no filme e no poro usando dados

experimentais. O coeficiente de transferência de massa no filme líquido é calculado através de correlações da literatura, como as correlações de Wilson e Geankoplis, Wakao e Funazkri, Gnielinski, etc. (COONEY, 1999; ROBERTS, CORNAL e SUMMERS, 1985). Esta pesquisa de doutorado faz uso do Método da Média no Volume para realizar a modelagem matemática da microescala e macroescala de uma coluna de leito fixo de adsorvente e uma coluna de leito fixo de catalisador e, através da resolução numérica dos chamados problemas de fechamento, foi preditos teoricamente os coeficientes de difusividade efetiva e o coeficiente de transferência de massa no filme líquido. A aplicação do Método da Média no Volume na modelagem matemática de processos de separação evita erros de ajuste e faz com que os resultados numéricos se aproximem melhor dos dados experimentais, podendo ser muito útil no projeto de equipamentos industriais.

2.4.2 Método da Média no Volume

2.4.2.1 Definições

Ao aplicar técnicas de média para equações contínuas do escoamento em meios porosos, é necessário tomar um volume médio que vai resultar em médias significativas. Whitaker (1969) demonstrou que esta condição pode ser satisfeita quando o comprimento característico do volume médio é muito maior do que o diâmetro dos poros no meio, mas muito menor do que o comprimento característico do meio. Além disso, a forma, o tamanho e a orientação do volume médio devem ser independentes do espaço e do tempo.

Para fins de cálculo da média, é conveniente definir um sistema de coordenadas local ξ_1, ξ_2, ξ_3 com eixos paralelos ao sistema de coordenadas x_1, x_2, x_3 , o qual é a origem do vetor posição \mathbf{x} , conforme ilustra a Figura 2.7. A localização do volume médio em relação ao sistema de coordenadas ξ é independente de \mathbf{x} . Por exemplo, o volume médio pode ser definido de tal forma que seu centroide coincide sempre com a origem do sistema de ξ . A Figura 2.7 ilustra os dois sistemas coordenados.

$$\langle \psi_\alpha \rangle^\alpha(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \int_{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) dV_\xi. \quad (2.6)$$

Este tipo de média descreve a média de uma dada propriedade da fase α , somente sobre essa fase (por exemplo, a velocidade do fluido obtido através da média das velocidades do fluido no ponto sobre o volume ocupado pelo fluido é uma média intrínseca da fase). Nota-se que é possível verificar a seguinte relação entre as Equações (2.5) e (2.6):

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha \rangle(t, \mathbf{x}) &= \frac{1}{V} \int_{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) dV_\xi \\ &= \frac{\varepsilon_\alpha(t, \mathbf{x})}{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \int_{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) dV_\xi \\ &= \varepsilon_\alpha(t, \mathbf{x}) \left(\frac{1}{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \int_{V_\alpha(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) dV_\xi \right) \\ &= \varepsilon_\alpha(t, \mathbf{x}) \langle \psi_\alpha \rangle^\alpha(t, \mathbf{x}), \end{aligned} \quad (2.7)$$

sendo que $\varepsilon_\alpha(t, \mathbf{x}) = \frac{V_\alpha(t, \mathbf{x})}{V} = \frac{1}{V} \int_V \gamma_\alpha(t, \mathbf{x} + \boldsymbol{\xi}) dV_\xi$. Assim, ε_α é a porosidade ou a fração do meio ocupado por uma fase α .

2.4.2.2 Teorema da Média Espacial

Whitaker (1966) foi o pioneiro na demonstração da técnica de volume médio local das equações de movimento e de transporte aplicáveis a sistemas multifásicos. Este estudo mostrou que a média superficial local pode ser utilizada para desenvolver a Lei de Darcy. Porém, esse desenvolvimento apresentou uma certa complexidade da convenção a respeito da notação utilizada para garantir a consistência do processo do estudo da média. Whitaker (1967) e Slattery (1967) foram capazes de superar as dificuldades conceituais e notação de média da área pela média de volume. No entanto neste desenvolvimento aparece a necessidade de aplicação de uma identidade na qual se conhece hoje como Teorema da Média Espacial. Slattery (1967) e Whitaker (1969) desenvolveram este teorema por analogia. Argumentos adicionais relativos à derivada de uma média e de seu significado físico foram apresentados para completar a prova do teorema. Bachmat (1972) desenvolveu uma prova do teorema para derivadas espaciais, bem como

para a derivada no tempo. Gray e Lee (1977) apresentaram uma prova com o objetivo de ser mais simples.

Durante um grande período surgiram outras provas alternativas para o Teorema da Média Espacial. Porém, Howes e Whitaker (1985) apresentaram uma demonstração mais completa que é muito usada pela comunidade científica. Esta versão tem como principal resultado as seguintes identidades:

$$\langle \nabla \cdot G_\alpha \rangle = \nabla \cdot \langle G_\alpha \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\alpha\beta}} \mathbf{n}_{\alpha\beta} \cdot G_\alpha dA \quad (2.8)$$

$$\langle \nabla \psi_\alpha \rangle = \nabla \langle \psi_\alpha \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\alpha\beta}} \mathbf{n}_{\alpha\beta} \tilde{\psi}_\alpha dA \quad (2.9)$$

dado um volume de controle V para qualquer função vetorial G_α , associada com a fase α , e qualquer função escalar ψ_α , associada com a fase α .

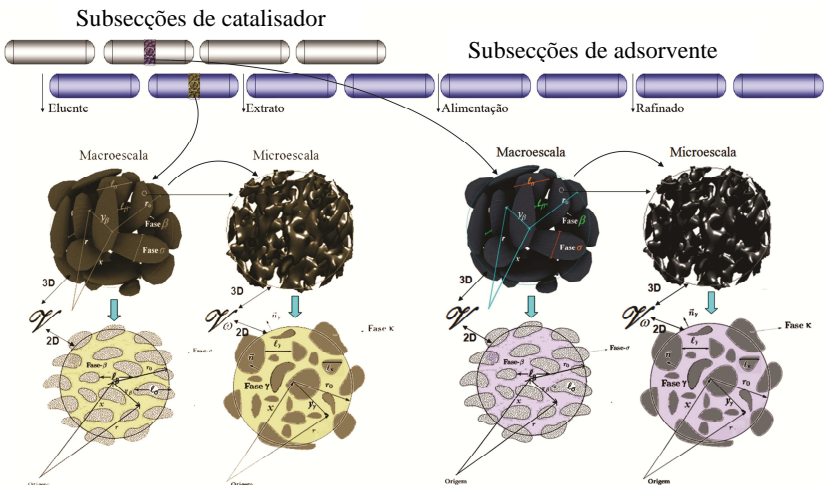
CAPÍTULO 3

MODELAGEM MATEMÁTICA

Neste capítulo é apresentada a modelagem matemática de uma coluna de leito fixo de adsorção e de reação, aplicando o Método da Média no Volume. Conforme exposto no capítulo anterior da revisão bibliográfica, o RLMS possui uma seção composta de subseções (colunas de leito fixo) empacotadas com *pellets* catalíticos porosos e outra seção composta de subseções (colunas de leito fixo) empacotadas com partículas de adsorventes. As modelagens matemáticas destas duas seções foram apresentadas separadamente e foi aplicado o Método da Média no Volume para a obtenção do Modelo de Duas Equações.

A modelagem matemática da seção catalítica é desenvolvida na microescala e macroescala de uma das colunas de leito fixo, levando em conta o termo de reação triangular sugerido nos trabalhos de Cappellazzo *et al.* (1991) e Minceva *et al.*, (2008). A modelagem matemática da seção do adsorvente é desenvolvida na microescala e macroescala de uma das colunas de leito fixo, levando em conta a isoterma linear, a isoterma não-linear de Langmuir e a isoterma competitiva. A Figura 3.1 ilustra a estrutura hierárquica de uma Unidade de RLMS.

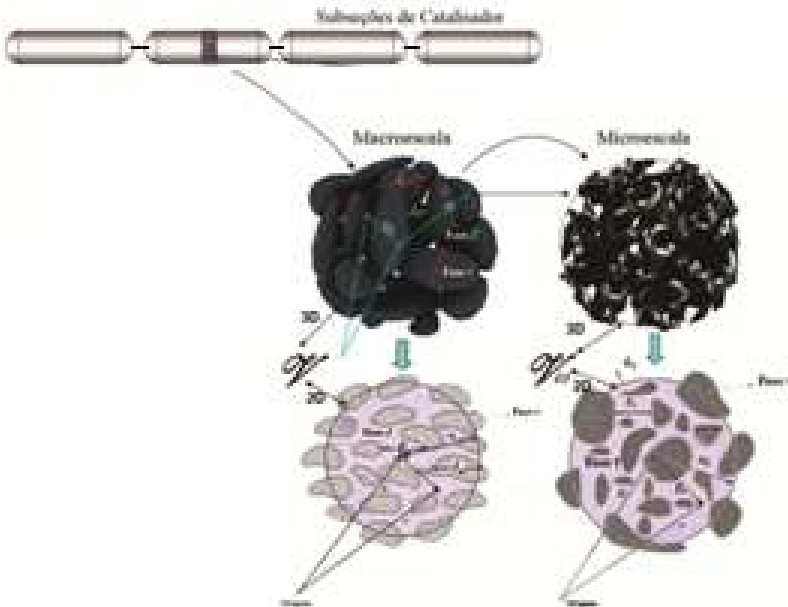
Figura 3.1 – Estrutura hierárquica de um meio poroso em uma Unidade de Reator de Leito Móvel Simulado.



3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA COLUNA DE LEITO FIXO CATALÍTICA

Neste item é apresentada a modelagem matemática de uma coluna de leito fixo empacotada com *pellets* catalíticos. A Figura 3.2 ilustra a estrutura hierárquica de uma coluna de leito fixo da seção catalítica.

Figura 3.2– Estrutura hierárquica de escalas de comprimento no meio poroso de uma coluna de catalisador que compõem o RLMS em estudo.



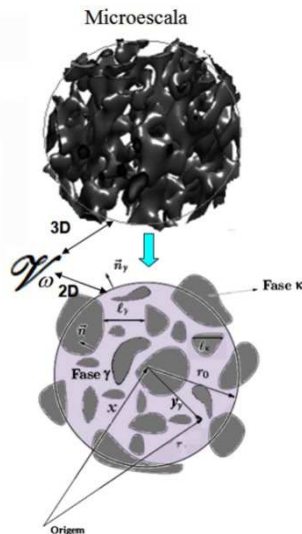
3.1.1 Modelagem Matemática da Microescala do Catalisador

Nesta coluna apresenta-se uma composição de equilíbrio das espécies químicas deste estudo: 1=*p*-xileno, 2=*m*-xileno e 3=*o*-xileno. Esta composição de equilíbrio está na forma empobrecida da espécie química 1=*p*-xileno, sendo que esta composição será isomerizada nesta seção.

A modelagem matemática da microescala do catalisador poroso em forma de *pellet* foi realizada a partir de um dado volume de controle

\mathcal{V}_ω da microescala, conforme ilustrado na Figura 3.3, referente à fase fluida e à fase sólida. Considerando que a microescala é a menor escala do catalisador poroso, esta é formada pela fase sólida do catalisador impermeável, denominada de fase κ e pela fase fluida contida nos poros do catalisador, denominada de fase γ . É possível visualizar no volume de controle (\mathcal{V}_ω), ilustrado na Figura 3.3, o vetor posição \mathbf{x} que determina o centroide do \mathcal{V}_ω , o vetor \mathbf{r} que localiza qualquer ponto no espaço tridimensional (R^3) de \mathcal{V}_ω , o vetor \mathbf{r}_o é o raio de \mathcal{V}_ω , o vetor posição \mathbf{y}_γ que localiza os pontos na fase γ em relação ao centroide do \mathcal{V}_ω , l_γ e l_κ representam os comprimentos característicos das fases. A interface $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ é a superfície das paredes impermeáveis do catalisador, onde a reação das espécies pode ocorrer e a interface $\mathcal{A}_{\gamma c}$ são as superfícies das entradas e saídas da fase contínua. A Figura 3.3 ilustra a estrutura da microescala.

Figura 3.3 - Volume de controle (\mathcal{V}_ω) para o sistema γ - κ da subseção catalítica.



As equações de transporte governantes e condições de contorno interfaciais que representam o processo de isomerização do *p*-xileno no volume de controle \mathcal{V}_ω são dadas por:

$$\frac{\partial C_{i\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}), \quad \text{na fase } \gamma \quad (3.1)$$

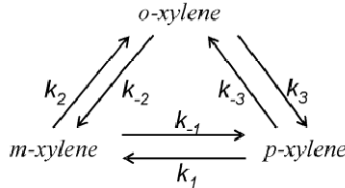
$$\text{C.C.1} \quad +\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} = \delta_i R_i^{\prime\prime}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.2)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_{i\gamma} = \mathcal{F}_{i\gamma}(t, r), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (3.3)$$

$$\text{C.I.} \quad C_{i\gamma} = \mathcal{G}_{i\gamma}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.4)$$

sendo que $C_{i\gamma} : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$, tal que $(t, r) \mapsto C_{i\gamma}(t, r)$ é a função concentração pontual na fase γ , $\mathcal{D}_{i\gamma}$ é a difusividade molecular da espécie i , $\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$ é o vetor unitário normal à área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$, $R_i^{\prime\prime}$ representa a cinética de reação (mol/s.m^2) e δ_i assume o valor 1 ou -1 para a espécie reagente e produto, respectivamente. A reação é heterogênea por isso o escoamento na direção da superfície sólida e a taxa de reação na superfície são iguais. Neste trabalho foi utilizado o modelo de isomerização do *p*-xileno sugerido nos trabalhos de Cappellazzo *et al.* (1991) e Minceva *et al.* (2008). As taxas de reação de *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno são dadas pelas Equações (3.5), (3.6) e (3.7), conforme esquema apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Mecanismo de reação triangular reversível dos xilenos.



$$R_{o-x}^{\prime\prime} = (k_3 + k_{-2})c_{o-x} - k_2c_{m-x} - k_{-3}c_{p-x} \quad (3.5)$$

$$R_{m-x}^{\prime\prime} = (k_2 + k_{-1})c_{m-x} - k_1c_{p-x} - k_{-2}c_{o-x} \quad (3.6)$$

$$R_{p-x}^{\prime\prime} = (k_1 + k_{-3})c_{p-x} - k_{-1}c_{m-x} - k_3c_{o-x}, \quad (3.7)$$

Por questão de praticidade a partir daqui foi utilizada a notação $R_i^{\prime\prime} = R_i$, $i = 1, 2, 3$, em que 1 = *p*-xileno, 2 = *m*-xileno e 3 = *o*-xileno.

$$R_1 = (k_3 + k_{-2})C_1 - k_2C_2 - k_{-3}C_3 \quad (3.8)$$

$$R_2 = (k_2 + k_{-1})C_2 - k_1C_3 - k_{-2}C_1 \quad (3.9)$$

$$R_3 = (k_1 + k_{-3})C_3 - k_{-1}C_2 - k_3C_1. \quad (3.10)$$

sendo que C_i é a concentração do isômero i e k_{-3} , k_3 , k_{-2} , k_2 , k_{-1} e k_1 são as constantes cinéticas das reações.

A C.C.2 dada pela Equação (3.3) mostra que a concentração pontual em \mathcal{V}_γ é dada pela função $\mathcal{F}_{i\gamma}(t, r)$ e a C.I dada na Equação (3.4) é dada pela função $\mathcal{G}_{i\gamma}(r)$.

Método da Média no Volume

O problema de valor de contorno para microescala, apresentado nas Equações (3.1) a (3.4) não pode ser resolvido da forma que se encontra, pois não se conhece as funções $\mathcal{F}_{i\gamma}(r, t)$ e $\mathcal{G}_{i\gamma}(r)$. Mesmo que às conhecesse, tal solução apresentaria mais informações do que são realmente necessárias. O objetivo é utilizar as informações da microescala para compor equações governantes na macroescala. Para isso, é aplicado o Método da Média no Volume, que consiste em transformar a concentração pontual em uma concentração média para todo \mathcal{V}_ω , que é a soma do volume da fase γ (\mathcal{V}_γ) e o volume da fase k (\mathcal{V}_k), isto é, $\mathcal{V}_\omega = \mathcal{V}_\gamma + \mathcal{V}_k$. Em que ε_γ é a porosidade da fase γ e pode ser escrita na forma:

$$\varepsilon_\gamma = \frac{\mathcal{V}_\gamma}{\mathcal{V}_\omega} . \tag{3.11}$$

O detalhamento dos procedimentos matemáticos e deduções são apresentados no Apêndice A.1, no qual segue a aplicação do Método da Média no Volume análogo aos procedimentos matemáticos de Whitaker (1999) - Cap. 1. Portanto, o processo de suavização espacial com a importante aplicação do Teorema da Média Espacial (Howes e Whitaker, 1985) é mostrado no Apêndice A.1. A aplicação deste Teorema ilustra um aspecto fundamental do processo de suavização espacial, onde a C.C.1 é introduzida na equação governante através da integral do escoamento, pois:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\mathcal{V}_k}} \mathbf{n}_{\mathcal{V}_k} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\mathcal{V}_k}} \delta_i R_i dA . \tag{3.12}$$

Assim, chega-se a Equação (3.13):

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_{i\gamma} dA \right) \right] + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \delta_i R_i dA. \quad (3.13)$$

Tem-se considerado a hipótese da difusividade molecular ($\mathcal{D}_{i\gamma}$) ser constante e para tratar a concentração pontual da Equação (3.13) usou-se o estudo de Gray (1975), que sugere uma decomposição espacial da concentração pontual, definida na forma:

$$C_{i\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma}, \quad (3.14)$$

na qual $\tilde{C}_{i\gamma}$ corresponde ao desvio espacial da concentração pontual. Esta decomposição é análoga à decomposição temporal usada em estudos de transporte turbulento.

Também usou-se expansão em série de Taylor da variável $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$, numa vizinhança do centroide \mathbf{x} , para tratar a presença da concentração média intrínseca $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ incorporada na integral sobre área

$\omega_{A_{\gamma\kappa}}$. A variável $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na integral é computada ao longo de todos os centroides definidos por um vetor posição \mathbf{r} , o qual é o vetor resultante do somatório do vetor \mathbf{x} (centroide) e um vetor \mathbf{y}_γ , conforme Figura 3.2. Os seguintes trabalhos na literatura abordam este estudo: Carbonell e Whitaker (1984), Quintard e Whitaker (1990), Quintard e Whitaker (1994), Ochoa-Tapia, Antonio Del Pio e Whitaker (1993), Quintard e Whitaker (1993a) e Whitaker (1999). Isto motivou a obtenção de uma teoria local para $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$. Nesta expansão em série de Taylor chegou-se aos termos geométricos que são abordados na teoria geométrica de Quintard e Whitaker (1994), conforme pode se verificar no Apêndice A.1. Foram efetuadas estimativas de ordem de grandeza nestes termos geométricos, nos quais foram negligenciados da equação governante (Apêndice A.1). Então chegou-se a Equação (3.15), dada por

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \delta_i R_i dA, \quad (3.15)$$

desde que válidas as seguintes restrições de comprimento de escalas

$$\frac{r_0}{L_c} \ll 1, \left(\frac{r_o^2}{L_\varepsilon L_{c1}} \right) \ll 1, \ell_\gamma \ll r_o \text{ e } \langle y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} \ll r_o. \quad (3.16)$$

Sendo que L_{c1} , L_{c1} e L_ε são comprimentos característicos associados aos termos diferenciais.

Nota-se na Equação (3.15) que a velocidade de reação em termos de variável pontual aparece dentro da integral na área. Assim, usando a definição da concentração média na área e dada por

$$\langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} C_{i\gamma} dA, \quad (3.17)$$

pode-se escrever o termo de reação na forma

$$\frac{1}{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \int_{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \delta_i R_i dA = a_v|_{\gamma\kappa} \delta_i \langle R_i \rangle_{\gamma\kappa}. \quad (3.18)$$

Sendo que $a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}}{\omega_{A_{\gamma\kappa}}}$ é a área interfacial $\gamma - \kappa$ por unidade de

volume. Aqui foi considerada a hipótese

$$\tilde{C}_{i\gamma} \ll \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \text{ (WHITAKER, 1999)}. \quad (3.19)$$

Conforme verifica-se no Apêndice A, mostrou-se que a concentração média na área, pode ser escrita com a concentração média intrínseca avaliada no centroide \mathbf{x} , isto é:

$$\langle R_i \rangle_{\gamma\kappa} = \langle R_i \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.20)$$

Portanto, pode-se reescrever a Equação (3.15) genericamente:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \int_{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] + \delta_i a_v|_{\gamma\kappa} \langle R_i \rangle^\gamma|_{\mathbf{x}} \quad (3.21)$$

Nota-se que para ter a equação governante como variável dependente $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ deve-se encontrar uma representação matemática de $\tilde{C}_{i\gamma}$ em termos da concentração média intrínseca. Então, se desenvolve o chamado Problema de Fechamento.

Problema de Fechamento na Microescala:

O chamado problema de fechamento é a forma de encontrar uma

representação matemática de $\tilde{C}_{i\gamma}$ em termos da concentração média intrínseca $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na Equação (3.21), para finalmente se obter a forma fechada das equações governantes para a microescala. O problema de fechamento é obtido subtraindo-se a Equação (3.1) da Equação (3.21) e pela aplicação da definição de decomposição espacial da concentração pontual, dada na Equação (3.14), obtendo-se:

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_{i\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma})}_{\text{Termo Difusivo}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{Termo Fonte Difusivo}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right)}_{\text{Termo Não Local}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \delta_i a_v |_{\gamma\kappa} \langle R_i \rangle^\gamma}_x}_{\text{Termo de Reação}} \quad (3.22)$$

Fazendo-se algumas estimativas de ordem de grandeza na Equação (3.22) e nas condições de contorno para $\tilde{C}_{i\gamma}$ (Detalhado no Apêndice A.1), chega-se ao problema de valor de contorno:

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = \left(\frac{\delta_i a_v |_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{i\gamma}} \right) \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x \quad (3.23)$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \delta_i \langle R_i \rangle^\gamma, \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.24)$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{H}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_e. \quad (3.25)$$

Desde que válidas as restrições:

$$\frac{\ell_\gamma}{L} \ll 1, \quad \frac{\mathcal{D}_{i\gamma} t^*}{\ell_\gamma^2} \gg 1 \text{ e } \left(\frac{\ell_\gamma}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \right) \langle R_i \rangle^\gamma \ll 1, \quad i=1, 2, 3. \quad (3.26)$$

Esta última restrição é verdadeira para os módulos de Thiele definidos por:

- para espécie química $i=1$:

$$\phi_{11} = L \sqrt{\frac{a_v (k_3 + k_{-2})}{\mathcal{D}_{1\gamma}}} \quad (3.27)$$

$$\phi_{12} = L \sqrt{\frac{a_v k_2}{\mathcal{D}_{1\gamma}}}, \quad (3.28)$$

$$\phi_{13} = \sqrt{\frac{a_v k_{-3}}{\mathcal{L}_{1\gamma}}}; \quad (3.29)$$

- para espécie química $i=2$:

$$\phi_{21} = L \sqrt{\frac{a_v (k_2 + k_{-1})}{\mathcal{L}_{2\gamma}}}, \quad (3.30)$$

$$\phi_{22} = L \sqrt{\frac{a_v k_1}{\mathcal{L}_{2\gamma}}}, \quad (3.31)$$

$$\phi_{23} = L \sqrt{\frac{a_v k_{-2}}{\mathcal{L}_{2\gamma}}}; \quad (3.32)$$

- para espécie química $i=3$:

$$\phi_{31} = L \sqrt{\frac{a_v (k_1 + k_{-3})}{\mathcal{L}_{3\gamma}}}, \quad (3.33)$$

$$\phi_{32} = L \sqrt{\frac{a_v k_{-1}}{\mathcal{L}_{3\gamma}}}, \quad (3.34)$$

$$\phi_{33} = L \sqrt{\frac{a_v k_3}{\mathcal{L}_{3\gamma}}}. \quad (3.35)$$

Nesta representação o comprimento característico macroscópico, L , pode ser o diâmetro da partícula (CARBERRY, 1976) e ℓ_γ é a menor escala de comprimento. Segundo Whitaker (1999) para problemas práticos de projeto de reator, o módulo de Thiele é usualmente menor que 10, isto é, $\phi_{ij}^2 = 100$, $i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, 3$. Então, considerando restrição de magnitude $\ell_\gamma \ll L$, tem-se

$$\frac{\ell_\gamma}{\mathcal{L}_{i\gamma}} \ll 1. \quad (3.36)$$

Mas nota-se que ainda não é possível determinar uma solução para este problema de valor de contorno, pois não se conhece a função $\mathcal{H}_i(r, t)$. Por isso trata-se com um problema local.

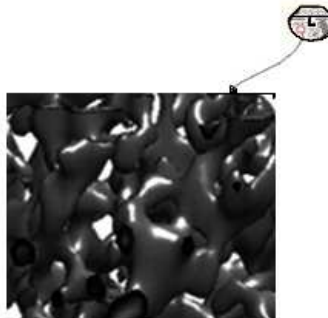
Problema de Fechamento Local

O problema de fechamento identificado pelas Equações (3.23) a

(3.25) é um problema de valor de contorno linear com termos fontes aparecendo na equação governante e na condição de contorno. Este problema de fechamento é definido para todo o domínio macroscópico, sendo sua solução neste domínio muito complicada e com pouco valor prático. Desde que se reconhece que o comprimento de escala característico para $\tilde{C}_{i\gamma}$ é o comprimento de escala ℓ_γ , a condição de contorno dada pela Equação (3.25) influenciará a solução para $\tilde{C}_{i\gamma}$ somente em uma região que é da ordem deste comprimento de escala. Ao ignorar esta fina camada próxima a \mathcal{S}_γ , pode-se propôr a solução do problema de fechamento em uma região representativa, tal como a ilustrada na Figura 3.5 e substituir a condição de contorno dada pela Equação (3.25) por condições periódicas. Tais aproximações têm sido amplamente empregadas e os resultados gerados estão em concordância com os experimentais (RYAN *et al.*, 1981; QUINTARD e WHITAKER, 1993b; NOZAD, CARBONELL e WHITAKER, 1985).

É importante reconhecer que as condições de contorno periódicas são usadas somente como substitutas para as condições originais que afetam apenas o pequeno volume próximo às entradas do contorno do volume de controle. Esta abordagem não implica que a solução resultante seja válida somente para sistema que tenham uma estrutura periódica (WOOD e WHITAKER, 2000).

Figura 3. 5- Região representativa da microescala do catalisador.



Considerando que a região representativa é uma célula unitária em um modelo de meio poroso periódico espacialmente, o problema de fechamento, aplicando a condição de periodicidade, pode ser expresso como (*Apêndice A.1*):

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = \left(\frac{\delta_i a_v |_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{S}_{i\gamma}} \right) \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x \quad (3.37)$$

$$\text{C.C.1} \quad n_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = -n_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x + \delta_i \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x, \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.38)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{i\gamma}(r + \ell_j) = \tilde{C}_{i\gamma}(r), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\epsilon}. \quad (3.39)$$

Sendo que ℓ_j , $j=1, 2, 3$ representam os vetores “lattice” que descrevem um meio poroso periódico espacialmente (WHITAKER, 1999) e $\langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x$ para $i = 1, 2, 3$ é da forma:

$$\langle R_1 \rangle^\gamma = (k_3 + k_{-2}) \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x - k_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-3} \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x, \quad (3.40)$$

$$\langle R_2 \rangle^\gamma = (k_2 + k_{-1}) \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_1 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-2} \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x, \quad (3.41)$$

$$\langle R_3 \rangle^\gamma = (k_1 + k_{-3}) \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-1} \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_3 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x, \quad (3.42)$$

desde que válidas as restrições de comprimento de escala,

$$\frac{r_o}{L_c} \ll 1, \quad \frac{r_o}{L_{c1}} \ll 1 \quad \text{e} \quad \frac{r_o^2}{L_{c1} L_c} \ll 1. \quad (3.43)$$

Então é possível tratar os termos fontes reativos do problema de fechamento como constantes e o termo fonte difusivo como espacialmente periódico. Portanto, pelo Princípio da Superposição, propõe-se uma solução do Problema de Fechamento Local dado pelas Equações (3.37) a (3.39) da forma:

$$\tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{b}_{i\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x + s_{i\gamma} \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x + \psi_{i\gamma}, \quad (3.44)$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\gamma}$, $s_{i\gamma}$ e $\psi_{i\gamma}$ são referenciadas como variáveis de fechamento e são soluções dos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{i\gamma} = 0 \quad (3.45)$$

$$\text{C.C.1} \quad -n_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\gamma} = n_{\gamma\kappa}, \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.46)$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3. \quad (3.47)$$

Problema II

$$\nabla^2 s_{i\gamma} = \left(\frac{\delta_i a_v |_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{i\gamma}} \right) \quad (3.48)$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = \left(\frac{\delta_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.49)$$

$$\text{Periodicidade: } s_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = s_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3. \quad (3.50)$$

Problema III

$$\nabla^2 \psi_{i\gamma} = 0 \quad (3.51)$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi_{i\gamma} = 0, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.52)$$

$$\text{Periodicidade: } \psi_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \psi_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3. \quad (3.53)$$

Neste caso os problemas de valor de contorno II e III relacionados as variáveis de fechamento $s_{i\gamma}$ e $\psi_{i\gamma}$ são negligenciados. O problema II é negligenciado porque a variável de fechamento $\psi_{i\gamma}$ é constante. O problema III é negligenciado com base no que é mostrado no Apêndice A, restrição (A.180).

Forma Fechada da Equação para Microescala

Substituindo a solução do problema de fechamento para o desvio $\tilde{C}_{i\gamma}$, dada na Equação (3.44), na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca na Equação (3.21), chega-se a equação governante para a microescala que descreve a transferência das espécies da fase fluida para a superfície dos microporos do pellet de catalisador:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} |_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) + a_v |_{\gamma\kappa} \delta_i \langle R_i \rangle^\gamma |_x, \quad (3.54)$$

sendo que

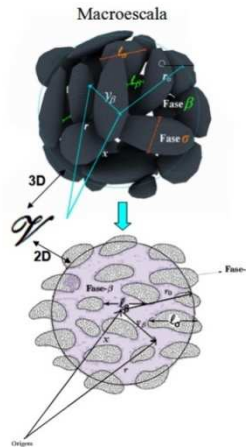
$$\mathbf{D}_{eff\ i} |_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} dA \right) \quad (3.55)$$

é o tensor difusividade efetiva da espécie i .

3.1.2 Modelagem Matemática da Macroescala do Catalisador

Conforme se observa na Figura 3.6 a macroescala é a escala de projeto, em que é dado um volume de controle \mathcal{V} da coluna de leito fixo empacotada com *pellets* porosos de catalisador. Esta região é composta de macroporos entre as partículas de catalisador, contendo uma fase fluida identificada como fase β e de uma região microporosa identificada como fase σ . O raio do volume de controle \mathcal{V} é representado por r_l e os símbolos ℓ_β e ℓ_σ são usados para representar os comprimentos característicos das fases.

Figura 3. 6 – Volume de controle $\mathcal{V} = \mathcal{V}_\beta + \mathcal{V}_\sigma$ para o sistema β - σ .



Neste item foi obtido o modelo matemático que permite descrever o processo de transferência de massa das espécies químicas de uma reação de isomerização do *p*-xileno.

Para a formulação do modelo nesta escala, é assumido o transporte convectivo nos macroporos no volume de controle. Assim, o problema de difusão e adsorção pode ser descrito pelas seguintes equações diferenciais e condições de contorno interfaciais, na forma de concentração pontual das espécies nas fases:

$$\frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (v_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot (D_{i\beta} \nabla C_{i\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (3.56)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{A}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \cdot \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.57)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \cdot \nabla C_{i\sigma} = k_T (C_{i\sigma} - C_{i\beta}), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma\beta} \quad (3.58)$$

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}_{\sigma i} \cdot \nabla C_{i\sigma}) + a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{i\sigma}, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.59)$$

$$\text{C.C.3 } C_{i\beta} = \mathcal{A}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.60)$$

$$\text{C.C.4 } C_{i\sigma} = \mathcal{G}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (3.61)$$

$$\text{C.I.1 } C_{i\beta} = \mathcal{H}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.62)$$

$$\text{C.I.2 } C_{i\sigma} = \mathcal{A}_i(r), \quad \text{em } t = 0. \quad (3.63)$$

Por uma questão de praticidade, foi utilizada a notação

$$\mathbf{D}_{i\sigma} = \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \quad \text{e} \quad R_{i\sigma} = \delta_i R_{i\sigma}'' , \quad \text{tal que}$$

$$(k_3 + k_{-2})C_{1\sigma} - k_2 C_{2\sigma} - k_{-3} C_{3\sigma} = (k_3 + k_{-2}) \langle C_1 \rangle_x^\gamma - k_2 \langle C_2 \rangle_x^\gamma - k_{-3} \langle C_3 \rangle_x^\gamma, \quad (3.64)$$

$$(k_2 + k_{-1})C_{2\sigma} - k_1 C_{3\sigma} - k_{-2} C_{1\sigma} = (k_2 + k_{-1}) \langle C_2 \rangle_x^\gamma - k_1 \langle C_3 \rangle_x^\gamma - k_{-2} \langle C_1 \rangle_x^\gamma, \quad (3.65)$$

$$(k_1 + k_{-3})C_{3\sigma} - k_{-1} C_{2\sigma} - k_3 C_{1\sigma} = (k_1 + k_{-3}) \langle C_3 \rangle_x^\gamma - k_{-1} \langle C_2 \rangle_x^\gamma - k_3 \langle C_1 \rangle_x^\gamma. \quad (3.66)$$

A continuidade da concentração e do escoamento de massa na interface β - σ fica garantida pelas condições de contorno dadas pelas Equações (3.57) e (3.58). As informações de transporte da região microscópica são transferidas para a escala de macroporos através da Equação (3.59). A concentração média intrínseca obtida na microescala corresponde à concentração pontual das espécies produzidas na macroescala, isto é,

$$\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = C_{i\sigma}. \quad (3.67)$$

As superfícies de contorno de entrada e saída da fase β e região σ são representadas pelas áreas $\mathcal{A}_{\beta e}$ e $\mathcal{A}_{\sigma e}$, respectivamente. A área interfacial entre a fase β e a região σ é designada por $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ e o vetor $\mathbf{n}_{\beta\sigma}$ corresponde ao vetor unitário normal que aponta da fase β em direção à região σ . Assim, pode-se escrever,

$$\mathbf{n}_{\sigma\beta} = -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad (3.68)$$

$$\mathcal{A}_{\sigma\beta} = \mathcal{A}_{\beta\sigma}. \quad (3.69)$$

Aplicando o Método da Média no Volume na equação pontual do campo de concentração para fase β , conforme mostrado no Apêndice A.2, chega-se na Equação

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\beta} \left(\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \\ - \varepsilon_\beta^{-1} a_v \Big|_{\beta\sigma} k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) - \nabla \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \\ - \nabla \cdot \left(\langle \mathbf{v}_{\beta i} \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right). \end{aligned} \quad (3.70)$$

Para obter a Equação (3.70) deduziu-se as identidades (Apêndice A.2):

$$\text{I) } \langle \mathbf{v}_\beta C_{i\beta} \rangle = \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta, \quad (3.71)$$

definindo as decomposições espaciais

$$C_{i\beta} = \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{i\beta}, \quad (3.72)$$

$$\mathbf{v}_\beta = \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \quad (3.73)$$

e a partir da relação dada pela Equação (2.7) verifica-se a relação

$$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle = \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta. \quad (3.74)$$

$$\text{II) } \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \langle C_{i\beta} \rangle^\beta dA = - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \varepsilon_\beta, \quad (3.75)$$

desde que válidas as restrições

$$\ell_\beta \ll r_1 \ll L_{B1} \text{ e } \left(\frac{r_1^2}{L_{\varepsilon_\beta} L_{B1}} \right) \ll 1, \quad (3.76)$$

sendo que L_{ε_β} e L_{B1} são decorrentes das estimativas de ordem de grandeza dos termos diferenciais.

O termo fonte da Equação (3.70) foi obtido do termo de escoamento interfacial, escrito em termos de variável pontual, no qual se incorporou as condições de contorno (C.C.1 e C.C.2) dadas pelas Equações (3.57) e (3.58). Isto é,

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA &= -\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \\
&= -\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} k_T (C_{i\sigma} - C_{i\beta}) dA \\
&= -a_v|_{\beta\sigma} k_T \left(\left\langle C_{i\sigma} \right\rangle_x^\sigma - \left\langle C_{i\beta} \right\rangle_x^\beta \right).
\end{aligned} \tag{3.77}$$

sendo que $a_v|_{\beta\sigma} = \mathcal{A}_{\beta\sigma} / \mathcal{V}$ é a área interfacial $\beta - \sigma$ por unidade de volume \mathcal{V} . A Equação (3.77) é válida para as restrições de (3.76):

$$\left(\frac{r_1}{L_B} \right) \ll 1, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_B L_{B1}} \right) \ll 1, \quad \tilde{C}_{i\beta} \ll \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \tag{3.78}$$

$$\left(\frac{r_1}{L_\Sigma} \right) \ll 1, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1 \text{ e } \tilde{C}_{i\sigma} \ll \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma. \tag{3.79}$$

Sendo definida a decomposição espacial da concentração para a região σ por

$$C_{i\sigma} = \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{i\sigma}. \tag{3.80}$$

Agora se faz o processo de suavização espacial da Equação (3.59) referente à região σ , análogo ao da fase β , conforme pode-se verificar no Apêndice A.1. Assim, chega-se na equação

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\
&\quad - a_v|_{\sigma\beta} k_T \left(\left\langle C_{i\sigma} \right\rangle_x^\sigma - \left\langle C_{i\beta} \right\rangle_x^\beta \right) + a_v|_{\gamma\sigma} \langle R_{i\sigma} \rangle,
\end{aligned} \tag{3.81}$$

desde que sejam válidas as restrições de (3.76) e (3.79).

Para obter a forma fechada da Equação (3.81) e da Equação (3.70) foi necessário encontrar expressões para os desvios da concentração ($\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$) em função das concentrações média intrínseca. Isto é, formula-se o chamado Problema de Fechamento, conforme procedimento a seguir.

Problema de Fechamento da Macroescala

O processo de desenvolvimento das equações para os desvios da concentração $\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$ está melhor detalhado no Apêndice A.2.

A equação em função da composição espacial para fase β tem a primeira forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta} - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) - (\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta = \\ \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta}) - (\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta - \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \\ + \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \nabla \cdot (\boldsymbol{\varepsilon}_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta) - \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA \end{aligned} \quad (3.82)$$

O termo referente ao escoamento interfacial da Equação (3.82) pode ser reescrito aplicando a decomposição espacial dada na Equação (3.72) e mostra-se que:

$$\begin{aligned} \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA = \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \mathcal{D}_{i\beta} \left(\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA \right. \\ \left. + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta dA \right) \\ = \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \mathcal{D}_{i\beta} \left(\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA - \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right), \end{aligned} \quad (3.83)$$

desde que sejam válidas as restrições:

$$r_1 \ll L_{B1} \text{ e } \left(\frac{r_1^2}{L_{\boldsymbol{\varepsilon}_\beta} L_{B1}} \right) \ll 1. \quad (3.84)$$

Também usando as decomposições espaciais dadas pelas Equações (3.72), (3.73) e a equação de conservação da massa $\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta = 0$, é possível mostrar que o termo de transporte convectivo da Equação (3.82), pode ser escrito como

$$\nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta} - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta. \quad (3.85)$$

Então reescrevendo-se a Equação (3.82) chega-se à forma

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \tilde{C}_{i\beta}}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) \\
& - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\
& - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA.
\end{aligned} \tag{3.86}$$

É possível fazer algumas estimativas de ordem de grandeza para simplificar a Equação (3.86), isto porque são válidas as seguintes restrições (Apêndice A.2):

$$\checkmark \quad -\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \ll \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) \tag{3.87}$$

desde que seja satisfeita a restrição $\ell_\beta \ll L$;

- ✓ de acordo com Whitaker (1986) pode-se assumir a condição de quasi-estacionário no termo de acúmulo. Isto é possível devido à restrição de tempo de escala dada por

$$\frac{\mathcal{D}_{i\beta} t^*}{\ell_\beta^2} \gg 1, \tag{3.88}$$

sendo que t^* é o tempo característico do processo;

- ✓ pode-se negligenciar o termo de transporte dispersivo não-local sempre que a restrição de comprimento de escala $\ell_\beta \ll L_D$ for satisfeita, isto é,

$$\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle \ll \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta}. \tag{3.89}$$

Então a equação de transporte para o desvio da concentração para fase β , Equação (3.86), pode ser expressa como

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA \tag{3.90}$$

Agora é obtida a equação em função da composição espacial para fase σ , na qual tem sua primeira forma dada pela Equação (3.91):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) - \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma \\ & - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \\ & + a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{i\sigma} - \varepsilon_\sigma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \langle R_{i\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (3.91)$$

Considerando a restrição $\tilde{C}_{i\sigma} \ll \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma$ e ao que é feito nos estudos de Wood e Whitaker (1998) e Wood e Whitaker (2000), foi possível mostrar no Apêndice A.2 que:

$$a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{i\sigma} - \varepsilon_\sigma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \langle R_{i\sigma} \rangle = 0. \quad (3.92)$$

Portanto, a Equação (3.91) pode ser representada por:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) - \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma \\ & - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \end{aligned} \quad (3.93)$$

De maneira análoga aos procedimentos em que foi comparado e negligenciado o termo de acúmulo e o termo não local em relação ao termo difusivo do problema de fechamento da microescala da fase γ e o problema de fechamento da macroescala da fase β , verifica-se a seguinte estimativa para alguns termos da Equação (3.93) (Apêndice A.2):

$$\checkmark \quad -\varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] \ll \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}), \quad (3.94)$$

desde que seja válida a restrição de comprimento de escala $\ell_\sigma \ll L$;

✓ O termo transiente da Equação (3.86) também pode ser descartado desde que a condição de tempo de escala

$$\frac{\mathbf{D}_{i\sigma} \varepsilon_\sigma^{-1} t^*}{\ell_\sigma^2} \ll 1; \quad (3.95)$$

seja satisfeita, sendo que t^* é o tempo característico do processo;

✓ analogamente à obtenção da identidade (3.83), verifica-se que

$$\frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} dA = -\varepsilon_{\sigma}^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \cdot \nabla \varepsilon_{\sigma}. \quad (3.96)$$

Então a equação de transporte para o desvio da concentração para fase σ , Equação (3.91), pode ser expressa na forma final:

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA. \quad (3.97)$$

As condições de contorno para as equações diferenciais dos desvios espaciais de concentração das fases são requeridas para completar o desenvolvimento do problema do fechamento das fases β e σ . Ao se introduzir as definições dadas pelas Equações (3.72) e (3.80) nas condições de contorno pontuais dadas pelas equações (3.57) e (3.58) e considerando as restrições $\tilde{C}_{i\sigma} \ll \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}$ e $\tilde{C}_{i\beta} \ll \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}$, obtém-se o problema de fechamento da macroescala, dado por:

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta}) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (3.98)$$

$$\text{C.C.1} \quad \begin{aligned} -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} &=, & \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} & \quad (3.99) \\ &= \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \end{aligned}$$

$$\text{C.C.2} \quad \begin{aligned} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} &=, & \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} & \quad (3.100) \\ &= k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \right) \end{aligned}$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.101)$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta} = f_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.102)$$

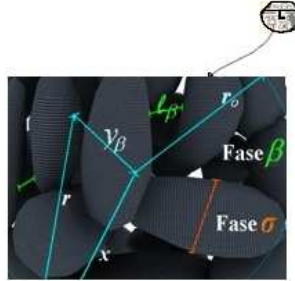
$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{i\sigma} = g_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (3.103)$$

Problema de Fechamento Local

Conforme relatado na formulação matemática da microescala do catalisador, ao ignorar a fina camada próxima a $\mathcal{A}_{\sigma e}$ e $\mathcal{A}_{\beta e}$, pode-se propôr a solução do problema de fechamento em uma região

representativa e substituir as condições de contorno dadas pelas Equações (3.102) e (3.103) por condições periódicas. É importante reconhecer que as condições de contorno periódicas são usadas somente como substitutas para as condições originais que afetam apenas o pequeno volume próximo às entradas do contorno do volume de controle. Esta abordagem não implica que a solução resultante seja válida somente para sistema que tenham uma estrutura periódica (WOOD e WHITAKER, 2000).

Figura 3. 7 - Região representativa da macroescala do catalisador.



Portanto, considerando que a região representativa é uma célula unitária em um modelo de meio poroso periódico espacialmente, o problema de fechamento toma a forma:

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\mathcal{E}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (3.104)$$

$$\text{C.C.1} \quad \begin{aligned} -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} &= \\ = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} &= \end{aligned}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.105)$$

$$\text{C.C.2} \quad \begin{aligned} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} &= \\ = k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) &= \end{aligned}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.106)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) = \frac{\mathcal{E}_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.107)$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.108)$$

$$\text{C.C.4 } \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3, \quad (3.109)$$

sendo que ℓ_j , $j = 1, 2, 3$ representam os vetores “lattice”. Desde que válidas as restrições

$$\frac{r_1}{L_B} \ll 1, \quad \frac{r_1}{L_{B1}} \ll 1, \quad \frac{r_1^2}{L_{B1}L_B} \ll 1 \quad (3.110)$$

$$\frac{r_1}{L_\Sigma} \ll 1, \quad \frac{r_1}{L_{\Sigma 1}} \ll 1 \quad \text{e} \quad \frac{r_1^2}{L_{\Sigma 1}L_\Sigma} \ll 1, \quad (3.111)$$

sendo que L_Σ , $L_{\Sigma 1}$, L_B e L_{B1} são os comprimentos característicos associados com a primeira e segunda derivada, nos quais são aproximadamente iguais e correspondentes ao diâmetro médio da região porosa.

Então, é possível tratar os termos fontes do problema de fechamento como constantes e o termo fonte difusivo como espacialmente periódico. Portanto, pelo Princípio da Superposição, propõem-se a solução do Problema de Fechamento Local na forma:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{i\beta} = & \mathbf{b}_{i\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x \\ & + t_{i\beta} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\beta} \end{aligned} \quad (3.112)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{i\sigma} = & \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x \\ & + t_{i\sigma} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\sigma} \end{aligned} \quad (3.113)$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$, $\mathbf{b}_{i\beta\sigma}$, $\mathbf{b}_{i\sigma\beta}$, $\mathbf{b}_{i\sigma\sigma}$, $t_{i\sigma}$, $t_{i\beta}$, $\varphi_{i\sigma}$ e $\varphi_{i\beta}$ são denominadas variáveis de fechamento para os produtos na macroescala. Estas variáveis devem ser especificadas pelos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = & \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \right) \\ & - \frac{\mathcal{E}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \, dA, \quad \text{na região } \beta \end{aligned} \quad (3.114)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} = 0 \quad (3.115)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \quad (3.116)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA, \text{ na região } \sigma \quad (3.117)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.118)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.119)$$

Problema II

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \nabla \cdot (\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma}) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA, \text{ na região } \beta \quad (3.120)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} = 0 \quad (3.121)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \quad (3.122)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA, \text{ na região } \sigma \quad (3.123)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.124)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.125)$$

Problema III

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla t_{i\beta} = \nabla \cdot (\mathcal{E}_{i\beta} \nabla t_{i\beta}) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} dA, \text{ na região } \beta \quad (3.126)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla t_{i\sigma} = k_T \quad (3.127)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \quad (3.128)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.129)$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\beta}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.130)$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.131)$$

As soluções representadas pelas Equações (3.112) e (3.113) podem ser usadas para desenvolver a forma fechada das equações de transporte médias volumétricas das espécies químicas das fases β e σ .

Forma Fechada

Forma fechada da equação de transporte dos produtos na fase β :

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) + \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right) \\ &+ \nabla \cdot \left[\mathbf{u}_{i\beta} k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) \right] + a_v \Big|_{\beta\sigma} k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) \\ &- \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_{\beta i} \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right). \end{aligned} \quad (3.132)$$

Os novos parâmetros são definidos por

$$\mathbf{D}_{i\beta\beta}^* = \mathcal{D}_{i\beta} \varepsilon_\beta \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta\beta} \rangle, \quad (3.133)$$

$$\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* = \mathcal{D}_{i\beta} \varepsilon_\beta \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \rangle \quad (3.134)$$

e

$$\mathbf{u}_{i\beta} = \frac{\mathcal{D}_{i\beta} \varepsilon_\beta}{k_T} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} t_{i\beta} dA \right) - \frac{1}{k_T} \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta t_{i\beta} \rangle. \quad (3.135)$$

Forma fechada da equação de transporte dos produtos na fase σ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right) + \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ &+ \nabla \cdot \left[\mathbf{u}_{i\sigma} k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \right] + a_v \Big|_{\gamma\kappa} \varepsilon_\sigma \delta_i \langle R_{i\sigma}^* \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.136)$$

Os novos parâmetros são definidos por

$$\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* = \varepsilon_\sigma \left(\mathbf{D}_{i\sigma} + \frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\beta} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA \right), \quad (3.137)$$

$$\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* = \varepsilon_\sigma \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA \right) \quad (3.138)$$

e

$$\mathbf{u}_{i\sigma} = \frac{\varepsilon_\sigma}{k_T} \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} t_{i\sigma} dA \right). \quad (3.139)$$

3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DA SEÇÃO ADSORVENTE

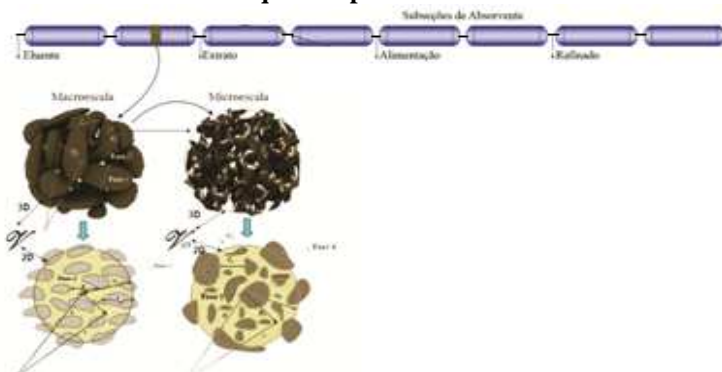
Neste item é apresentada a modelagem matemática que descreve o processo de adsorção em uma coluna em leito fixo que pode ser uma subseção do adsorvente que compõe Unidade de RLMS, conforme estrutura hierárquica ilustrada na Figura 3.8. Assim, como na modelagem matemática da seção catalítica, aqui também foi usado o Método da Média no Volume. Foram apresentados os procedimentos para as modelagens matemática considerando isoterma linear monocomponente, isoterma não linear de Langmuir monocomponente e isoterma de Langmuir competitiva. Em todas estas modelagens o objetivo foi obter o modelo de duas equações para escala de Darcy.

Como já foi dito muitos destes procedimentos são análogos aos realizados por Whitaker (1999). No entanto, alguns procedimentos são inéditos, desenvolvidos para modelagem do problema proposto neste trabalho. Todos os detalhes dos procedimentos matemáticos usados nesta seção são apresentados no Apêndice B.

Considerando que tanto a modelagem matemática do reator de leito fixo catalítico quanto a modelagem matemática do reator de leito fixo de adsorção são realizadas sobre volumes de controles da microescala e da macroescala. Para um melhor entendimento e praticidade adotou-se a mesma notação da modelagem matemática da seção do catalisador. Mas deve-se ficar claro que esta notação, aqui na seção do adsorvente, tem propriedades físicas da seção do adsorvente.

A Figura 3.8 ilustra a hierarquia de escalas da seção do adsorvente.

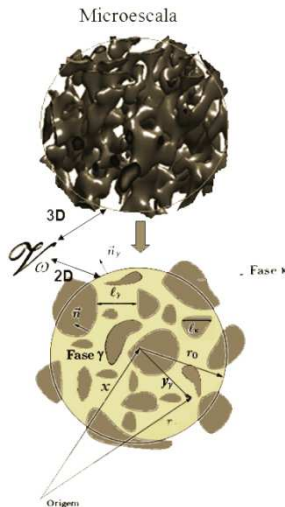
Figura 3. 8 – Hierarquia de escalas de comprimento no meio poroso de uma coluna de catalisador que compõem o RLMS em estudo.



3.2.1 Modelagem Matemática da Microescala do Adsorvente

A modelagem matemática da microescala da partícula do adsorvente foi realizada a partir de um dado volume de controle \mathcal{V}_ω da microescala, conforme ilustrado na Figura 3.8, referente à fase fluida e à fase sólida. Considerando que a microescala é a menor escala do adsorvente, esta é formada pela fase sólida do adsorvente impermeável, denominada de fase κ , e pela fase fluida contida nos poros do adsorvente, denominada de fase γ . É possível visualizar no volume de controle (\mathcal{V}_ω), ilustrado na Figura 3.9, o vetor posição \mathbf{x} que determina o centroide do \mathcal{V}_ω , o vetor \mathbf{r} que localiza qualquer ponto no espaço tridimensional (R^3) de \mathcal{V}_ω , o vetor \mathbf{r}_0 que é o raio de \mathcal{V}_ω , o vetor posição \mathbf{y}_γ que localiza os pontos na fase γ em relação ao centroide do \mathcal{V}_ω , ℓ_γ e ℓ_κ representam os comprimentos característicos das fases. A interface $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ é a superfície das paredes impermeáveis do adsorvente em que a adsorção das espécies pode ocorrer e a interface $\mathcal{A}_{\gamma c}$ são as superfícies das entradas e saídas da fase contínua. A Figura 3.9 ilustra a estrutura da microescala.

Figura 3.9 - Volume de controle para o sistema γ - κ da subseção do adsorvente.



3.2.1.1 Modelagem Matemática da Microescala usando isoterma Linear

As equações de transporte governantes e condições de contorno interfaciais que representam o processo de adsorção das espécies químicas i no volume de controle \mathcal{V}_ω são dadas por:

$$\frac{\partial C_{i\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}), \quad \text{na fase } \gamma \quad (3.140)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} = \frac{\partial C_{Si}}{\partial t}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.141)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_{i\gamma} = \mathcal{F}_{i\gamma}(t, r), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (3.142)$$

$$\text{C.I.} \quad C_{i\gamma} = \mathcal{G}_{i\gamma}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.143)$$

sendo que $C_{i\gamma} : R^+ \times R^3 \rightarrow R$, tal que $(t, r) \mapsto C_{i\gamma}(t, r)$ é a função concentração pontual na fase γ , $\mathcal{D}_{i\gamma}$ é a difusividade molecular da espécie i , $\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$ é o vetor unitário normal à área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$. Sendo um processo de adsorção, a C.C.1 dada pela Equação (3.141) é baseada na relação linear $C_{Si} = K_i C_{i\gamma}$, onde K_i é o coeficiente de equilíbrio de adsorção. A C.C.2 dada pela Equação (3.142) mostra que a concentração pontual em $\mathcal{A}_{\gamma e}$ é dada pela função $\mathcal{F}_{i\gamma}(t, r)$ e a C.I dada na Equação (3.143) é dada pela função $\mathcal{G}_{i\gamma}(r)$.

Segundo Quintard e Whitaker (1998), mesmo a massa sendo transferida entre o fluido e a superfície $\gamma\text{-}\kappa$ e o sistema não estando criteriosamente em estado de equilíbrio, a isoterma linear é uma aproximação satisfatória. Porém neste estudo, também foi realizada a modelagem matemática (item 3.2.1.2) para uma isoterma não linear.

Método da Média no Volume

O problema de valor de contorno para microescala, apresentado nas Equações (3.140) a (3.143), não pode ser resolvido da forma que se encontra, pois não se conhece as funções $\mathcal{F}_{i\gamma}(r, t)$ e $\mathcal{G}_{i\gamma}(r)$. Mesmo que às conhecesse, tal solução apresentaria mais informações do que são realmente necessárias. O objetivo não é resolver o problema de valor de contorno para microescala, apresentado nas Equações (3.140) a (3.143), mas sim utilizar suas informações para compor as equações governantes na escala de projeto do sistema em estudo. Para isso, foi aplicado o Método da Média no Volume, o qual consiste em transformar a

concentração pontual em uma concentração média válida para todo o volume de controle da microescala (\mathcal{V}_ω). O volume de controle da microescala (\mathcal{V}_ω) é a soma do volume da fase γ (\mathcal{V}_γ) e o volume da fase k (\mathcal{V}_k), isto é:

$$\mathcal{V}_\omega = \mathcal{V}_\gamma + \mathcal{V}_k. \quad (3.144)$$

Analogamente à modelagem matemática da seção catalítica, para aplicação do Método da Média no Volume, associa-se um dado volume médio \mathcal{V}_ω a cada região do espaço tridimensional (R^3). Aplicando as definições de Concentração Média Volumétrica Superficial e Concentração Média Intrínseca, dadas pelas Equações (2.5) e (2.6), a relação destas concentrações, dada pela Equação (2.7), e a aplicação do Teorema da Média Espacial (HOWES e WHITAKER, 1985), dado pela Equação (2.8), chega-se na equação:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{Q}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma k} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\ - a_{v|\gamma k} \frac{\partial \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right)}{\partial t}, \end{aligned} \quad (3.145)$$

sendo que $C_{i\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma}$ e desde que válidas as seguintes restrições de comprimento de escalas

$$\frac{r_0}{L_C} \ll 1, \quad \left(\frac{r_o^2}{L_\varepsilon L_{c1}} \right) \ll 1, \quad \ell_\gamma \ll r_o \quad \text{e} \quad \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma k} \ll r_o. \quad (3.146)$$

Sendo que L_{c1} , L_{c1} e L_ε são comprimentos característicos associados aos termos diferenciais.

Nota-se que na Equação (3.145) está incorporada a isoterma linear $C_{Si} = K_i C_{i\gamma}$, isto porque quando surgiu a integral do

escoamento $\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA$ (aplicação do Teorema da Média

Espacial), substituiu-se pela condição de contorno (3.141). Além disso, aplicando a definição da concentração média na área, dada por:

$$\langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} C_{i\gamma} dA, \quad (3.147)$$

pode-se escrever o termo de adsorção da forma:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA = a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa} \right)}{\partial t}, \quad (3.148)$$

sendo que $a_v \Big|_{\gamma\kappa} = \mathcal{A}_{\gamma\kappa} / \mathcal{V}_{\omega}$ é a área interfacial $\gamma-\kappa$ por unidade de volume. Ainda foi mostrado que a concentração média na área pode ser escrita com concentração média intrínseca avaliada no centroide \mathbf{x} , isto é

$$\langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa} = \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}. \quad (3.149)$$

Aqui foi considerada a hipótese

$$\tilde{C}_{i\gamma} \ll \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} \text{ (WHITAKER, 1999).} \quad (3.150)$$

Todo detalhamento dos procedimentos matemáticos realizados para obter a Equação (3.145) está apresentado no *Apêndice B.1.1*.

Nota-se que para ter a equação governante como variável dependente $\langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}$ deve-se solucionar o primeiro problema, isto é,

encontrar uma representação matemática de $\tilde{C}_{i\gamma}$ em termos da concentração média intrínseca, para finalmente se obter a forma fechada da equação governante para a microescala. Então desenvolve-se o chamado problema de fechamento.

Problema de Fechamento na Microescala

Analogamente à modelagem matemática da seção catalítica e conforme *Apêndice B.1.1*, o problema de fechamento e condições de contorno têm a forma

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_{i\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} = \underbrace{\nabla \cdot \left(\mathcal{S}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right)}_{\text{Termo Difusivo}} - \underbrace{\varepsilon_{\gamma}^{-1} \left(\nabla \varepsilon_{\gamma} \right) \cdot \left(\mathcal{S}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} \right)}_{\text{Termo Fonte Difusivo}} \quad (3.151)$$

$$- \underbrace{\varepsilon_{\gamma}^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{S}_{i\gamma}}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right)}_{\text{Termo Não Local}} + \underbrace{\varepsilon_{\gamma}^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} \Big|_{\mathbf{x}} \right)}{\partial t}}_{\text{Termo de Adsorção}}$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.152)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{H}(r, t), \text{ em } \mathcal{A}_e \quad (3.153)$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{F}(r), \text{ em } t=0. \quad (3.154)$$

Assim como na modelagem matemática da seção catalítica é possível fazer algumas estimativas de ordem de grandeza e considerações para simplificar o problema dado pelas Equações (3.151) a (3.154). Considerando as estimativas

$$\underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right)}_{\text{Termo Não Local}} \ll \underbrace{\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right)}_{\text{Termo Difusivo}}; \quad (3.155)$$

$$\underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \left(\nabla \varepsilon_\gamma \right) \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right)}_{\text{Termo Fonte Difusivo}} \ll \underbrace{\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right)}_{\text{Termo Difusivo}}; \quad (3.156)$$

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_{i\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} \ll \underbrace{\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right)}_{\text{Termo Difusivo}}. \quad (3.157)$$

Desde que satisfeitas as restrições $\ell_\gamma \ll L$ e $\frac{\mathcal{D}_{i\gamma} t^*}{\ell_\gamma^2} \gg 1$, sendo que t^* é

o tempo característico do processo. Também desde que o módulo de Thiele (WHITAKER, 1999) dado por

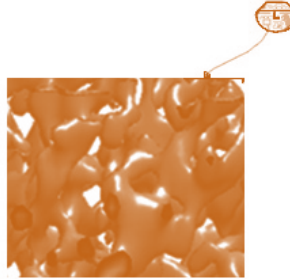
$$\phi^2 = L \sqrt{\frac{a_v K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}}}, \quad (3.158)$$

satisfaça a restrição

$$\frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \phi^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2 \ll 1. \quad (3.159)$$

É possível verificar que o problema dado pelas Equações (3.151) a (3.154) ainda não está em uma forma para a obtenção da solução devido às condições de contorno C.C.1 e C.C.2. Portanto como feito na modelagem matemática da seção catalítica, propõem-se a solução do problema de fechamento em uma região representativa, tal como a ilustrada na Figura 3.10, isto é propõe-se um Problema de Fechamento Local e substitui-se a condição de contorno dada pela Equação (3.153) por condições periódicas.

Figura 3. 10 - Região representativa da microescala do adsorvente.



Quanto a C.C.2, faz-se uma expansão em série de Taylor das variáveis $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ em uma vizinhança do centro \mathbf{x} da região representativa. Assim mostra-se que:

$$\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \quad \text{e} \quad \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}, \quad (3.160)$$

desde que sejam válidas as restrições de comprimento de escala

$$\frac{r_o}{L_c} \ll 1; \quad \frac{r_o}{L_{c1}} \ll 1; \quad \frac{r_o^2}{L_{c1}L_c} \ll 1. \quad (3.161)$$

Finalmente o problema de fechamento da microescala do adsorvente considerando isoterma linear tem a forma:

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma \mathcal{L}_{i\gamma}} \right) \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}}{\partial t} \quad (3.162)$$

$$\text{C.C.1 } n_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{L}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = -n_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{L}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} - \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.163)$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma}(r + \ell_j) = \tilde{C}_{i\gamma}(r), \quad j = 1, 2, 3 \quad \text{em } \mathcal{A}_\kappa. \quad (3.164)$$

sendo que ℓ_j , $j=1, 2, 3$ representam os vetores “lattice” que descrevem um meio poroso periódico espacialmente (WHITAKER, 1999).

Então, é possível tratar os termos fontes adsorptivos do problema de fechamento como constantes e o termo fonte difusivo como espacialmente periódico. Portanto, pelo Princípio da Superposição, propõe-se uma solução do Problema de Fechamento Local dado pelas Equações (3.162) a (3.164) na forma:

$$\tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{b}_{i\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma |_x + s_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma |_x \right) + \psi_{i\gamma}, \quad (3.165)$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\gamma}$, $s_{i\gamma}$ e $\psi_{i\gamma}$ são referenciadas como variáveis de fechamento e são soluções dos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{i\gamma} = 0 \quad (3.166)$$

$$\text{C.C.1} - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.167)$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.168)$$

Problema II

$$\nabla^2 s_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_{\gamma} |_{i\gamma}} \right) \quad (3.169)$$

$$\text{C.C.1} - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = \left(\frac{K_i}{\varepsilon_{i\gamma}} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.170)$$

$$\text{Periodicidade: } s_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = s_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.171)$$

Problema III

$$\nabla^2 \psi_{i\gamma} = 0 \quad (3.172)$$

$$\text{C.C.1} - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi_{i\gamma} = 0, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.173)$$

$$\text{Periodicidade: } \psi_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \psi_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3. \quad (3.174)$$

Neste caso os problemas de valor de contorno II e III relacionados às variáveis de fechamento $s_{i\gamma}$ e $\psi_{i\gamma}$ são negligenciados, conforme pode-se verificar no *Apêndice B.1.1*.

Forma Fechada da Equação para Microescala

Substituindo a solução do problema de fechamento para o desvio $\tilde{C}_{i\gamma}$, dada na Equação (3.165), na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca na Equação (3.145), chega-se a equação governante para a microescala que descreve a transferência das espécies da fase fluida para a superfície dos microporos da partícula de

adsorvente:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right). \quad (3.175)$$

Rearranjando a Equação (3.175) de maneira conveniente, para K_i constante, chega-se a

$$\varepsilon_\gamma \left(1 + \frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma} \right) \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \quad (3.176)$$

Definindo-se,

$$\mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} dA} \right) \quad (3.177)$$

3.2.1.2 Modelagem Matemática da Microescala usando isoterma de Langmuir

Neste item é realizada a modelagem matemática da microescala do adsorvente usando a isoterma não linear de Langmuir, isto é, a C.C.1 do problema dada pela Equação (3.141) terá uma isoterma não linear ao invés da isoterma linear $C_{Si} = K_i C_{i\gamma}$ usada anteriormente. A isoterma de Langmuir leva em conta a resistência do outro adsorbato (RODRIGUES e KERKHOFF, 1997). E é dada pela Equação (2.2) e pode ser reescrita generalizando-se para qualquer espécie química i e na notação em que se tem usado nesta modelagem:

$$C_{Si} = \frac{q_{max,i} b_{L,i} C_{e,i}}{1 + b_{L,i} C_{e,i}} = \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i}. \quad (3.178)$$

O processo de suavização espacial segue procedimentos análogos aos efetuado na microescala de seções anteriores. Um melhor detalhamento é encontrado no Apêndice B.1.2. O termo da integral do escoamento

$$\frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA} = - \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA} \quad (3.179)$$

está incorporado na equação geral dentro da integral sobre área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ e pode ser escrito em termos da isoterma de adsorção. Isto é:

$$\frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA} = - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \right\rangle_{\gamma\kappa} \quad (3.180)$$

sendo que $a_v|_{\gamma\kappa} = \mathcal{A}_{\gamma\kappa} / \mathcal{V}_\omega$ é a área interfacial $\gamma-\kappa$ por unidade de volume para microescala do meio adsorvente. A partir da Equação (3.180) é possível mostrar que a concentração média na área pode ser escrita como concentração média intrínseca avaliada no centroide \mathbf{x} . Desta forma:

$$\left\langle \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \right\rangle_{\gamma\kappa} = \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^{\gamma}|_{\mathbf{x}}}{1 + b_i \langle C_i \rangle^{\gamma}|_{\mathbf{x}}} \right), \quad (3.181)$$

desde que $\tilde{C}_{i\gamma} \ll \langle C_i \rangle^{\gamma}$ (WHITAKER, 1999) e que sejam válidas as restrições de comprimento de escala,

$$\left(\frac{r_0}{L_c} \right) \ll 1 \text{ e } \left(\frac{r_0^2}{L_c L_{c1}} \right) \ll 1. \quad (3.182)$$

Portanto, chega-se a equação

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\ - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^{\gamma}|_{\mathbf{x}}}{1 + b_i \langle C_i \rangle^{\gamma}|_{\mathbf{x}}} \right) \end{aligned} \quad (3.183)$$

ou, de forma genérica,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\ - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{Si} \rangle^{\gamma}|_{\mathbf{x}} \right) \end{aligned} \quad (3.184)$$

Problema de Fechamento na Microescala

De maneira análoga a obtenção do problema de fechamento na subseção anterior, chega-se a

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_{i\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma})}_{\text{Termo Difusivo}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{Termo Fonte Difusivo}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\gamma} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right)}_{\text{Termo Não Local}} + \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right)}_{\text{Termo de Adsorção}} \quad (3.185)$$

Idêntica ao que foi efetuado anteriormente, na modelagem matemática da seção do adsorvente usam-se as estimativas (3.155), (3.156) e (3.157) de forma que a Equação (3.185) fique na forma

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma}) = \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma) - \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right). \quad (3.186)$$

Conforme mostrado no *Apêndice B.1.2*, o Problema de Fechamento Local é dado por

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{i\gamma}} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \quad (3.187)$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.188)$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma}(r + \ell_j) = \tilde{C}_{i\gamma}(r), \quad j = 1, 2, 3 \quad \text{em } \mathcal{A}_\kappa. \quad (3.189)$$

Desde que sejam validas as restrições de comprimento de escala

$$\frac{r_o}{L_c} \ll 1, \quad \frac{r_o}{L_{c1}} \ll 1, \quad \frac{r_o^2}{L_{c1} L_c} \ll 1 \text{ e } \frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \phi^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2 \ll 1 \quad (3.190)$$

$$\text{tal que o modulo de Thiele é dado por } \phi^2 = L \sqrt{\frac{a_v K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}}}. \quad (3.191)$$

Então, pelo Princípio da Superposição, propõe-se uma solução do Problema de Fechamento Local dado pelas Equações (3.187) a (3.189) da forma:

$$\tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{b}_{i\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x + s_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) + \psi_{i\gamma} \quad (3.192)$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\gamma}$, $s_{i\gamma}$ e $\psi_{i\gamma}$ são referenciadas como variáveis de fechamento e são soluções dos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{i\gamma} = 0 \quad (3.193)$$

$$\text{C.C.1} - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.194)$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.195)$$

Problema II

$$\nabla^2 s_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i}{\mathcal{E}_{\gamma\gamma} \Big|_{i\gamma}} \right) \quad (3.196)$$

$$\text{C.C.1} - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = \left(\frac{K_i}{\mathcal{E}_{i\gamma}} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.197)$$

$$\text{Periodicidade: } s_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = s_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.198)$$

Problema III

$$\nabla^2 \psi_{i\gamma} = 0 \quad (3.199)$$

$$\text{C.C.1} - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi_{i\gamma} = 0, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.200)$$

$$\text{Periodicidade: } \psi_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \psi_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.201)$$

Neste caso também é possível mostrar que os problemas de valor de contorno II e III relacionados as variáveis de fechamento $s_{i\gamma}$ e $\psi_{i\gamma}$ podem ser negligenciados. Isso é mostrado no *Apêndice B.1.2*.

Forma Fechada da Equação para Microescala

Substituindo a solução do problema de fechamento para o

desvio $\tilde{C}_{i\gamma}$, dada na Equação (3.186), na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca na Equação (3.184), chega-se à equação governante para a microescala que descreve a transferência das espécies da fase fluida para a superfície dos microporos da partícula de adsorvente:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) - a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle_x^\gamma}{1 + b_i \langle C_i \rangle_x^\gamma} \right), \quad (3.202)$$

sendo que se define o tensor de difusividade efetiva da microescala por

$$\mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_\gamma b_{i\gamma} dA \right). \quad (3.203)$$

3.2.1.3 Modelagem Matemática da Microescala usando isoterma de Langmuir Competitiva

Neste item é realizada a modelagem matemática da microescala do adsorvente usando a isoterma de Langmuir Competitiva, isto é, a C.C.1 do problema dada pela Equação (3.141) terá a isoterma de Langmuir Competitiva (multicomponente) ao invés da isoterma linear ou isoterma não linear de Langmuir usadas nas seções anteriores.

Na isoterma de Langmuir multicomponente leva-se em conta a resistência do outro adsorbato (RODRIGUES e KERKHOFF, 1997) e é dada por:

$$q_{ei} = \frac{q_{\max,i} b_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^k b_{L,j} C_{e,j}} = \frac{q_{\max,i} b_{L,i} C_{e,i}}{1 + b_{L,1} C_{e,1} + b_{L,2} C_{e,2} + b_{L,3} C_{e,3}}. \quad (3.204)$$

Reescrevendo-a na notação em que se tem usado nesta modelagem, obtém-se:

$$C_{Si} = \frac{q_{\max,i} b_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^3 b_{L,j} C_{e,j}} = \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3}, \quad (3.205)$$

sendo que nas subseções do adsorvente apresenta-se uma composição de equilíbrio das espécies químicas: **1** (*p*-xileno), **2** (*m*-xileno) e **3** (*o*-xileno).

O processo de suavização espacial segue procedimentos análogos ao efetuado na microescala de seções anteriores com a

importante aplicação do Teorema da Média Espacial, mostrado no estudo de Howes e Whitaker (1985). Um melhor detalhamento dos procedimentos matemáticos usados é encontrado no *Apêndice B.1.3*.

O termo da integral do escoamento

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA = -\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA \quad (3.206)$$

está incorporado à equação geral na integral sobre área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ e pode ser escrito em termos da adsorção. Isto é:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA = -a_v|_{\gamma\kappa} K_i b_i \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \frac{C_i}{1+b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \right\rangle_{\gamma\kappa}, \quad (3.207)$$

sendo que $a_v|_{\gamma\kappa} = \mathcal{A}_{\gamma\kappa} / \mathcal{V}_\omega$ é a área interfacial $\gamma-\kappa$ por unidade de volume para microescala do meio adsorvente. A partir da Equação (3.207) é possível mostrar que a concentração média na área pode ser escrita como concentração média intrínseca avaliada no centroide \mathbf{x} . Isto é,

$$\langle C_{Si} \rangle_{\gamma\kappa} = \left\langle \frac{K_i b_i C_i}{1+b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \right\rangle_{\gamma\kappa} = \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle_x}{1+b_1 \langle C_1 \rangle_x + b_2 \langle C_2 \rangle_x + b_3 \langle C_3 \rangle_x} \right) = \langle C_{Si} \rangle_x, \quad (3.208)$$

desde que $\tilde{C}_{i\gamma} \ll \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ (WHITAKER, 1999) e válida as restrições de comprimento de escala dadas em (3.190). Portanto, chega-se à equação:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\ - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle_x}{1+b_1 \langle C_1 \rangle_x + b_2 \langle C_2 \rangle_x + b_3 \langle C_3 \rangle_x} \right) \end{aligned} \quad (3.209)$$

ou da forma geral

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\ - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{Si} \rangle_x \right). \end{aligned} \quad (3.210)$$

O próximo passo é encontrar uma representação matemática de $\tilde{C}_{i\gamma}$ em termos da concentração média intrínseca, para finalmente, se

obter a forma fechada da equação governante para a microescala usando isoterma de Langmuir Competitiva.

Problema de Fechamento na Microescala

De maneira análoga à obtenção do problema de fechamento na subseção anterior, chega-se a:

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_{i\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} &= \underbrace{\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right)}_{\text{Termo Difusivo}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \left(\nabla \varepsilon_\gamma \right) \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right)}_{\text{Termo Fonte Difusivo}} \\
 &\quad - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right)}_{\text{Termo Não Local}} \\
 &\quad + \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right)}_{\text{Termo de Adsorção}}.
 \end{aligned} \tag{3.211}$$

Idêntico ao que foi efetuado anteriormente, na modelagem matemática da seção do adsorvente usam-se as estimativas (3.155), (3.156) e (3.157) de modo que a Equação (3.185) fique na forma:

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right) &= \varepsilon_\gamma^{-1} \left(\nabla \varepsilon_\gamma \right) \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \\
 &\quad - \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right)
 \end{aligned} \tag{3.212}$$

Conforme estudos de Ryan, Carbonell e Whitaker (1981) e Quintard e Whitaker, (1993a) pode-se propor a solução do problema de fechamento em uma região representativa e substituir as condições de contorno que não são conhecidas por condições periódicas. Além disso, o problema de fechamento foi simplificado, conforme mostrado *Apêndice B.1.3*, chegando a forma:

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{i\gamma}} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \tag{3.213}$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \tilde{\nabla} \tilde{C}_{i\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x$$

C.C.1
$$-\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa}$$
 (3.214)

C.C.2 $\tilde{C}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\epsilon}. \quad (3.215)$

Então, pelo Princípio da Superposição, propõe-se uma solução do Problema de Fechamento Local dado pelas Equações (3.213) a (3.215) da forma:

$$\tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{b}_{i\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x + s_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) + \psi_{i\gamma}, \quad (3.216)$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\gamma}$, $s_{i\gamma}$ e $\psi_{i\gamma}$ são referenciadas como variáveis de fechamento e são soluções dos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{i\gamma} = 0 \quad (3.217)$$

C.C.1 $-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.218)$

Periodicidade: $\mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.219)$

Problema II

$$\nabla^2 s_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i}{\mathcal{E}_{i\gamma}} \right) \quad (3.220)$$

C.C.1 $-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = \left(\frac{K_i}{\mathcal{E}_{i\gamma}} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.221)$

Periodicidade: $s_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = s_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.222)$

Problema III

$$\nabla^2 \psi_{i\gamma} = 0 \tag{3.223}$$

$$\text{C.C.1} - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi_{i\gamma} = 0, \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \tag{3.224}$$

$$\text{Periodicidade: } \psi_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \psi_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \tag{3.225}$$

Aqui também é possível mostrar que os problemas de valor de contorno II e III relacionados às variáveis de fechamento $s_{i\gamma}$ e $\psi_{i\gamma}$ podem ser negligenciadas, isso é mostrado em detalhes no *Apêndice B.1.3*.

Forma Fechada da Equação para Microescala

Substituindo a solução do problema de fechamento para o desvio $\tilde{C}_{i\gamma}$, dada na Equação (3.216), na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca na Equação (3.209), chega-se a equação governante para a microescala que descreve a transferência das espécies da fase fluida para a superfície dos microporos da partícula de adsorvente:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \\ - a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right). \end{aligned} \tag{3.226}$$

Define-se o tensor de difusividade efetiva da microescala por

$$\mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} dA \right). \tag{3.227}$$

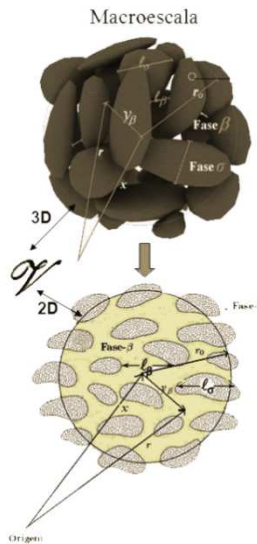
3.2.2 Modelagem Matemática da Macroescala

Neste item é dado prosseguimento à modelagem matemática considerando a isoterma linear monocomponente, a isoterma não linear de Langmuir monocomponente e a isoterma competitiva, respectivamente.

Por uma questão de praticidade na escrita adotou-se a mesma notação da modelagem matemática da seção do catalisador, mas deve ficar claro que esta notação, tem propriedades físicas da seção do adsorvente.

Conforme se observa na Figura 3.11, a macroescala é a escala de projeto, em que é dado um volume de controle \mathcal{V} da coluna de leito fixo empacotada com partículas de adsorvente. Esta região é composta de macroporos entre as partículas de adsorvente, contendo uma fase fluida identificada como fase β e de uma região macroporosa identificada como fase σ . O raio do volume de controle \mathcal{V} é representado por r_1 e os símbolos ℓ_β e ℓ_σ são usados para representar os comprimentos característicos das fases.

Figura 3. 11 – Volume de controle $\mathcal{V} = \mathcal{V}_\beta + \mathcal{V}_\sigma$ para o sistema β - σ da seção adsorvente.



3.2.2.1 Modelagem Matemática da Macroescala usando isoterma Linear

Nesta subseção foi obtido o modelo matemático que permite descrever o processo de transferência de massa das espécies químicas da

região dos macroporos para o interior dos microporos utilizando a isoterma linear.

Para a formulação do modelo nesta escala é assumido o transporte convectivo nos macroporos no volume de controle. Assim, o problema de adsorção pode ser descrito pelas seguintes equações diferenciais e condições de contorno interfaciais na forma de concentração pontual das espécies nas fases:

$$\frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (v_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (3.228)$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.229)$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{i\sigma} = h(C_{i\sigma} - C_{i\beta}), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.230)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\gamma \left(1 + \frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i}{\boldsymbol{\varepsilon}_\gamma} \right) \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\boldsymbol{\varepsilon}_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{i\sigma}), \quad \text{na região } \sigma \quad (3.231)$$

$$\text{C.C.3 } C_{i\beta} = \mathcal{A}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.232)$$

$$\text{C.C.4 } C_{i\sigma} = \mathcal{G}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (3.233)$$

$$\text{C.I.1 } C_{i\beta} = \mathcal{H}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.234)$$

$$\text{C.I.2 } C_{i\sigma} = \mathcal{I}_i(r), \quad \text{em } t = 0. \quad (3.235)$$

O problema de valor de contorno referente às Equações (3.228) a (3.235) pode ser reescrito da forma:

$$\frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (v_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (3.236)$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \cdot \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.237)$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \cdot \nabla C_{i\sigma} = h(C_{i\sigma} - C_{i\beta}), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.238)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\gamma (1 + K_i^*) \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma}), \quad \text{na região } \sigma \quad (3.239)$$

$$\text{C.C.3 } C_{i\beta} = \mathcal{A}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.240)$$

$$\text{C.C.4 } C_{i\sigma} = \mathcal{G}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (3.241)$$

$$\text{C.I.1 } C_{i\beta} = \mathcal{H}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.242)$$

$$\text{C.I.2 } C_{i\sigma} = \mathcal{I}_i(r), \quad \text{em } t = 0, \quad (3.243)$$

sendo que

$$D_{i\sigma} = \varepsilon_\gamma D_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \text{ e } K_i^* = \frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma}. \quad (3.244)$$

A continuidade da concentração e do escoamento de massa na interface β - σ fica garantida pelas condições de contorno dadas pelas Equações (3.237) e (3.238). As informações de transporte da região microscópica são transferidas para a escala de macroporos através da Equação (3.239). A concentração média intrínseca obtida na microescala corresponde à concentração pontual das espécies produzidas na macroescala, isto é,

$$\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = C_{i\sigma}. \quad (3.245)$$

As superfícies de contorno de entrada e saída da fase β e região σ são representadas pelas áreas $\mathcal{A}_{\beta e}$ e $\mathcal{A}_{\sigma e}$, respectivamente. A área interfacial entre a fase β e a região σ é designada por $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ e o vetor $\mathbf{n}_{\beta\sigma}$ corresponde ao vetor unitário normal que aponta da fase β em direção à região σ . Assim, pode-se escrever:

$$\mathbf{n}_{\sigma\beta} = -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad (3.246)$$

$$\mathcal{A}_{\sigma\beta} = \mathcal{A}_{\beta\sigma}. \quad (3.247)$$

De maneira análoga à forma de suavização que vem sendo feita, aplica-se o Método da Média no Volume e demais procedimentos que são mostrados na *Apêndice B.2.1.*, chegando-se às equações:

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\beta} \left(\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{\varepsilon_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{\varepsilon_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle \quad (3.248)$$

$$\varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma (1 + K_i^*) \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\varepsilon_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] + \frac{1}{\varepsilon_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_{i\sigma} \nabla C_{i\sigma} dA. \quad (3.249)$$

Desde que sejam válidas as restrições

$$\ell_\beta \ll r_1 \ll L_{B1}, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_{\varepsilon\beta} L_{B1}} \right) \ll 1, \quad (3.250)$$

$$\left(\frac{r_1}{L_B}\right) \ll 1, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_B L_{B1}}\right) \ll 1, \quad \tilde{C}_{i\beta} \ll \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \quad (3.251)$$

$$\left(\frac{r_1}{L_\Sigma}\right) \ll 1, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}}\right) \ll 1 \text{ e } \tilde{C}_{i\sigma} \ll \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma. \quad (3.252)$$

Conforme mostrado no *Apêndice B.2.1* os termos fonte das Equações (3.248) e (3.249) incorporaram as condições de contorno, Equações (3.237) e (3.238), nas respectivas equações governantes. Assim, as Equações (3.248) e (3.249) podem ser reescritas nas formas:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\beta} \left(\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \\ - a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) - \nabla \cdot (\tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta}) \end{aligned} \quad (3.253)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma (1 + K_i^*) \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\ - a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right). \end{aligned} \quad (3.254)$$

Como último procedimento para obter a forma fechada da Equação (3.253) e da Equação (3.254), trata-se o Problema de Fechamento das referidas equações. Este procedimento consiste em encontrar expressões para os desvios da concentração ($\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$) em função das concentrações médias intrínsecas.

Problema de Fechamento da Macroescala

O desenvolvimento das equações para os desvios da concentração, $\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$, é mostrado no *Apêndice B.2.1*. Assim obtém-se

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA \quad (3.255)$$

e

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} K_i \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t}. \quad (3.256)$$

Esta última equação levando-se em consideração a restrição de Ahmadi, Quintard e Whitaker (1998), desigualdade B.309, toma a forma:

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA. \quad (3.257)$$

Portanto, considerando que a região representativa é uma célula unitária em um modelo de meio poroso periódico espacialmente, o problema de fechamento é obtido na forma:

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle_{\mathbf{x}}^{\beta} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta}) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (3.258)$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle_{\mathbf{x}}^{\beta} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle_{\mathbf{x}}^{\sigma} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.259)$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle_{\mathbf{x}}^{\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle_{\mathbf{x}}^{\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} + h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle_{\mathbf{x}}^{\sigma} - \langle C_{i\beta} \rangle_{\mathbf{x}}^{\beta} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.260)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA + a_{v_i} |_{\gamma\kappa} K_i \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t}, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.261)$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.262)$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.263)$$

Desde que válidas as restrições e identidades mostradas no Apêndice B.2.1. e para o caso de considerar a restrição de Ahmadi, Quintard e Whitaker (1998), desigualdade B.309, tem-se:

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle_{\mathbf{x}}^{\beta} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta}) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (3.264)$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} = , \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.265)$$

$$= \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = , \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.266)$$

$$+ h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.267)$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.268)$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3. \quad (3.269)$$

Então, é possível tratar os termos fontes do problema de fechamento como constantes e o termo fonte difusivo como espacialmente periódico. Portanto, pelo Princípio da Superposição, propõe-se a solução do Problema de Fechamento Local na forma:

$$\tilde{C}_{i\beta} = \mathbf{b}_{i\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x \quad (3.270)$$

$$+ t_{i\beta} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\beta}$$

$$\tilde{C}_{i\sigma} = \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x \quad (3.271)$$

$$+ t_{i\sigma} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\sigma}$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\sigma\sigma}$, $\mathbf{b}_{i\beta\sigma}$, $\mathbf{b}_{i\sigma\beta}$, $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$, $t_{i\sigma}$, $t_{i\beta}$, $\varphi_{i\sigma}$ e $\varphi_{i\beta}$ são denominadas variáveis de fechamento para as espécies químicas na macroescala. Estas variáveis devem ser especificadas pelos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = \nabla \cdot (\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta}) \quad (3.272)$$

$$- \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA, \quad \text{na região } \beta$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} = 0 \quad (3.273)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \quad (3.274)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.275)$$

$$+ \varepsilon_{\gamma} K_i^* \frac{\partial \mathbf{b}_{i\sigma\beta}}{\partial t}$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.276)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.277)$$

Problema II

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \nabla \cdot (\mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma}) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (3.278)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\sigma} = 0 \quad (3.279)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \quad (3.280)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.281)$$

$$+ \varepsilon_{\gamma} K_i^* \frac{\partial \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}}{\partial t}$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.282)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.283)$$

Problema III

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla t_{i\beta} = \nabla \cdot (\mathcal{Q}_{i\beta} \nabla t_{i\beta}) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (3.284)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla t_{i\beta} = h \quad (3.285)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \quad (3.286)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.287)$$

$$+ \varepsilon_{\gamma} K_i^* \frac{\partial t_{i\sigma}}{\partial t}$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\beta}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.288)$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.289)$$

Para o caso de considerar a restrição de Ahmadi, Quintard e Whitaker (1998), desigualdade B.309, os problemas de fechamento tomam a forma:

Problema I

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \right) - \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (3.290)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} = 0 \quad (3.291)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \quad (3.292)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \right) = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.293)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.294)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.295)$$

Problema II

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \nabla \cdot \left(\mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \right) - \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (3.296)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\sigma} = 0 \quad (3.297)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \quad (3.298)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \right) = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.299)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.300)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.301)$$

Problema III

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla t_{i\beta} = \nabla \cdot \left(\mathcal{L}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} \right) - \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (3.302)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla t_{i\beta} = h \quad (3.303)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \quad (3.304)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma}) = \frac{\mathcal{E}_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.305)$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\beta}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (3.306)$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3. \quad (3.307)$$

As soluções do problema de fechamento local propostas pelo Princípio da Superposição, dadas pelas Equações (3.270) e (3.271) são as soluções de fechamento, isto é, são usadas para chegar à forma fechada das equações de transporte médias volumétricas das espécies químicas das fases β e σ .

Forma Fechada

Forma fechada da equação de transporte dos produtos na fase β :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\beta} \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}}{\partial t} &= \nabla \cdot \mathbf{D}_{i\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} + \nabla \cdot \mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \\ &+ \nabla \cdot \mathbf{u}_{i\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \right) + a_{v|\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \right) \\ &- \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{\beta} \langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle^{\beta} \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \right) \end{aligned} \quad (3.308)$$

Os novos parâmetros são definidos por

$$\mathbf{D}_{i\beta\beta}^* = \mathcal{Q}_{i\beta} \mathcal{E}_{\beta} \left[\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA \right] - \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \mathbf{b}_{i\beta\beta} \rangle, \quad (3.309)$$

$$\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* = \mathcal{Q}_{i\beta} \mathcal{E}_{\beta} \left[\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA \right] - \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \rangle \quad (3.310)$$

e

$$\mathbf{u}_{i\beta} = \frac{\mathcal{Q}_{i\beta} \mathcal{E}_{\beta}}{h} \left[\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} t_{i\beta} dA \right] - \frac{1}{h} \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} t_{i\beta} \rangle \quad (3.311)$$

Forma fechada da equação de transporte dos produtos na fase σ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma (1 + K_i^*) \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right) + \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ + \nabla \cdot \left[\mathbf{u}_{i\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \right] - a_v \Big|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \end{aligned} \quad (3.312)$$

Os novos parâmetros são definidos por

$$\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* = \varepsilon_\sigma \left(\mathbf{D}_{i\sigma} + \frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\beta} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA \right) \quad (3.313)$$

$$\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* = \varepsilon_\sigma \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA \right) \quad (3.314)$$

$$\mathbf{u}_{i\sigma} = \frac{\varepsilon_\sigma}{h} \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} t_{i\sigma} dA \right) \quad (3.315)$$

3.2.2.2 Modelagem Matemática da Macroescala usando Isoterma de Langmuir

Assim como realizado na modelagem matemática da microescala do adsorvente, fez-se a modelagem também para isoterma não linear de Langmuir ao invés da isoterma linear $C_{Si} = K_i C_{i\gamma}$. Isto é, o problema dado pelas Equações (3.236) à (3.243) é formulado agora levando em conta a forma fechada da equação governante para a microescala, dada pela Equação (3.202), em que foi modelada usando a isoterma não linear de Langmuir, Equação (2.2). Na qual, trocando para a notação que vem sendo usada para efeitos práticos, tem-se:

$$C_{Si} = \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \quad (3.316)$$

Então o problema de difusão/convecção e adsorção, Equações (3.228) e (3.235), é reescrito pelas seguintes equações diferenciais e condições de contorno interfaciais:

$$\frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} \right), \quad \text{na fase } \beta \quad (3.317)$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.318)$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \nabla C_{i\sigma} = h \left(C_{i\sigma} - C_{i\beta} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.319)$$

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{i\sigma} \right) - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_i C_{i\sigma}} \right), \quad \text{na região } \sigma \quad (3.320)$$

$$\text{C.C.3 } C_{i\beta} = \mathcal{A}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.321)$$

$$\text{C.C.4 } C_{i\sigma} = \mathcal{G}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (3.322)$$

$$\text{C.I.1 } C_{i\beta} = \mathcal{H}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.323)$$

$$\text{C.I.2 } C_{i\sigma} = \mathcal{A}_i(r), \quad \text{em } t = 0. \quad (3.324)$$

O problema de valor de contorno referente às Equações (3.317) a (3.324) pode ser reescrito na forma:

$$\frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (v_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (3.325)$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.326)$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \nabla C_{i\sigma} = h(C_{i\sigma} - C_{i\beta}), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.327)$$

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma}) - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_i C_{i\sigma}} \right), \quad \text{na região } \sigma \quad (3.328)$$

$$\text{C.C.3 } C_{i\beta} = \mathcal{A}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.329)$$

$$\text{C.C.4 } C_{i\sigma} = \mathcal{G}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (3.330)$$

$$\text{C.I.1 } C_{i\beta} = \mathcal{H}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.331)$$

$$\text{C.I.2 } C_{i\sigma} = \mathcal{A}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.332)$$

sendo que $\mathbf{D}_{i\sigma} = \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa}$.

A continuidade da concentração e do escoamento de massa na interface β - σ fica garantida pelas condições de contorno dadas pelas Equações (3.326) e (3.327). As informações de transporte da região microscópica são transferidas para a escala de macroporos através da Equação (3.328). A concentração média intrínseca obtida na microescala corresponde à concentração pontual das espécies produzidas na macroescala, isto é,

$$\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = C_{i\sigma}. \quad (3.333)$$

As superfícies de contorno de entrada e saída da fase β e região σ são representadas pelas áreas $\mathcal{A}_{\beta e}$ e $\mathcal{A}_{\sigma e}$, respectivamente. A

área interfacial entre a fase β e a região σ é designada por $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ e o vetor $\mathbf{n}_{\beta\sigma}$ corresponde ao vetor unitário normal que aponta da fase β em direção à região σ . Assim, pode-se escrever:

$$\mathbf{n}_{\sigma\beta} = -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad (3.334)$$

$$\mathcal{A}_{\sigma\beta} = \mathcal{A}_{\beta\sigma}. \quad (3.335)$$

De maneira análoga ao processo de suavização que vem sendo feito para macroescala, aplica-se o Método da Média no Volume e demais procedimentos que são mostrados no Apêndice B.2.2., chegando-se às equações:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\beta} \left(\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \\ - \varepsilon_\beta^{-1} a_v \Big|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \nabla \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ - \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_{\beta i} \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \end{aligned} \quad (3.336)$$

(faltando tratar o desvio da concentração $(\tilde{C}_{i\beta})$):

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\ - a_v \Big|_{\sigma\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \varepsilon_\sigma a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right) \end{aligned} \quad (3.337)$$

(faltando tratar o desvio da concentração $(\tilde{C}_{i\sigma})$).

Desde que sejam válidas as restrições

$$\ell_\beta \ll r_1 \ll L_{B1}, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_{\varepsilon_\beta} L_{B1}} \right) \ll 1, \quad (3.338)$$

$$\left(\frac{r_1}{L_B} \right) \ll 1, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_B L_{B1}} \right) \ll 1, \quad \tilde{C}_{i\beta} \ll \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \quad (3.339)$$

$$\left(\frac{r_1}{L_\Sigma} \right) \ll 1, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1 \text{ e } \tilde{C}_{i\sigma} \ll \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \quad (3.340)$$

Problema de Fechamento da Macroescala com Isoterma Não-Linear de Langmuir

O processo de desenvolvimento das equações para os desvios da concentração, $\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$, segue um procedimento análogo aos realizados até agora. No entanto, verifica-se a necessidade de desenvolver a equação somente para $\tilde{C}_{i\sigma}$, pois o desenvolvimento da equação para o desvio da concentração $\tilde{C}_{i\beta}$ é idêntico ao desenvolvido na secção anterior, obtendo a Equação

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA. \quad (3.341)$$

No *Apêndice B.2.2* é mostrado os procedimentos para obter o problema de fechamento da região σ , no qual obtém-se a equação para o desvio da concentração

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA \quad (3.342)$$

Também no *Apêndice B.2.2* são mostrados os procedimentos para obter as condições de contorno, chegando, por fim, ao Problema de Fechamento Local da forma:

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (3.343)$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.344)$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.345)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.346)$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (3.347)$$

$$\text{C.C.4 } \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3. \quad (3.348)$$

Assim pelo Princípio da Superposição, propõe-se a solução do Problema de Fechamento Local da forma:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{i\beta} = & \mathbf{b}_{i\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x \\ & + t_{i\beta} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\beta} \end{aligned} \quad (3.349)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{i\sigma} = & \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x \\ & + t_{i\sigma} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\sigma} \end{aligned} \quad (3.350)$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\sigma\sigma}$, $\mathbf{b}_{i\beta\sigma}$, $\mathbf{b}_{i\sigma\beta}$, $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$, $t_{i\sigma}$, $t_{i\beta}$, $\varphi_{i\sigma}$ e $\varphi_{i\beta}$ são denominadas variáveis de fechamento para os produtos na macroescala. Estas variáveis devem ser especificadas pelos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = & \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \right) \\ & - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \, dA, \quad \text{na região } \beta \end{aligned} \quad (3.351)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} = 0 \quad (3.352)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \quad (3.353)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \, dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.354)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.355)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.356)$$

Problema II

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \, dA, \quad \text{na região } \beta \quad (3.357)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\sigma} = 0 \quad (3.358)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \quad (3.359)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA, \text{ na região } \sigma \quad (3.360)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.361)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.362)$$

Problema III

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla t_{i\beta} = \nabla \cdot (\mathcal{E}_{i\beta} \nabla t_{i\beta}) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} dA, \text{ na região } \beta \quad (3.363)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla t_{i\sigma} = h \quad (3.364)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \quad (3.365)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} dA, \text{ na região } \sigma \quad (3.366)$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\beta}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.367)$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.368)$$

Forma Fechada

Forma fechada da equação de transporte dos produtos na fase β :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\beta} \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}}{\partial t} &= \nabla \cdot \mathbf{D}_{i\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} + \nabla \cdot \mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \\ &\quad + \nabla \cdot \mathbf{u}_{i\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \right) + a_{v|_{\beta\sigma}} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \right) \\ &\quad - \nabla \cdot \left(\varepsilon_{\beta} \langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle^{\beta} \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \right). \end{aligned} \quad (3.369)$$

Os novos parâmetros são definidos por

$$\mathbf{D}_{i\beta\beta}^* = \mathcal{D}_{i\beta} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta\beta} \rangle, \quad (3.370)$$

$$\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* = \mathcal{D}_{i\beta} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \rangle \quad (3.371)$$

e

$$\mathbf{u}_{i\beta} = \frac{\mathcal{D}_{i\beta} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta}{h} \left[\frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} t_{i\beta} dA \right] - \frac{1}{h} \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta t_{i\beta} \rangle. \quad (3.372)$$

Forma fechada da equação de transporte dos produtos na fase σ :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \boldsymbol{\varepsilon}_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma) + \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) \\ &+ \nabla \cdot \left[\mathbf{u}_{i\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \right] - a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ &- \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma a_v|_{\gamma\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right). \end{aligned} \quad (3.373)$$

Os novos parâmetros são definidos por

$$\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* = \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \left(\mathbf{D}_{i\sigma} + \frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\beta} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA \right), \quad (3.374)$$

$$\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* = \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA \right) \quad (3.375)$$

e

$$\mathbf{u}_{i\sigma} = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\sigma}{h} \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} t_{i\sigma} dA \right). \quad (3.376)$$

3.2.2.3 Modelagem Matemática da Macroescala usando Isoterma de Langmuir Competitiva

Assim como realizado na modelagem matemática da microescala do adsorvente, faz-se a modelagem também para isoterma de Langmuir competitiva (multicomponente) ao invés da isoterma linear $C_{Si} = K_i C_{i\gamma}$. Isto é, o problema dado pelas Equações (3.236) á (3.243)

é formulado levando em conta a forma fechada da equação governante para microescala, dada pela Equação (3.226), em que foi modelada usando a isoterma de Langmuir competitiva:

$$C_{Si} = \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3}. \quad (3.377)$$

Então, o problema de adsorção é descrito pelas seguintes equações diferenciais e condições de contorno interfaciais, na forma de concentração pontual das espécies nas fases β e σ ,

$$\frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (v_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (3.378)$$

$$\text{C.C.1 } n_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} = n_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.379)$$

$$\text{C.C.2 } -n_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla C_{i\sigma} = h(C_{i\sigma} - C_{i\beta}), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.380)$$

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma}) \quad \text{na região } \sigma \quad (3.381)$$

$$-a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} \right),$$

$$\text{C.C.3 } C_{i\beta} = \mathcal{A}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.382)$$

$$\text{C.C.4 } C_{i\sigma} = \mathcal{G}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma\beta} \quad (3.383)$$

$$\text{C.I.1 } C_{i\beta} = \mathcal{H}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.384)$$

$$\text{C.I.2 } C_{i\sigma} = \mathcal{I}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.385)$$

sendo que $\mathbf{D}_{i\sigma} = \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa}$.

A continuidade da concentração e do escoamento de massa na interface β - σ fica garantida pelas condições de contorno dadas pelas Equações (3.379) e (3.380). As informações de transporte da região microscópica são transferidas para a escala de macroporos através da Equação (3.381). A concentração média intrínseca obtida na microescala corresponde à concentração pontual das espécies produzidas na macroescala, isto é,

$$\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = C_{i\sigma}. \quad (3.386)$$

As superfícies de contorno de entrada e saída da fase β e região σ são representadas pelas áreas $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ e $\mathcal{A}_{\sigma\beta}$, respectivamente. A área interfacial entre a fase β e a região σ é designada por $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ e o

vetor $\mathbf{n}_{\beta\sigma}$ corresponde ao vetor unitário normal que aponta da fase β em direção à região σ . Assim, pode-se escrever:

$$\mathbf{n}_{\sigma\beta} = -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad (3.387)$$

$$\mathcal{A}_{\sigma\beta} = \mathcal{A}_{\beta\sigma}. \quad (3.388)$$

De maneira análoga ao processo de suavização que vem sendo feito para macroescala, aplica-se o Método da Média no Volume e demais procedimentos que são mostrados no *Apêndice B.2.3.*, chegando-se as equações:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\beta} \left(\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \\ - \varepsilon_\beta^{-1} a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ - \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_{\beta i} \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right), \end{aligned} \quad (3.389)$$

(faltando tratar o desvio da concentração ($\tilde{C}_{i\beta}$));

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\ - a_v|_{\sigma\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ - \left\langle a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} \right) \right\rangle, \end{aligned} \quad (3.390)$$

(faltando tratar o desvio da concentração ($\tilde{C}_{i\sigma}$)).

Desde que sejam válidas as restrições

$$\ell_\beta \ll r_1 \ll L_{B1}, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_{\varepsilon_\beta} L_{B1}} \right) \ll 1, \quad (3.391)$$

$$\left(\frac{r_1}{L_B} \right) \ll 1, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_B L_{B1}} \right) \ll 1, \quad \tilde{C}_{i\beta} \ll \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \quad (3.392)$$

$$\left(\frac{r_1}{L_\Sigma} \right) \ll 1, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1 \text{ e } \tilde{C}_{i\sigma} \ll \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \quad (3.393)$$

Problema de Fechamento da Macroescala com Isoterma de Langmuir Competitiva

O processo de desenvolvimento das equações para os desvios da concentração, $\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$, segue um procedimento análogo aos realizados até agora,. No entanto, verifica-se a necessidade de desenvolver a equação somente para $\tilde{C}_{i\sigma}$, pois o desenvolvimento da equação para o desvio da concentração, $\tilde{C}_{i\beta}$ é idêntico ao que foi obtido na Equação:

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA \quad (3.394)$$

No *Apêndice B.2.3* são mostrados os procedimentos para obter o problema de fechamento da região σ , no qual obtém-se a equação para o desvio da concentração:

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA. \quad (3.395)$$

Também no *Apêndice B.2.3* são mostrados os procedimentos para obtenção das condições de contorno, chegando por fim, ao Problema de Fechamento Local na forma:

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \Big|_x = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (3.396)$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \Big|_x + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \Big|_x + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.397)$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \Big|_x - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \Big|_x \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.398)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.399)$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.400)$$

$$\text{C.C.4 } \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.401)$$

Assim, pelo Princípio da Superposição, propõe-se a solução do Problema de Fechamento Local na forma:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{i\beta} = & \mathbf{b}_{i\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x \\ & + t_{i\beta} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\beta} \end{aligned} \quad (3.402)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{i\sigma} = & \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x \\ & + t_{i\sigma} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\sigma} \end{aligned} \quad (3.403)$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$, $\mathbf{b}_{i\beta\sigma}$, $\mathbf{b}_{i\sigma\beta}$, $\mathbf{b}_{i\sigma\sigma}$, $t_{i\sigma}$, $t_{i\beta}$, $\varphi_{i\sigma}$ e $\varphi_{i\beta}$ são denominadas variáveis de fechamento para os produtos na macroescala. Estas variáveis devem ser especificadas pelos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = & \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \right) \\ & - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \, dA, \quad \text{na região } \beta \end{aligned} \quad (3.404)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} = 0 \quad (3.405)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \quad (3.406)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \, dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (3.407)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.408)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.409)$$

Problema II

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \, dA, \quad \text{na região } \beta \quad (3.410)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma} = 0 \quad (3.411)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma} \quad (3.412)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma} dA, \text{ na região } \sigma \quad (3.413)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.414)$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.415)$$

Problema III

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla t_{i\beta} = \nabla \cdot (\mathcal{Q}_{i\beta} \nabla t_{i\beta}) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} dA, \text{ na região } \beta \quad (3.416)$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla t_{i\sigma} = h \quad (3.417)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \quad (3.418)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} dA, \text{ na região } \sigma \quad (3.419)$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\beta}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.420)$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.421)$$

Forma Fechada

Forma fechada da equação de transporte dos produtos na fase β :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\beta} \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}}{\partial t} &= \nabla \cdot \mathbf{D}_{i\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} + \nabla \cdot \mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \\ &+ \nabla \cdot \mathbf{u}_{i\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \right) + a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \right) \\ &- \nabla \cdot \left(\varepsilon_{\beta} \langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle^{\beta} \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \right). \end{aligned} \quad (3.422)$$

Os novos parâmetros são definidos por

$$\mathbf{D}_{i\beta\beta}^* = \mathcal{Q}_{i\beta} \varepsilon_{\beta} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \mathbf{b}_{i\beta\beta} \rangle, \quad (3.423)$$

$$\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* = \mathcal{Q}_{i\beta} \varepsilon_{\beta} \left(\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \rangle \quad (3.424)$$

e

$$\mathbf{u}_{i\beta} = \frac{\mathcal{E}_{i\beta}\varepsilon_\beta}{h} \left[\frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} t_{i\beta} dA \right] - \frac{1}{h} \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta t_{i\beta} \rangle. \quad (3.425)$$

Forma fechada da equação de transporte dos produtos na fase σ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right) + \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ & + \nabla \cdot \left[\mathbf{u}_{i\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \right] - a_v |_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ & - \varepsilon_\sigma a_v |_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} \right). \end{aligned} \quad (3.426)$$

em que os novos parâmetros são definidos por

$$\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* = \varepsilon_\sigma \left(\mathbf{D}_{i\sigma} + \frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\beta} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA \right), \quad (3.427)$$

$$\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* = \varepsilon_\sigma \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA \right) \quad (3.428)$$

e

$$\mathbf{u}_{i\sigma} = \frac{\varepsilon_\sigma}{h} \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} t_{i\sigma} dA \right) \quad (3.429)$$

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA NUMÉRICA E RESULTADOS

Este capítulo trata da resolução numérica de um problema do valor de contorno da microescala e três problemas de valor de contorno da macroescala, chamados de problemas de fechamento. Posteriormente foi resolvido o modelo de duas equações para escala de Darcy. O objetivo é encontrar os valores dos tensores de transporte para posteriormente resolver numericamente as equações de transporte na escala de Darcy (escala de projeto). Os problemas de fechamento e modelo de duas equações para escala de Darcy foram encontrados na modelagem matemática realizada no Capítulo 3. Este conjunto de equações diferenciais parciais foi aplicado nos processos de separação dos compostos BTX e *p*-xileno e na isomerização do *p*-xileno, respectivamente.

4.1 – METODOLOGIA NUMÉRICA

O uso de técnicas numéricas para a solução de problemas complexos de engenharia e da física é hoje uma realidade. A versatilidade e generalidade dos métodos numéricos para a simulação desses problemas e a relativa simplicidade de aplicação dessas técnicas são outros fatores motivadores para o seu uso (MALISKA, 1995).

4.1.1 Método de Volumes Finitos

O Método de Volumes Finitos é utilizado para discretizar o conjunto de equações do modelo encontrado no capítulo 3. Este método foi escolhido uma vez que garante a conservação das variáveis envolvidas, tanto no nível elementar quanto no global. Muitos autores têm utilizado este método para a discretização das equações de conservação (LUZ *et al*, 2013a, b; MELLO *et al*, 2010; GUELLI ULSON DE SOUZA, BRANDÃO e ULSON DE SOUZA, 2008; SILVA *et al*, 2005), mas nota-se na literatura que para resolução numérica dos problemas de fechamento não tem-se explorado o uso do Método de Volumes Finitos.

A técnica do Método de Volumes Finitos consiste na discretização do domínio de cálculo em inúmeros volumes de controle, integrando-se as equações diferenciais no espaço e no tempo do domínio das variáveis dependentes. A Figura 4.1 mostra o esquema desta técnica.

A tarefa do método numérico é resolver uma ou mais equações diferenciais, substituindo as derivadas existentes por expressões algébricas que envolvem a função incógnita por meio de uma discretização. A discretização consiste em dividir o domínio de cálculo em números de pontos menores, gerando uma malha. Quanto maior for esse número de pontos, mais próxima da solução exata será a solução numérica.

As malhas fixas podem ser estruturadas, as quais são obtidas através de um sistema de coordenadas, no qual um volume interno tem sempre o mesmo número de vizinhos e a numeração dos mesmos tem sempre uma sequência natural; e não estruturadas, que não seguem um sistema de coordenadas, nem existe uma lei de ordenação para a numeração dos volumes elementares, e o número de vizinhos pode variar de volume para volume (MALISKA, 1995).

A escolha da localização das variáveis dependentes na malha é um aspecto fundamental, pois dela depende a estabilidade do método numérico. Vários arranjos de variáveis na malha computacional podem ser utilizados, sendo que os dois mais empregados são: arranjo de variáveis desencontradas e colocalizadas. O arranjo de variáveis desencontradas armazena as variáveis dependentes em diferentes pontos da malha. No arranjo de variáveis colocalizadas, todas as variáveis dependentes estão armazenadas no mesmo ponto, possuindo o mesmo volume de controle (MALISKA, 1995).

Posteriormente é necessário escolher uma função de interpolação, que tenha a capacidade de reproduzir todas as influências do fenômeno físico na avaliação das variáveis e de suas derivadas nas faces do volume de controle. A escolha de uma função de interpolação adequada é determinante na obtenção de resultados precisos.

4.1.2 Software e algoritmos

As resoluções numéricas dos problemas envolvidos neste trabalho foram realizadas através do Software livre *OpenFOAM® V 2.2.x*. O *OpenFOAM®* é um software escrito em linguagem C++ para operações e manipulações sobre campos tensoriais (Weller *et al.*, 1998), tendo como uma de suas principais aplicações a resolução de equações diferenciais parciais (EDPs), particularmente aquelas associadas a modelagem da mecânica do contínuo.

O principal núcleo computacional do software está organizado em um conjunto amplo e genérico de bibliotecas que são utilizadas para construção dos *solvers*, os quais são programas para resolução de

problemas complexos de engenharia (e.g. escoamentos incompressíveis, compressíveis, multifásicos, escoamento em meios porosos, combustão, etc.) e dos utilitários, programas para realizar, dentre outras funcionalidades, as de pré-processamento de simulações e análise e pós-processamento de dados. Dentre os exemplos de bibliotecas, pode-se citar as bibliotecas *finiteVolume* e a *porosityModels*, as quais agrupam as definições das classes para utilização flexível do Método de Volumes Finitos e modelos para meios porosos pelo usuário final.

O principal método numérico no *OpenFOAM@* para a resolução de EDPs é o Método de Volumes Finitos, o qual encontra-se implementado de maneira generalizada para malhas poliédricas não estruturadas com arranjo colocalizado das variáveis na malha computacional (Ferziger e Peric, 1997; Patankar, 1981; Hirsch, 1991).

A Figura 4.1 ilustra uma célula poliédrica genérica usada para representar um volume de controle da discretização do domínio no software.

Figura 4. 1 - Célula poliédrica representando um volume de controle do método de volumes finitos. Adaptado de Jasak, (1996).

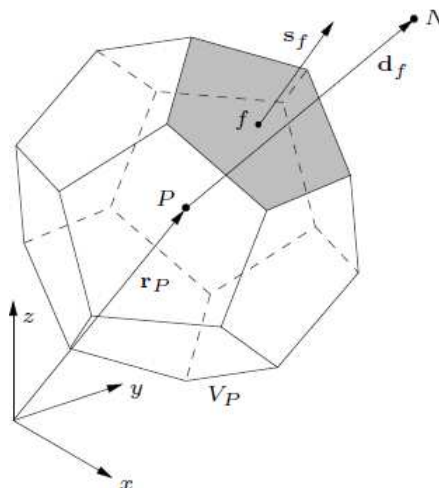
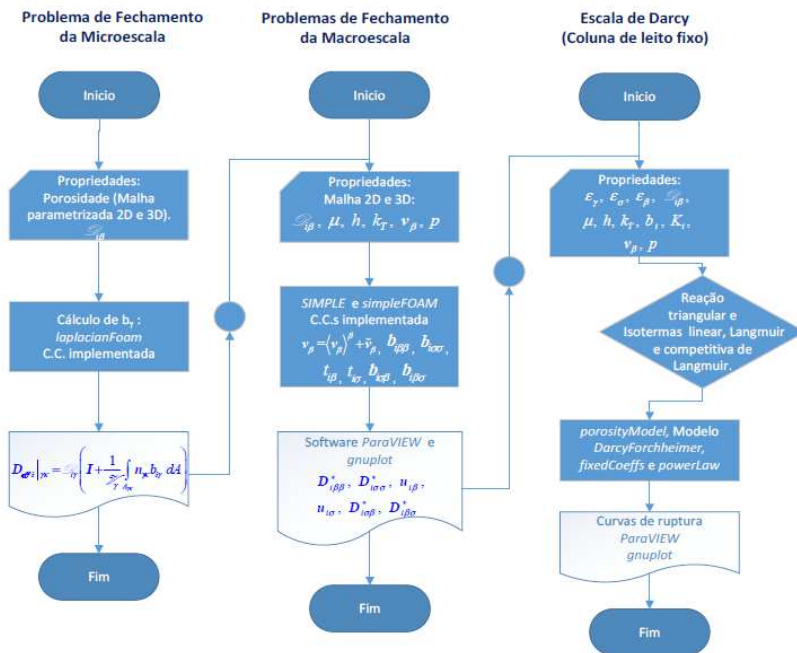


Figura 4.2– Fluxograma do algoritmo de resolução deste trabalho.



4.1.3 Formulação Numérica para os Problemas de Fechamento da Microescala

Neste trabalho é resolvido o Problema I da microescala, já que não é necessária a resolução dos Problemas II e III, como verificado na modelagem matemática. Também nota-se que desde que a difusividade efetiva é independente da taxa de reação, é suficiente considerar o caso de dispersão passiva no meio poroso (CRAPISTE, ROTSTEIN e WHITAKER, 1986). Por esta razão o problema de fechamento da microescala para o cálculo do tensor de difusividade efetiva para as partículas adsorventes, quando é tratado o problema nas subseções empacotadas com adsorvente, é o mesmo.

Portanto obtendo a solução do campo da variável de fechamento b_i para microescala, é possível o cálculo do tensor de difusividade efetiva das partículas catalíticas e adsorventes:

$$D_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix} = \mathcal{L}_{i\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_{\gamma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} dA \right), \quad (4.1)$$

sendo que D_{xx} é o coeficiente de difusividade efetiva longitudinal, D_{yy} e D_{zz} são os coeficientes de difusividade efetiva transversais e os demais são coeficientes de difusividade efetiva cruzados. Os valores dos dois coeficientes efetivos de transporte, neste caso, podem diferir pela geometria dos meios porosos através do campo das variáveis de fechamento (isto é, desde que todas as subseções operem sob mesmas condições de operação, de modo que a difusividade molecular não varie). Portanto é resolvido numericamente o problema I, dado por:

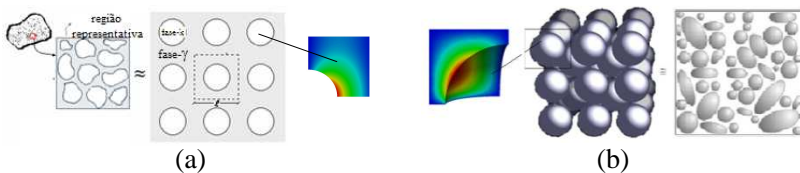
$$\nabla^2 \mathbf{b}_i = 0 \quad (4.2)$$

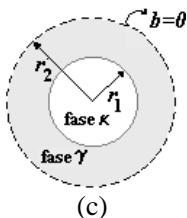
$$C.C.1 \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_i = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \quad (4.3)$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}_i(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_i(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3. \quad (4.4)$$

Este problema de valor de contorno foi originalmente resolvido por Ryan, Carbonell e Whitaker (1981) para arranjo bidimensional de quadrados usando o Método de Diferenças Finitas, posteriormente por Ochoa-Tapia e Whitaker (1994) para a arranjo bidimensional de cilindros e Quintard (1993a) para um arranjo tridimensional de esferas, usando também o Método de Diferenças Finitas. Os trabalhos de Chang (1982) e Quintard e Whitaker (1993a) encontraram soluções analíticas para este problema sobre o domínio chamado de célula unitária de Chang (Figura 4.3-(c)).

Figura 4.3 – Modelos de meio poroso periódico espacialmente da microescala. (a) arranjo bidimensional de cilindros; (b) arranjo tridimensional de esferas; (c) célula unitária de Chang.





(c)

Intuitivamente pode-se verificar que estas células unitárias podem ser tão complexas quanto se possa desejar, mas os valores teóricos preditos para os coeficientes efetivos seriam muito próximos aos obtidos por modelos periódicos ilustrados na Figuras 4.3 (a)-(b) (WHITAKER, 1999).

Tanto o arranjo bidimensional de cilindros quanto o arranjo tridimensional de esferas são isotrópicos com respeito ao processo de difusão no plano x - y . Então, pode-se determinar uma única componente (b_{ix}) do campo vetorial \mathbf{b}_i para prever o $\mathbf{D}_{eff\ i} \big|_{\gamma\kappa}$. Logo o problema I, Equações (4.2) - (4.4), toma a forma:

$$\nabla^2 b_x = 0 \quad (4.5)$$

$$\text{C.C.1} -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla b_x = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \hat{\mathbf{i}}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (4.6)$$

$$\text{Periodicidade: } b_x(\mathbf{r} + \ell_j) = b_x(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3. \quad (4.7)$$

Já para outros meios porosos não se pode pensar assim, pois apesar de periódicos, não se apresentam isotrópicos (invariáveis em qualquer coordenada de rotação) ou homogêneos (invariáveis em qualquer coordenada de translação). A discussão de sistemas apresentando algum grau de anisotropia com respeito à difusão pode ser encontrada em Whitaker (1999).

Neste trabalho foi realizada a resolução numérica do problema de fechamento para o campo vetorial \mathbf{b}_i dado pelas Equações (4.2) a (4.4), usando os arranjos bidimensional de cilindros e tridimensional de esferas (Figura 4.3 (a)-(b)). Também foi considerada a simetria da célula unitária e apresentados os resultados em 1/4 do domínio de cálculo para os arranjos de cilindros e em 1/8 do domínio de cálculo para o arranjo de esferas, mostrando, assim, a propriedade de isometria do campo vetorial \mathbf{b}_i .

A solução numérica para célula unitária de Chang foi obtida substituindo a condição de periodicidade pela condição de Dirichlet dada por $b_{ix} = 0$ em $r = r_2$, conforme Chang (1982). Assim, foi

possível corroborar a solução analítica do Problema I de Chang (1982), Equações (4.5) a (4.7) dada em coordenadas cilíndricas por

$$b_{ix}(r, \theta) = - \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon^2}{2\varepsilon - \varepsilon^2} \right) \left(r - \frac{1}{r} \right) \cos(\theta), \quad (4.8)$$

sendo que ε é a porosidade.

A resolução numérica deste problema foi realizada através do *OpenFOAM*®. Para resolver o campo vetorial da Equação (4.2) foi utilizado o *solver LaplaceFoam* e foi implementado um algoritmo para a resolução da condição de contorno, considerando que a condição de contorno dada pela Equação (4.3) não é uniforme. Utilizou-se discretização pelo Método de Volumes Finitos com funções de interpolação linear e em todo o procedimento considerou-se erro de segunda ordem, isto é, truncamento no segundo termo da série de Taylor. A metodologia foi explícita com arranjo das variáveis localizadas no centro do volume de controle para a disposição das variáveis na malha computacional. Foi utilizada malha estruturada e o código computacional corrigiu a não-ortogonalidade.

4.1.4 Formulação Numérica para os Problemas de Fechamento da Macroescala

Verifica-se na modelagem matemática que os problemas de fechamentos da macroescala encontrados para o catalisador (reação triangular reversível dos xilenos) e adsorvente (isotermas linear, não-linear de Langmuir e multicomponentes) são os mesmos, a menos dos respectivos parâmetros, assim como os tensores de transporte: tensor total de dispersão, tensor de difusividade efetiva e tensores adimensionais de transporte convectivo.

Os problemas de fechamento da macroescala podem ser rearranjados através da substituição das condições de contorno das variáveis de fechamento, deixando a resolução numérica simplificada. Isto é:

Problema I

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = \nabla \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} + \frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (4.9)$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} = -\mathbf{n}_{\beta\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (4.10)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (4.11)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta}) = 0, \quad \text{na fase } \sigma \quad (4.12)$$

$$\text{C.C.3 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} = 0, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (4.13)$$

$$\text{C.C.4 } \mathbf{b}_{i\sigma\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\beta}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (4.14)$$

$$\mathbf{D}_{i\beta\beta}^* = \mathcal{L}_{i\beta} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta\beta} \rangle \quad (4.15)$$

$$\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* = \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA \right) \quad (4.16)$$

Problema II

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \nabla \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma}, \quad \text{na fase } \beta \quad (4.17)$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = 0, \quad \text{na } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (4.18)$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (4.19)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}) = -\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} dA, \quad \text{na fase } \sigma \quad (4.20)$$

$$\text{C.C.3 } \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta}, \quad \text{na } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (4.21)$$

$$\text{C.C.4 } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (4.22)$$

$$\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* = \mathcal{L}_{i\beta} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \left[\frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA \right] - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \rangle \quad (4.23)$$

$$\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* = \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \left(\mathbf{D}_{i\sigma} + \frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA \right) \quad (4.24)$$

Problema III (adsorvente)

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla t_{i\beta} = \nabla \cdot \left(\mathcal{L}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} \right) - \frac{h}{\mathcal{V}_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (4.25)$$

$$\text{B.C.1 } \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} = h, \quad \text{na } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (4.26)$$

$$\text{B.C.2 } t_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (4.27)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma}) = -\frac{h}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\sigma\beta}} dA, \quad \text{na fase } \sigma \quad (4.28)$$

$$\text{B.C.3 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} = h, \quad \text{na } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (4.29)$$

$$\text{B.C.4 } t_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (4.30)$$

$$\mathbf{u}_{i\beta} = \frac{\mathcal{Q}_{i\beta} \varepsilon_{\beta}}{h} \left[\frac{1}{\mathcal{V}_{\beta}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} t_{i\beta} dA \right] - \frac{1}{h} \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} t_{i\beta} \rangle \quad (4.31)$$

$$\mathbf{u}_{i\sigma} = \frac{\varepsilon_{\sigma}}{h} \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_{\sigma}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} t_{i\sigma} dA \right) \quad (4.32)$$

Problema III' (catalisador)

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla t_{i\beta} = \nabla \cdot (\mathcal{Q}_{i\beta} \nabla t_{i\beta}) - \frac{k_T}{\mathcal{V}_{\beta}} \int_{A_{\beta\sigma}} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (4.33)$$

$$\text{B.C.1 } \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} = k_T, \quad \text{na } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (4.34)$$

$$\text{B.C.2 } t_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (4.35)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma}) = -\frac{k_T}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\sigma\beta}} dA, \quad \text{na fase } \sigma \quad (4.36)$$

$$\text{B.C.3 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} = k_T, \quad \text{na } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (4.37)$$

$$\text{B.C.4 } t_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (4.38)$$

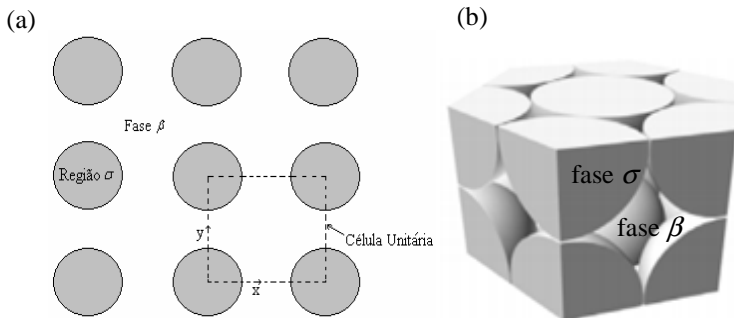
$$\mathbf{u}_{i\beta} = \frac{\mathcal{Q}_{i\beta} \varepsilon_{\beta}}{k_T} \left[\frac{1}{\mathcal{V}_{\beta}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} t_{i\beta} dA \right] - \frac{1}{k_T} \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} t_{i\beta} \rangle \quad (4.39)$$

$$\mathbf{u}_{i\sigma} = \frac{\varepsilon_{\sigma}}{k_T} \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_{\sigma}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} t_{i\sigma} dA \right) \quad (4.40)$$

Nota-se que os problemas de valor de contorno I, II e III perdem o acoplamento entre as variáveis dependentes de cada problema, tornando a resolução numérica mais simplificada. Também é possível verificar que os tensores cruzados, $\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^*$ e $\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^*$ possuem soluções triviais, comprovando o que diz no estudo de Quintard e Whitaker (1993a) e Ahmadi, Quintard e Whitaker (1998).

Estes problemas são problemas locais os quais foram resolvidos numericamente sobre dois modelos de meios porosos espacialmente periódicos: arranjo bidimensional de cilindros em linha e arranjo tridimensional de esferas em bloco hexagonal, como mostrado nas Figuras 4.4 (a)-(b). O uso de modelos espacialmente periódicos facilita o procedimento computacional e não impõem, em certos casos, tão severas limitações teóricas (Ochoa-Tapia, Stroeve e Whitaker, 1986). A razão pela escolha destes arranjos é devido à característica geométrica da fase σ que pode ser formada por partículas cilíndricas ou esféricas. Para este estudo espera-se que o arranjo de esferas em bloco hexagonal seja o mais próximo da geometria real do adsorvente ou catalisador (recheio das colunas de leito fixo). Consequentemente retratará melhor a dinâmica do problema físico. De acordo com Wood (2007) uma apropriada representação da estrutura geométrica, potencialmente complexa, é muito importante para obtenção de previsões razoáveis do termo de dispersão hidrodinâmica.

Figura 4.4 – Modelos de meio poroso periódico espacialmente. (a) Arranjo bidimensional de cilindros em linha; (b) arranjo tridimensional de esferas em bloco hexagonal.



Para encontrar uma solução para as variáveis de fechamento $\mathbf{b}_{i\beta}$ e $t_{i\beta}$ deve-se conhecer o campo de velocidade \mathbf{v}_β . Isto é, primeiro resolve-se as equações de Navier-Stokes para arranjos bidimensionais de cilindros e tridimensional de esferas em bloco hexagonal. Neste caso. Obtendo o campo de velocidade, \mathbf{v}_β , pode-se calcular $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ e, então, obter $\tilde{\mathbf{v}}_\beta$.

Foram utilizados dados experimentais e numéricos da literatura para corroborar o tensor total de dispersão. No entanto, os tensores de difusividade efetiva e adimensionais de transporte convectivo não

possuem dados na literatura para corroborá-los. Então aplicou-se os valores encontrados, destes últimos tensores, no modelo de duas equações e estes foram corroborados com dados experimentais e numéricos de Luz *et al.* (2013a,b).

As soluções para os problemas de fechamento da macroescala foram implementadas a partir do *solver simpleFOAM* do *OpenFOAM@*. Neste *solver*, o escoamento foi resolvido usando o esquema de acoplamento SIMPLE (Ferziger e Peric, 1997), generalizado para a solução de escoamentos incompressíveis, turbulentos e estacionários, sendo a solução do escoamento laminar um caso particular da implementação.

4.1.5 Formulação Numérica para as Equações de transporte na Escala de Darcy.

Os modelos de duas equações, aplicados às isotermas linear e de Langmuir (monocomponente), à isoterma competitiva de Langmuir (multicomponente) e ao termo de reação (esquema triangular) foram implementados usando a modelagem de meios porosos implementada na biblioteca *porosityModel* do *OpenFOAM@*. Esta biblioteca é genérica para escoamentos turbulentos compressíveis e incompressíveis em sistemas com múltiplos domínios, sejam eles porosos ou não. Nos volumes de controle pertencentes às regiões porosas é aplicada sobre a equação de quantidade de movimento uma força resistiva de acordo com o modelo de porosidade que se encontra implementado. Dentre os modelos, o usuário pode escolher entre *DarcyForchheimer*, *fixedCoeffs* e *powerLaw*. No presente trabalho foi utilizado o modelo *DarcyForchheimer* considerando apenas a componente inercial da força resistiva, ou seja, a Lei de Darcy.

4.2 – RESULTADOS NUMÉRICOS

4.2.1 Resultados Numéricos da Microescala

Nesta subseção são apresentados os resultados numéricos da microescala e a comprovação com dados da literatura, sendo que posteriormente foram usados para resolução dos problemas de fechamento da macroescala e no modelo de duas equações na escala de Darcy (escala de projeto). Os resultados aqui analisados são tais como

malha computacional de cada arranjo, solução do campo vetorial \mathbf{b}_i e o coeficiente de difusividade efetiva da microescala.

Abaixo segue alguns resultados da resolução numérica do Problema I para arranjo de cilindros com célula unitária inteira e 1/4 como domínio de cálculo e arranjo de esferas com 1/8 da célula unitária como domínio de cálculo. Nesta resolução é feita uma análise das condições de contorno e propriedades de simetria e isotropia do sistema.

4.2.1.1 Célula inteira do arranjo de cilindros (2D)

Nos próximos dois itens são apresentados os resultados numéricos referentes à célula inteira do arranjo de cilindros com dois tipos de condições de contorno para as funções escalares b_x e b_y , já que este caso é bidimensional.

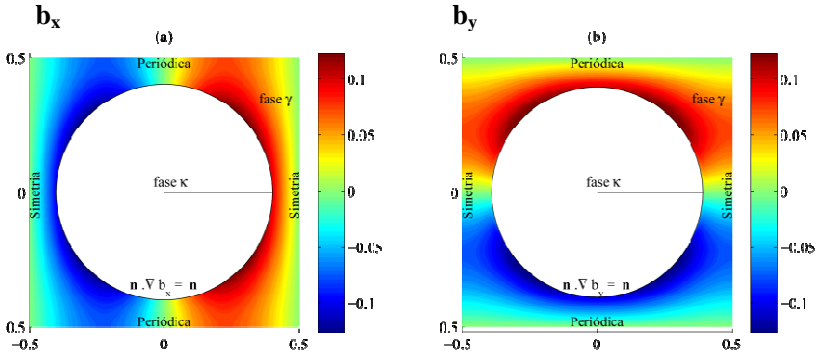
(i) Quando as condições de contorno inferior e superior da célula forem periódicas e os lados direito e esquerdo da célula forem de simetria, tal que $-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla b_x = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \hat{\mathbf{i}}$ ou $-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla b_y = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \hat{\mathbf{j}}$ em $A_{\gamma\kappa}$, tem-se: para os resultados numéricos de b_x e b_y deste trabalho com $\varepsilon_\gamma = 0,50$ (raio de 0.0004 m), conforme ilustrado na Figura 4.5, encontraram-se os valores

$$\frac{\varepsilon_\gamma D_{xx}}{\mathcal{Q}_{i\gamma}} = \varepsilon_\gamma \left(1 + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_x b_x dA \right) = 0,323942$$

e

$$\frac{\varepsilon_\gamma D_{yy}}{\mathcal{Q}_{i\gamma}} = \varepsilon_\gamma \left(1 + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_y b_y dA \right) = 0,323963.$$

Figura 4.5 – Perfis de b_x e b_y com o conjunto de condições de contorno, (i), em arranjo de cilindros para célula unitária inteira.

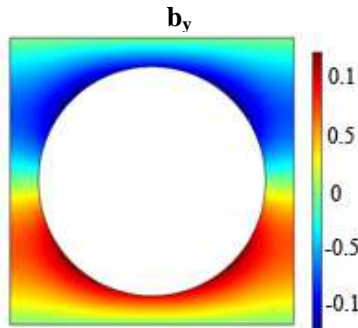


Para as mesmas condições de contorno do problema, as Equações (4.2) a (4.4), também foram resolvidas numericamente pelo software comercial CONSOL 4.2 (usando elementos finitos) para a função escalar b_y .

Conforme perfil ilustrado na Figura 4.6, chegou ao seguinte valor:

$$\frac{\varepsilon_\gamma D_{yy}}{Q_{1\gamma}} = \varepsilon_\gamma \left(1 + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_y b_y dA \right) = 0,322.$$

Figura 4.6 – Perfil de b_y calculado no software comercial COMSOL com o conjunto de condições de contorno (i) em arranjo de cilindros para célula unitária inteira.



Nota-se que os valores acima apresentam boa concordância com o resultado de Rayleigh (1892) para arranjo de cilindros, dado pela correlação

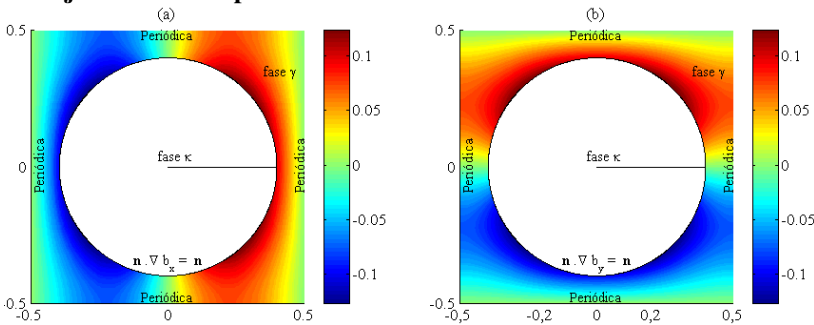
$$\frac{\varepsilon_\gamma D_{xx}}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \frac{\varepsilon_\gamma D_{yy}}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \frac{\varepsilon_\gamma}{2 - \varepsilon_\gamma} = 0,333333.$$

(ii) Quando as condições de contorno dos lados superior, inferior, direito e esquerdo são periódicas e $-n_{\gamma\kappa} \cdot \nabla b_x = n_{\gamma\kappa} \cdot \hat{i}$ ou $-n_{\gamma\kappa} \cdot \nabla b_y = n_{\gamma\kappa} \cdot \hat{j}$ em $A_{\gamma\kappa}$, tem-se: para os resultados numéricos de b_x e b_y deste trabalho com $\varepsilon_\gamma = 0,50$ (raio de 0.0004 m), conforme ilustra na Figura 4.7, encontraram-se os valores

$$\frac{\varepsilon_\gamma D_{xx}}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \varepsilon_\gamma \left(1 + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_x b_x dA \right) = \frac{\varepsilon_\gamma D_{yy}}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \varepsilon_\gamma \left(1 + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_y b_y dA \right) = 0,323963.$$

Estes valores também têm boa concordância com os resultados de Rayleigh (1892) para arranjo de cilindros.

Figura 4.7 – Perfis de b_x e b_y com as condições de contorno, (ii), em arranjo de cilindros para célula unitária inteira.



Portanto, o uso das condições de contorno apresentadas nos itens (i) e (ii) confirmam a propriedade de isotropia do sistema com boa concordância com dados da literatura para porosidade, $\varepsilon_\gamma = 0,50$.

4.2.1.2 Um quarto da célula do arranjo de cilindros (2D)

Aqui foram usadas as propriedades de simetria da célula do arranjo de cilindros e a isotropia do sistema. Assim, resolveu-se numericamente

1/4 da célula unitária para três tipos de condições de contorno, conforme segue abaixo:

(i) Quando as condições de contorno superior e inferior são $\nabla b_x = 0$, lados direito e esquerdo são $b_x = 0$ e $-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla b_x = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \hat{\mathbf{i}}$ em $A_{\gamma\kappa}$ para 1/4 da célula, tem se:

$$\frac{\varepsilon_\gamma D_{xx}}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \varepsilon_\gamma \left(1 + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_x b_x dA \right) = 0,323894.$$

(ii) Quando as condições de contorno superior e inferior são de simetria, lados direito e esquerdo são $b_x = 0$ e $-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla b_x = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \hat{\mathbf{i}}$ em $A_{\gamma\kappa}$ para 1/4 da célula, tem se:

$$\frac{\varepsilon_\gamma D_{xx}}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \varepsilon_\gamma \left(1 + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_x b_x dA \right) = 0,323894.$$

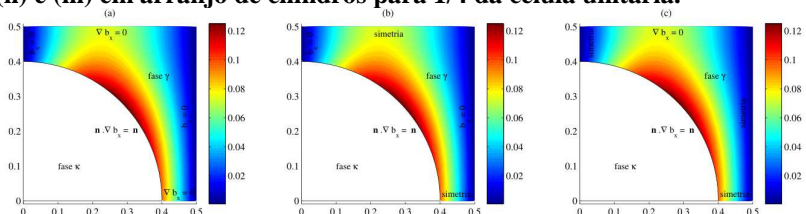
(iii) Quando as condições de contorno superior são $\nabla b_x = 0$, lados inferior, direito e esquerdo são de simetria e $-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla b_x = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \hat{\mathbf{i}}$ em $A_{\gamma\kappa}$ para 1/4 da célula, tem se:

$$\frac{\varepsilon_\gamma D_{xx}}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \varepsilon_\gamma \left(1 + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_x b_x dA \right) = 0,323894.$$

As Figuras 4.8 (a)-(c) apresentam os perfis de b_x deste trabalho para os conjuntos de condições de contorno (i), (ii) e (iii), respectivamente. Nota-se nos valores acima boa concordância com os resultados de Rayleigh (1892) para arranjo de cilindros com $\varepsilon_\gamma = 0,50$, dado pela correlação:

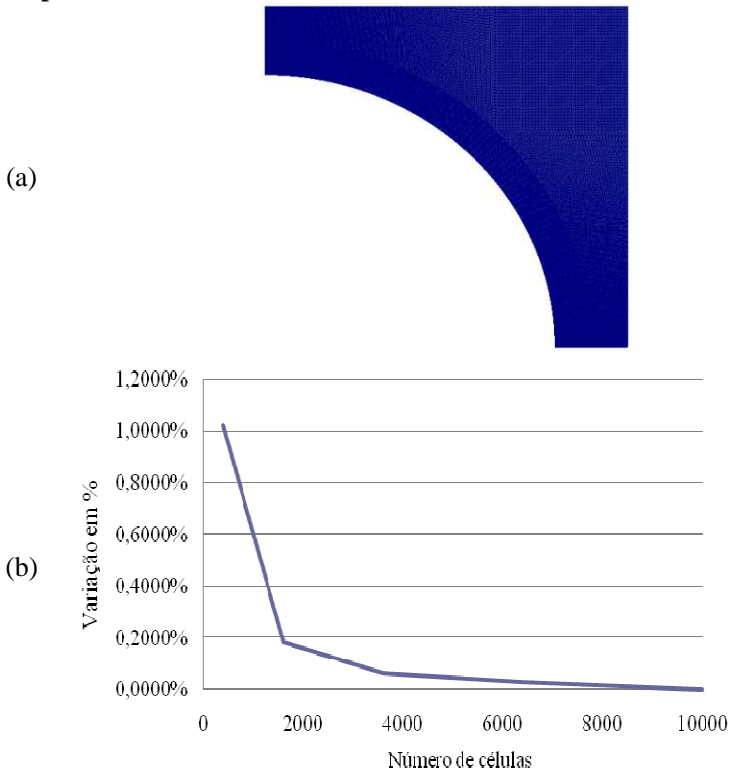
$$\frac{\varepsilon_\gamma D_{xx}}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \frac{\varepsilon_\gamma D_{yy}}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \frac{\varepsilon_\gamma}{2 - \varepsilon_\gamma} = 0,333333.$$

Figura 4.8 – Perfil de b_x com os conjuntos de condições de contorno (i), (ii) e (iii) em arranjo de cilindros para 1/4 da célula unitária.



A qualidade da malha usada foi checada pelo próprio programa *OpenFoam* e validada verificando a variação do coeficiente de difusividade efetiva da microescala em função do número de faces, conforme pode ser verificar na Figura 4.9 (a)-(b).

Figura 4.9 – Validação da malha. (a) Exemplo de malha com 6400 células; (b) Variação do coeficiente difusividade efetiva da microescala em percentual.



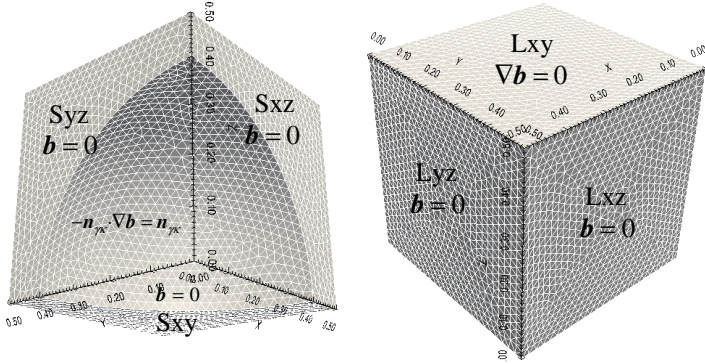
Nota se que a partir de 3600 células a variação do valor do coeficiente difusividade efetiva da microescala é desprezível

4.2.1.3 Um oitavo da célula do arranjo de esferas (3D)

Neste arranjo já considerou-se a propriedade de simetria usando 1/8 da célula unitária do arranjo de esferas para um sistema isotrópico com as seguintes condições de contorno, conforme ilustra as Figuras

4.10 (a)-(b): planos de simetria para as faces Syz, Sxz, Sxy, $\mathbf{b} = 0$ para as faces Lyz e Lxz, $\nabla \mathbf{b} = 0$ para face Lxy e $-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b} = n_{\gamma\kappa}$ em $A_{\gamma\kappa}$.

Figura 4.10 – Malha e condições de contorno de 1/8 da célula unitária.



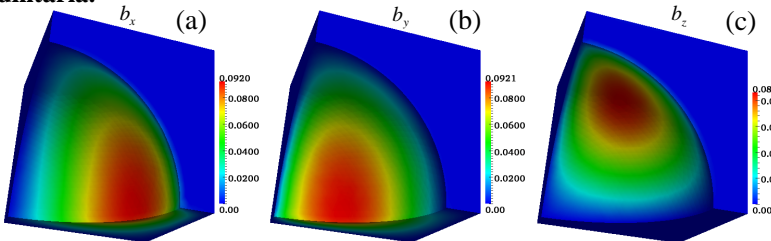
As Figuras 4.11 (a)-(c) apresentam os perfis de b_x , b_y e b_z deste trabalho para as condições de contorno citadas e $\varepsilon_\gamma = 0,73$, chegando -se ao valor de

$$\frac{\varepsilon_\gamma D_{xx}}{\mathcal{L}_{iy}} = \varepsilon_\gamma \left(1 + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_x b_x dA \right) = 0,650200627.$$

Este valor apresenta boa concordância com os resultados de Maxwell (1881) para arranjo de esferas, dados pela correlação

$$\frac{\varepsilon_\gamma D_{effy} |_{\gamma\kappa}}{D_\gamma} = \frac{2\varepsilon_\gamma}{3 - \varepsilon_\gamma} = 0,6432$$

Figura 4.11 – Perfis de b_x , b_y e b_z em arranjo de esferas em 1/8 da célula unitária.



Confirmadas as propriedades de simetria e isotropia do sistema de arranjos periódicos mencionadas pela literatura, como em Whitaker (1999), assumem-se os primeiros resultados apresentados como parte da

validação da metodologia numérica. Na próxima subseção apresenta-se a validação e o cálculo do coeficiente de difusividade efetiva para outros valores de porosidade, comparando-os com dados da literatura.

4.2.1.4 Validação do cálculo da difusividade efetiva em 2D e 3D

Aqui apresenta-se a comparação dos resultados deste trabalho com as condições da célula de Chang e outros trabalhos da literatura. Nas Figuras 4.12 (a)-(b), 4.13 e 4.14 são apresentados os resultados numéricos deste trabalho e os resultados de Chang (1982), considerando as propriedades de simetria da célula unitária e isotropia do campo vetorial \mathbf{b}_i . Portanto, foi usado 1/4 da célula unitária do arranjo de cilindros como domínio de cálculo, resolvido na forma $2b_x/\ell$.

Figura 4.12 – Solução em arranjo bidimensional de cilindros com $\varepsilon_\gamma = 0,84$, calculado $2b_x/\ell$. (a) Solução analítica de Chang (1982); (b) Solução numérica deste trabalho.

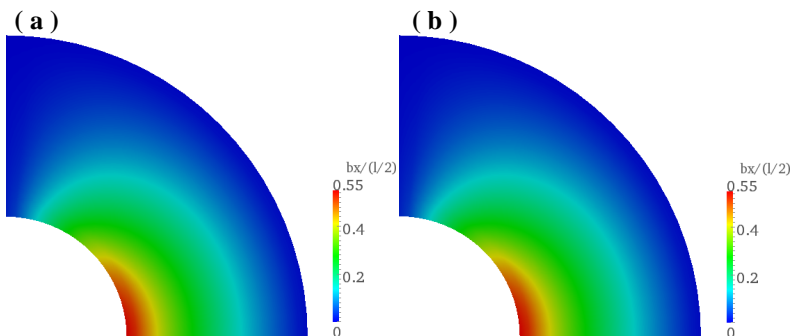
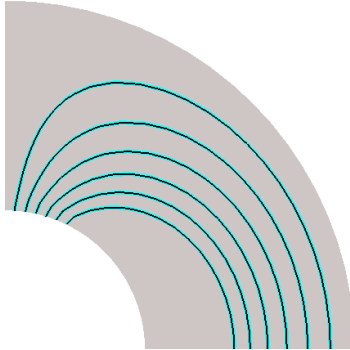
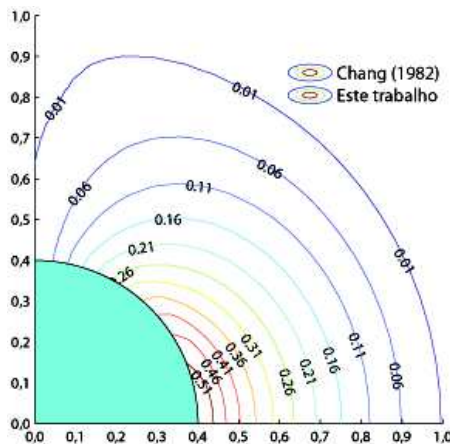


Figura 4.13 – Solução analítica de Chang (1982) (—) e solução numérica deste trabalho (—) resolvido na forma $2b_x/\ell$ em arranjo bidimensional de cilindros com $\varepsilon_\gamma = 0,84$.



A fim de verificar o resultado numérico para outra porosidade e outra célula unitária de Chang ($\ell = 0,0002$ m), resolveu-se o problema, Equações (4.5) - (4.7), com a porosidade $\varepsilon_\gamma = 0,875$, conforme mostra a Figura 4.14.

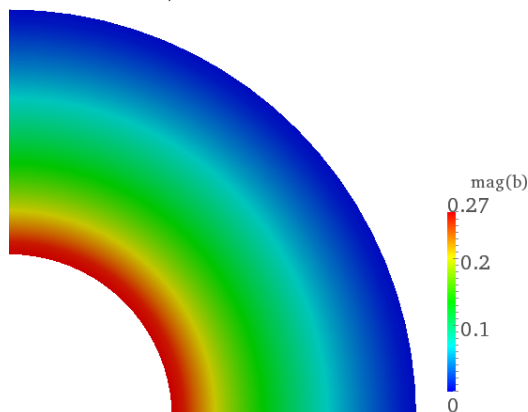
Figura 4.14 – Solução analítica de Chang (1982) e solução numérica deste trabalho resolvido na forma $2b_x/\ell$ em arranjo bidimensional de cilindros com $\varepsilon_\gamma = 0,875$.



Portanto, verifica-se através dos resultados apresentados nas Figuras 4.12 (a)-(b), 4.13 e 4.14 que a solução numérica deste trabalho tem uma aproximação exata com a solução analítica de Chang (1982).

Também apresenta-se na Figura 4.15 a magnitude do campo vetorial \mathbf{b}_i calculada numericamente, pois no presente trabalho, apesar de ser suficiente encontrar a função escalar b_x , conforme verificado pela propriedade de isotropia do problema, o algoritmo computacional permite resolver o problema I, Equações (4.2) - (4.4), tensorialmente. Assim, estes resultados podem ser usados de forma tensorial em uma escala superior.

Figura 4.15 – Magnitude do campo vetorial \mathbf{b}_i calculado numericamente com $\varepsilon = 0,84$.



O campo vetorial \mathbf{b}_i também foi resolvido numericamente nas mesmas condições dos trabalhos de Ochoa-Tapia e Whitaker (1994) e Borges da Silva, Guelli U. Souza e Ulson de Souza, (2002). Isto é, $1/4$ da célula unitária do arranjo bidimensional de cilindros e $\varepsilon = 0,84$. Conforme pode se comparar nas Figuras 4.16 e 4.17, a solução numérica deste trabalho tem boa concordância entre as isolinhas de $2b_x/\ell$ obtidas por Ochoa-Tapia e Whitaker (1994) e Borges da Silva, Guelli U. Souza e Ulson de Souza, (2002).

Figura 4.16 – Isolinhas de $2b_x/\ell$ para a solução em arranjo bidimensional de cilindros com $\varepsilon=0,84$: (.....) Solução de Ochoa-Tapia e Whitaker (1994); (—) Solução numérica deste trabalho.

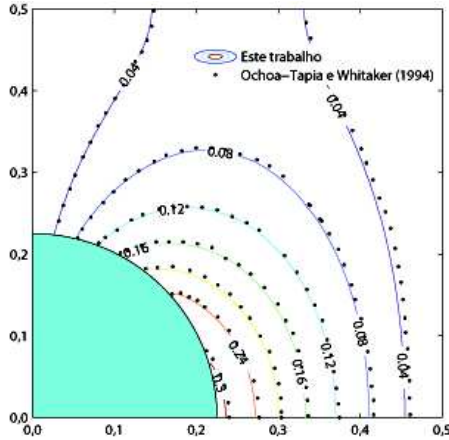
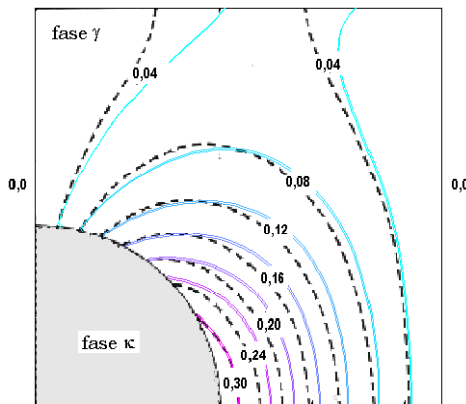


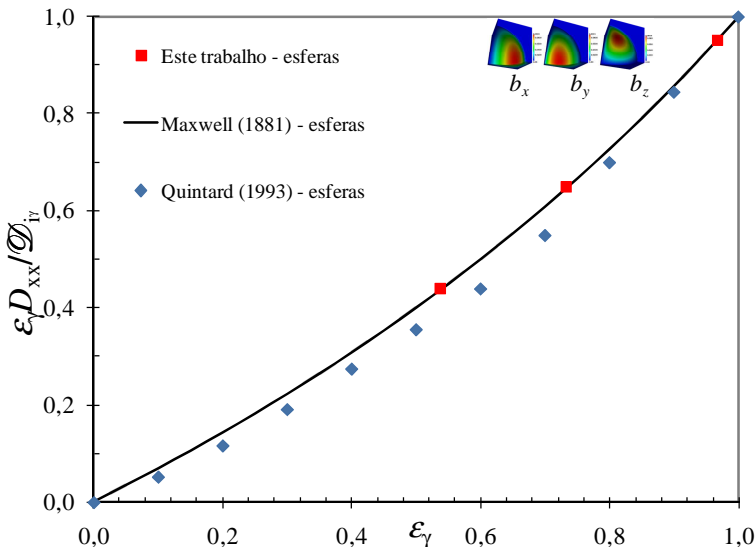
Figura 4.17 – Isolinhas de $2b_x/\ell$ para a solução em arranjo bidimensional de cilindros com $\varepsilon=0,84$: (----) Solução de Ochoa-Tapia e Whitaker (1994); (—) Solução numérica de Borges da Silva, Guelli U. Souza e Ulson de Souza, (2002).



Também foi efetuada a validação da resolução numérica do problema I, Equações (4.2) - (4.4), sobre 1/8 do arranjo de esferas para outros valores de porosidade, conforme pode ser visualizado na Figura

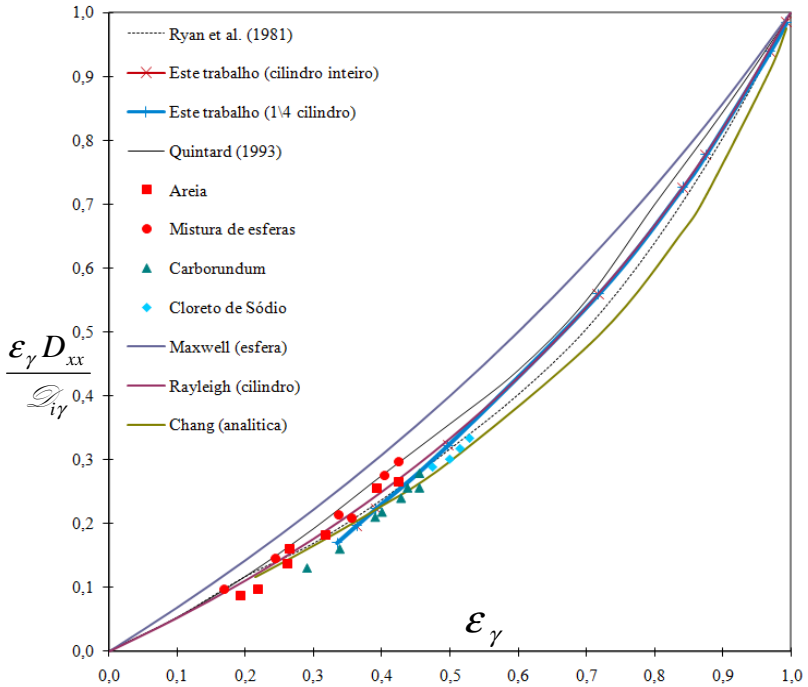
4.18. Aqui foi comparada com a solução do coeficiente de difusividade efetiva com os dados de Maxwell (1881) e Quintard (1993) e observa-se boa concordância com os resultados numéricos deste trabalho.

Figura 4.18 – Comparação entre a solução deste trabalho em 1/8 da célula unitária para arranjo tridimensional de esferas com Maxwell (1881) e Quintard e Whitaker (1993).



Na Figura 4.19 é apresentada uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho e os dados experimentais e teóricos da literatura para o coeficiente de difusividade efetiva, Equação (3.55). Os valores da difusividade efetiva são calculados para 1/4 da célula unitária em arranjo de cilindros, para vários valores de porosidade, e calculados para 1/8 da célula unitária em arranjo de esferas, para três valores de porosidade. Estes valores são comparados com os resultados teóricos de Ryan, Carbonell e Whitaker (1981), Maxwell (1881), Quintard e Whitaker (1993), Weissberg (1963) e Wakao e Smith (1962). Também são apresentados os dados experimentais para mistura de esferas, areia, carbeto de silício e cloreto sódico. Convém salientar que todos os dados experimentais foram obtidos em sistemas desordenados, isto é, sistemas não espacialmente periódicos. Uma discussão mais detalhada dos dados experimentais e teóricos é encontrada em Whitaker (1999) - Capítulo 1 - seção 1.6.

Figura 4.19 – Comparação entre a solução numérica, dados experimentais e teóricos.



Através das Figuras 4.18 e 4.19 observa-se que os resultados obtidos para o coeficiente de difusividade efetiva em várias porosidades estão de acordo com resultados obtidos por outros autores e com os dados experimentais, respectivamente, para arranjos de cilindros e esferas. Isso permite concluir que a simplificação numérica considerando 1/4 e 1/8 de células unitárias como domínio de cálculo dos arranjos de cilindros e esferas, respectivamente, pode ser utilizada no presente estudo.

Com base nos resultados apresentados, foi validada a formulação numérica proposta para microescala e é possível ter as informações físicas da microescala carregadas para macroescala. Considera-se que esta formulação numérica pode ser estendida para a resolução numérica dos problemas de fechamento da macroescala das subseções das seções do catalisador e do adsorvente. Assim, na próxima secção são apresentados os resultados numéricos dos problemas de fechamento da macroescala.

4.2.2 Resultados Numéricos da Macroescala

Nesta subseção são apresentados os resultados numéricos dos problemas de fechamento I, II e III da macroescala, Equações (4.9) a (4.30), através do cálculo dos tensores dispersão total, difusividade efetiva e adimensionais de transporte convectivo. Estes tensores são corroborados com dados da literatura para posteriormente serem aplicados na resolução numericamente das equações de transporte na escala de Darcy (escala de projeto).

4.2.2.1 Tensor de dispersão total ($\mathbf{D}_{i\beta\beta}^*$)

Inicialmente são apresentados os resultados numéricos de $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$, Problema I, para os arranjos de cilindros em linha e esferas em bloco hexagonal, conforme ilustrado nas Figuras 4.5 (a)-(b), corroborando-os com os dados da literatura. Os resultados numéricos são obtidos para o número de Reynolds de 0,01, 0,1, 6 e 200 e para uma grande faixa do número de Peclet, visando desta forma, fazer um comparativo dos resultados deste trabalho com os resultados experimentais e numéricos de outros autores, que são obtidos nestas mesmas condições. Os números de Reynolds, Peclet e Schmidt são definidos por

$$Re_p = \frac{\rho_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta D_h}{\mu_\beta} \quad (4.41)$$

$$Pe_p = \frac{\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta D_h}{\mathcal{D}_{i\beta}} \quad (4.42)$$

$$Sc = \frac{\mu_\beta}{\rho_\beta \mathcal{D}_{i\beta}}. \quad (4.43)$$

Sendo que D_h é o diâmetro hidráulico e é a correlação de coeficientes de transporte mais usada para leito empacotado, definida conforme Eidsath *et al.* (1983), é dada pela equação:

$$D_h = 4 \left(\frac{V_p}{A_p} \right) \left(\frac{\varepsilon_\beta}{1 - \varepsilon_\beta} \right). \quad (4.44)$$

Sendo que V_p é o volume da partícula e A_p a área superficial da partícula do meio poroso. Assim, pode-se reescrever os números de Reynolds, Peclet e Schmidt nas formas:

$$Re_p = \frac{2 \rho_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta}{3 \mu_\beta} d_p \left(\frac{\varepsilon_\beta}{1 - \varepsilon_\beta} \right), \quad (4.45)$$

$$Pe_p = \frac{2 \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta}{3 \mathcal{D}_{i\beta}} d_p \left(\frac{\varepsilon_\beta}{1 - \varepsilon_\beta} \right) \quad (4.46)$$

e

$$Pe_p = Re_p Sc. \quad (4.47)$$

Em que d_p é equivalente ao diâmetro da partícula definido por

$$d_p = \frac{6}{a_v}, \quad (4.48)$$

ρ_β é a massa específica do fluido, $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ é a velocidade média intrínseca da água nos poros, μ_β viscosidade do fluido, ε_β é a porosidade, e $\mathcal{D}_{i\beta}$ é o coeficiente de difusão molecular do soluto.

Conforme comentado na subsecção 4.1.4, deve-se conhecer o campo de velocidade \mathbf{v}_β resolvendo as equações de Navier-Stokes para os arranjos bidimensional de cilindros em linha e tridimensional de esferas em bloco hexagonal (Figuras 4.5 (a)-(b)). Desta forma, então se pode calcular $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ e, conseqüentemente, obter-se $\tilde{\mathbf{v}}_\beta$.

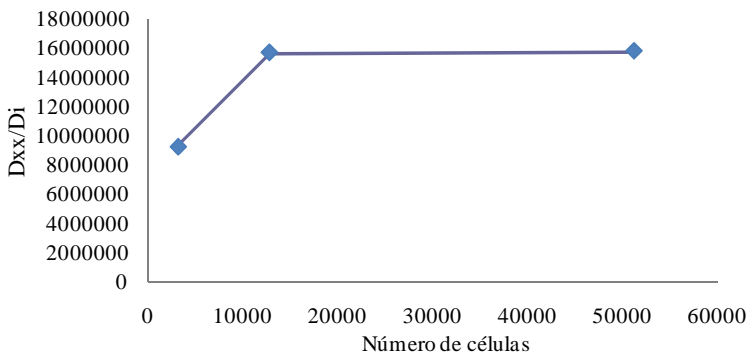
O escoamento sobre os arranjos de cilindros em linha e esferas em bloco hexagonal (Figuras 4.5 (a)-(b)) podem ser considerados simétricos axialmente. Desta forma, pode-se considerar como domínio de cálculo do arranjo de cilindros em linha a metade da célula unitária, Figura 4.5 (a), isto é, conforme Figura 4.21. E o domínio de cálculo do arranjo de esferas em bloco hexagonal um sexto da célula unitária, Figura 4.5 (b), isto é, conforme Figura 4.25.

Os parâmetros utilizados para corroboração do tensor de dispersão total para arranjo de cilindros em linha são os mesmos usados por Eidsath *et al.* (1983): $\varepsilon = 0,376$, $\rho = 1.000 \text{ kg/m}^3$, no intervalo dos números de Peclet da partícula $4 \times 10^{-2} < Pe_p < 2 \times 10^6$. Considerando que no trabalho de Eidsath *et al.* (1983) não é apresentado o valor do coeficiente de difusividade molecular do soluto, $\mathcal{D}_{i\beta}$, adotou-se o

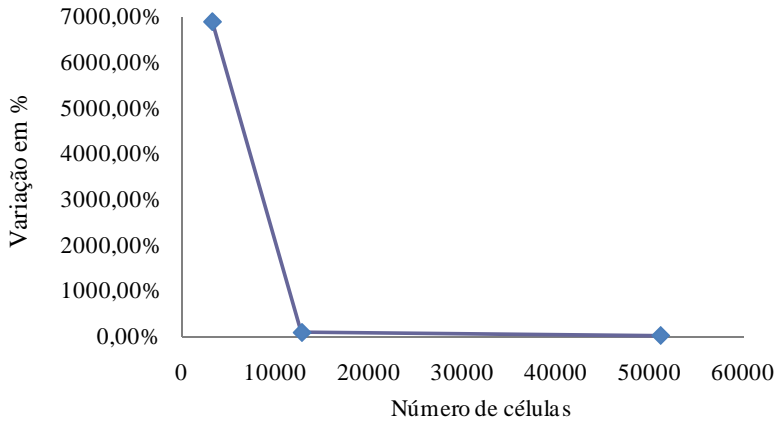
mesmo valor do trabalho de Wood (2007) ($\mathcal{D}_{i\beta} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$). O tensor de dispersão total foi resolvido tensorialmente, podendo, assim analisar-se separadamente o coeficiente de dispersão longitudinal, D_{xx}^* , e o coeficiente de dispersão transversal, D_{yy}^* . A obtenção dos resultados do tensor de dispersão total foi feita com uma malha contendo 50000 células para o arranjo de cilindros em linha, com base no estudo de convergência de malha mostrado na Figura 4.20. Este estudo de convergência de malha foi feito analisando a variação de $\frac{D_{xx}}{\mathcal{D}_{i\beta}}$.

Figura 4.20 – Estudo de convergência de malha para o arranjo de cilindros em linha: (a) variação do coeficiente de dispersão longitudinal; (b) variação do coeficiente de dispersão longitudinal em percentual.

(a)

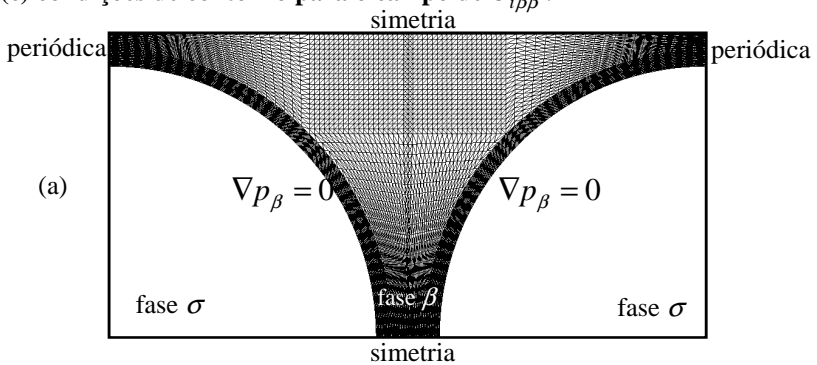


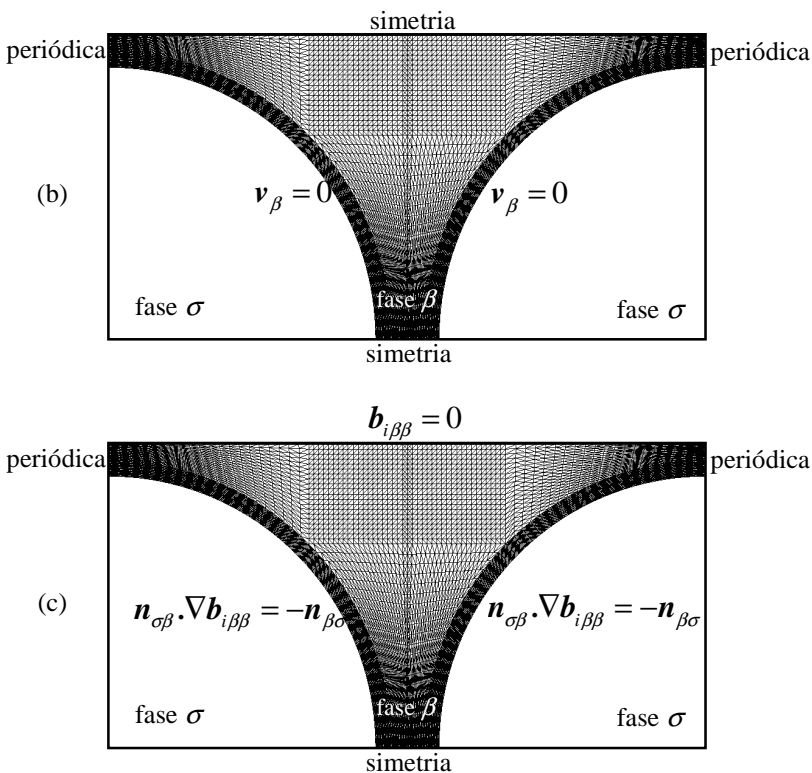
(b)



Nas Figuras 4.21 (a)-(b) é apresentado o domínio de cálculo e as respectivas condições de contorno usadas no arranjo de cilindro em linha.

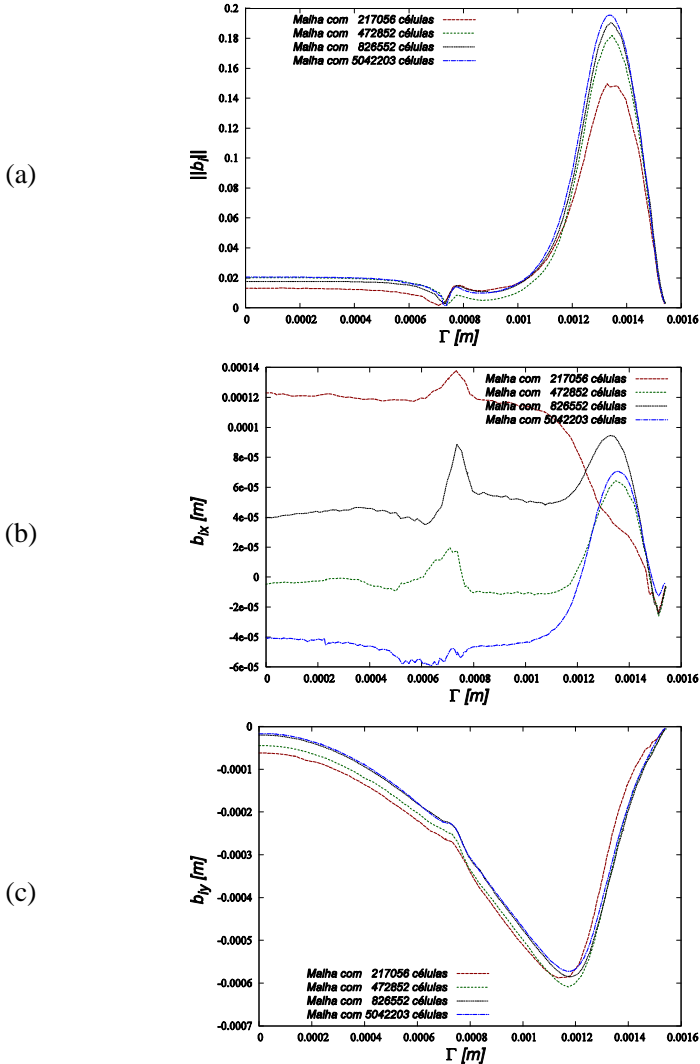
Figura 4.21 – Condições de contorno e malha usada para o arranjo de cilindros em linha: (a) condições de contorno para o cálculo da pressão; (b) condições de contorno para o cálculo do campo de velocidade, v_β ; (c) condições de contorno para o campo de $b_{i\beta\beta}$.

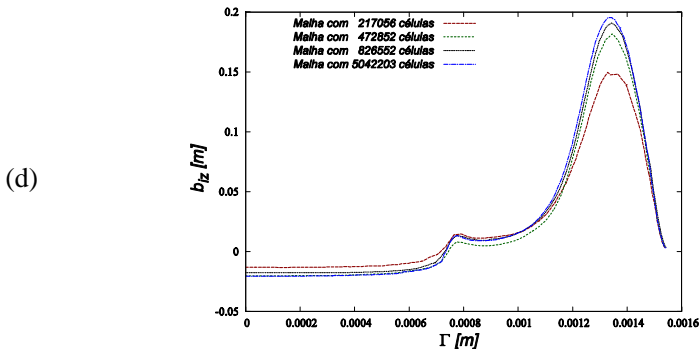




Os parâmetros utilizados para corroboração do tensor de dispersão total para arranjo de esferas em bloco hexagonal são: $\varepsilon = 0,4309$, $\rho = 1.000 \text{ kg/m}^3$, $\mathcal{D}_{\beta} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ no intervalo dos números de Peclet da partícula $1 \times 10^{-4} \leq Pe_p \leq 2 \times 10^5$. Da mesma forma feita para o arranjo de cilindros, o tensor de dispersão total foi resolvido tensorialmente podendo-se, assim, analisar separadamente o coeficiente de dispersão longitudinal, D_{xx}^* , e os coeficientes de dispersão transversal, D_{yy}^* e D_{zz}^* . A obtenção dos resultados do tensor de dispersão total foi feita com uma malha de 826.552 células para o arranjo de esferas em bloco hexagonal, com base no estudo de convergência de malha mostrado nas Figuras 4.22 (a)-(d).

Figura 4.22 – Estudo de malha para o arranjo de esferas em bloco hexagonal: (a) variação de $b_{i\beta\beta}$ avaliada pela norma Euclidiana; (b) variação de $b_{i\beta\beta}$ na direção x; (c) variação de $b_{i\beta\beta}$ na direção y; (d) variação de $b_{i\beta\beta}$ na direção z.





Nas Figuras 4.22 (a)-(d) é apresentada a solução $b_{i\beta\beta}$ sobre um domínio de cálculo dado por um plano que corta a interface $\beta-\sigma$ das respectivas partículas. Conforme exemplificado nas Figuras 23 (a)-(b), este domínio de cálculo é suficiente para analisar a convergência da solução. Destaca-se a malha obtida com 826.552 células. O refinamento da malha foi realizado fazendo o refinamento da altura do primeiro elemento; razão de crescimento; número de elementos na camada de prisma e divisões na partícula, conforme verifica-se nas Figuras 23 (a)-(b) e na Figura 24.

Figura 4.23 – Domínio de cálculo para análise de convergência da solução usando malha para o arranjo de esferas em bloco hexagonal: (a) plano transversal sobre toda região β ; (b) 1/4 do plano transversal sobre toda região β .

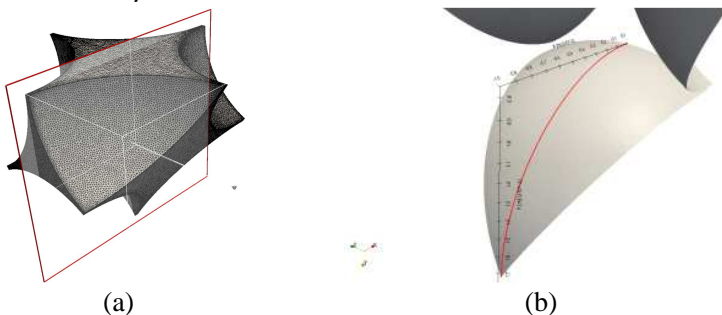
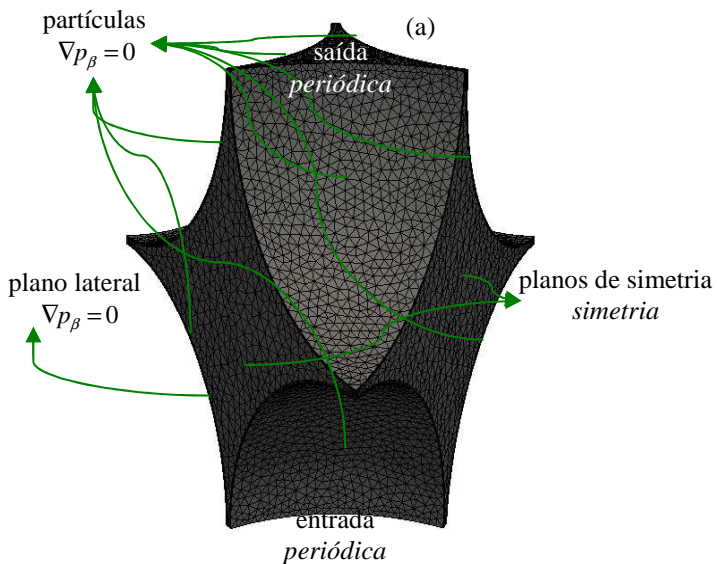


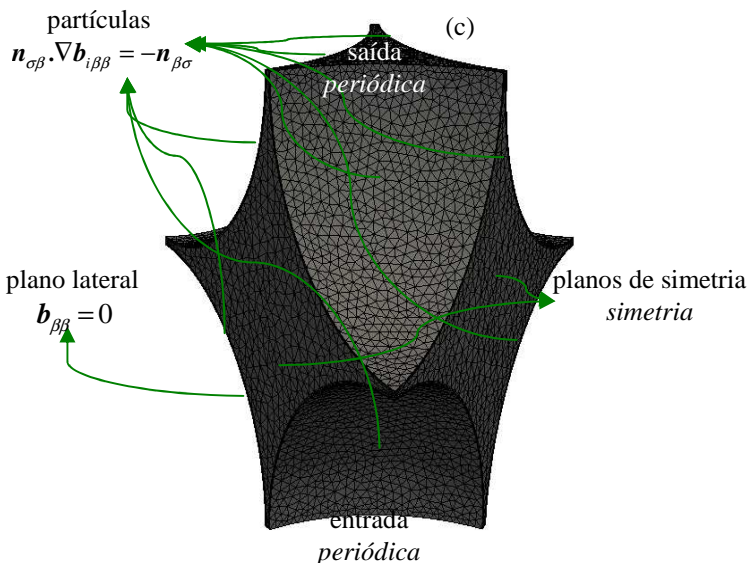
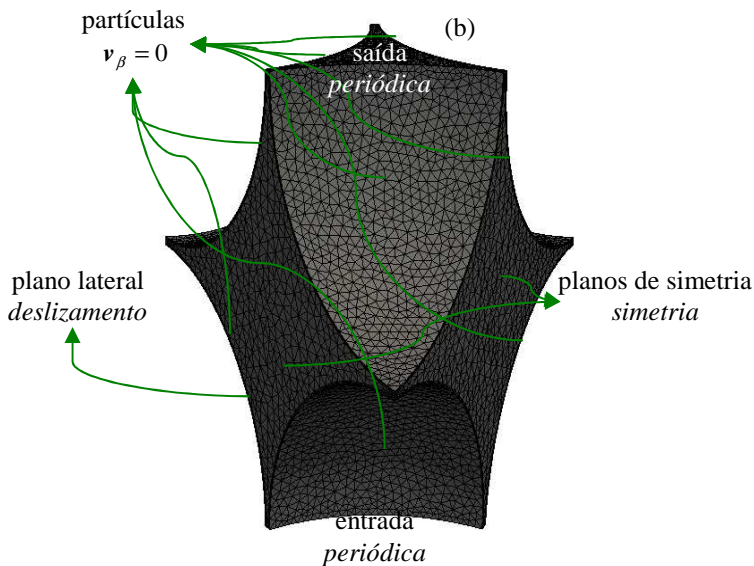
Figura 4.24 – Malha gerada em 826.552 células do arranjo de esferas em bloco hexagonal.



Nas Figuras 4.25 (a)-(c) são apresentados os domínios de cálculo e as respectivas condições de contorno usadas nos arranjos de esferas em bloco hexagonal.

Figura 4.25 – Condições de contorno e malha usada para o arranjo de esferas em bloco hexagonal: (a) condições de contorno para a pressão; (b) condições de contorno para o campo de velocidade, v_{β} . (c) condições de contorno para o campo de $b_{\beta\beta}$.



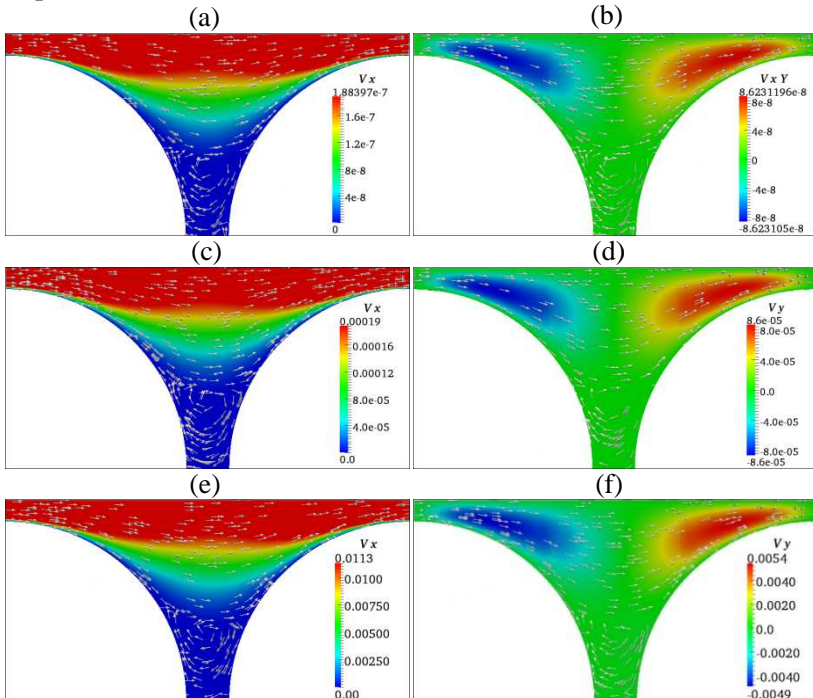


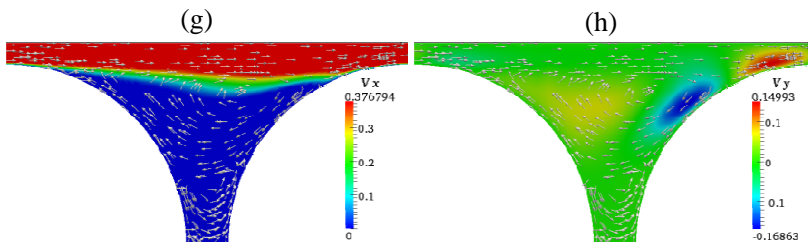
Nas Figuras 4.26 (a)-(h) e 4.27 (a)-(m) são apresentados quatro campos de velocidade, v_{β} , sobre os arranjos bidimensional de cilindros em linha e tridimensional de esferas em bloco hexagonal, conforme

condições de contorno dadas nas Figuras 4.21 e 4.25, respectivamente.

O objetivo das Figuras 4.26 (a)-(h) é mostrar o comportamento da velocidade em arranjos de cilindros em linha para baixo ($Re_p=0,0001$ e $Re_p=0,1$), médio ($Re_p=6$) e alto ($Re_p=200$) números de Reynolds. Verifica-se para os casos de $Re_p=0,0001$, $Re_p=0,1$ e $Re_p=6$ (Figuras 4.26 (a)-(h)) ocorre um escoamento laminar na maior parte do domínio, sendo que na parte onde as partículas (fase σ) estão mais próximas ocorre uma recirculação. Para o caso de $Re_p=200$ nota-se, através da Figura 4.26 (g)-(h), que o campo de velocidade começa a mudar sua trajetória e formando duas recirculações e tem-se um regime laminar transiente. Este comportamento do escoamento da fase β para arranjo de cilindros em linha é condizente com o estudo de Eidsath *et al.* (1983) e com a física do problema.

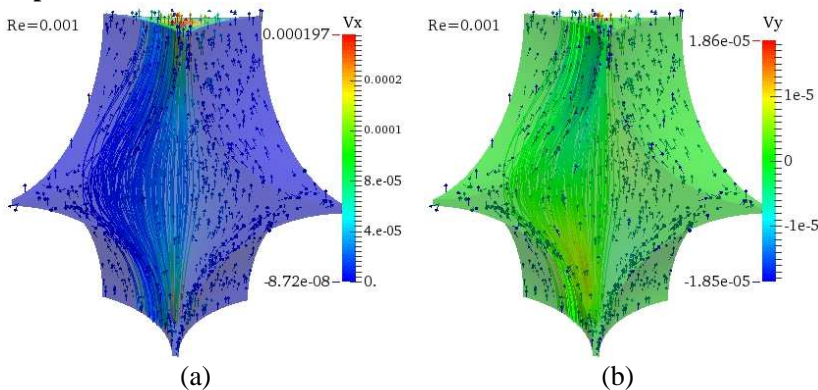
Figura 4.26 – Quatro campos de velocidade v_β : (a)-(b) $Re=0,0001$; (c)-(d) $Re=0,1$; (e)-(f) $Re=0,6$; (g)-(h) $Re=200$, calculados para v_x e v_y , respectivamente.

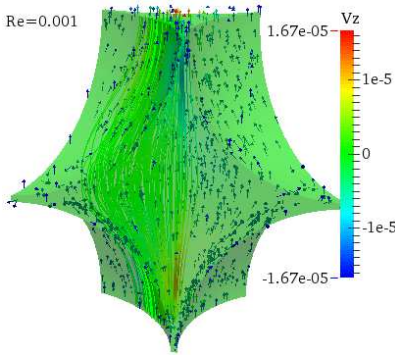




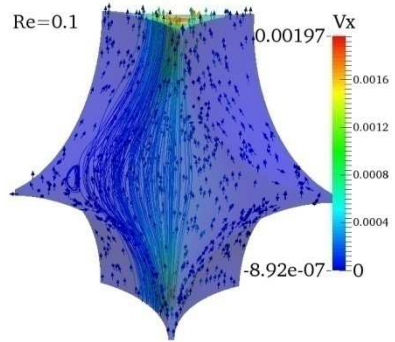
Nas Figuras 4.27 (a)-(m) verifica-se, para o caso de $Re_p=0,01$ (Figura 4.27 (a)-(c)) que ocorre um típico escoamento laminar "Stokesiano" caracterizado por linhas suaves, variando gradualmente as trajetórias e a ausência de recirculação. Para o caso de $Re_p = 0,1$ (Figura 4.27 (d)-(f)) o campo de escoamento ainda é suave, mas aparece uma recirculação entre as partículas. Para $Re_p=6$ e $Re_p=200$ (Figura 4.27 (g)-(m)) aparecem várias recirculações helicoidais, comportamento claramente "não Stokesiano". Para $Re_p=200$ tem-se um regime laminar transiente. Também nota-se que esta progressão do campo de velocidade é consistente com o observado por Wood (2007) e Andrade *et al.* (1999) para sistemas em meio poroso tridimensionais.

Figura 4.27 - Quatro campos de velocidade v_β : (a)-(c) $Re=0,01$; (d)-(f) $Re=0,1$; (g)-(i) $Re=0,6$; (j)-(m) $Re=200$ calculados para v_x , v_y e v_z , respectivamente.

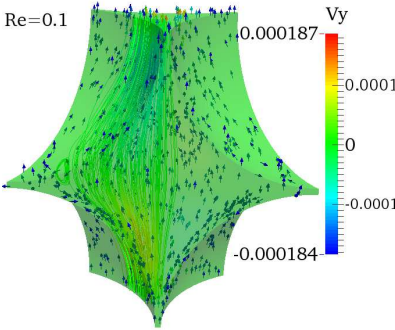




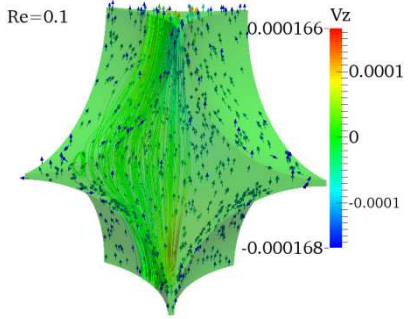
(c)



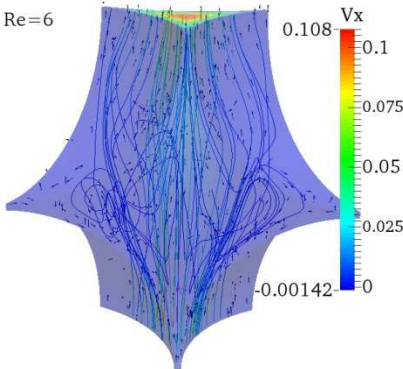
(d)



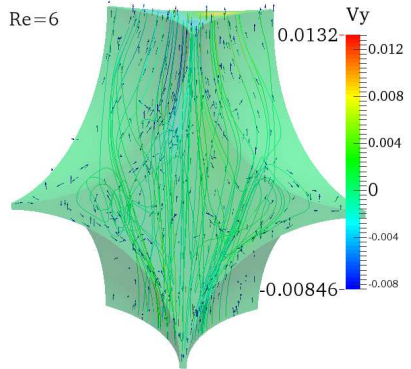
(e)



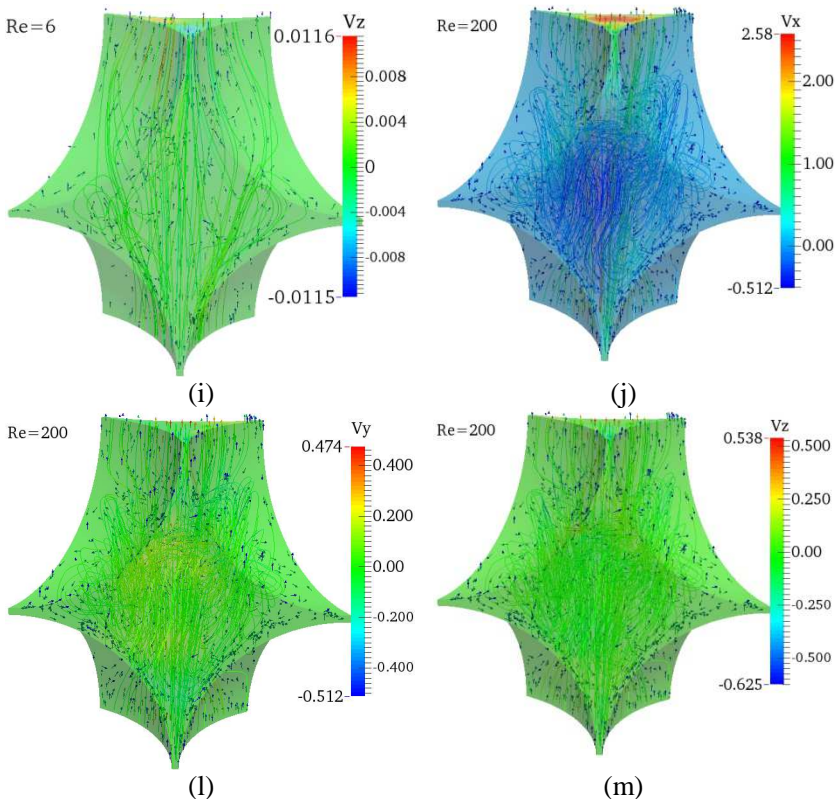
(f)



(g)



(h)



Nas Figuras 4.28 (a)-(g), 4.29 (a)-(g), 4.30 (a)-(g) e 4.31 (a)-(g) são apresentados os gráficos de convergência do campo $\mathbf{b}_{\beta\beta}$, da pressão p e da velocidade \mathbf{v} em arranjo tridimensional de esferas em bloco hexagonal para números de Reynolds 0,01; 0,1; 6 e 200, respectivamente.

Figura 4.28 - Análise de convergência da solução do campo b para $Re=0,01$: (a) resíduo de b_x , b_y e b_z em função das iterações; (b) Resíduo de v_x , v_y e v_z em função das iterações; (c) resíduo da pressão em função das iterações; (d) comportamento da pressão ao longo do tempo; (d)-(g) análise da convergência de b_x , b_y e b_z em função das iterações, respectivamente.

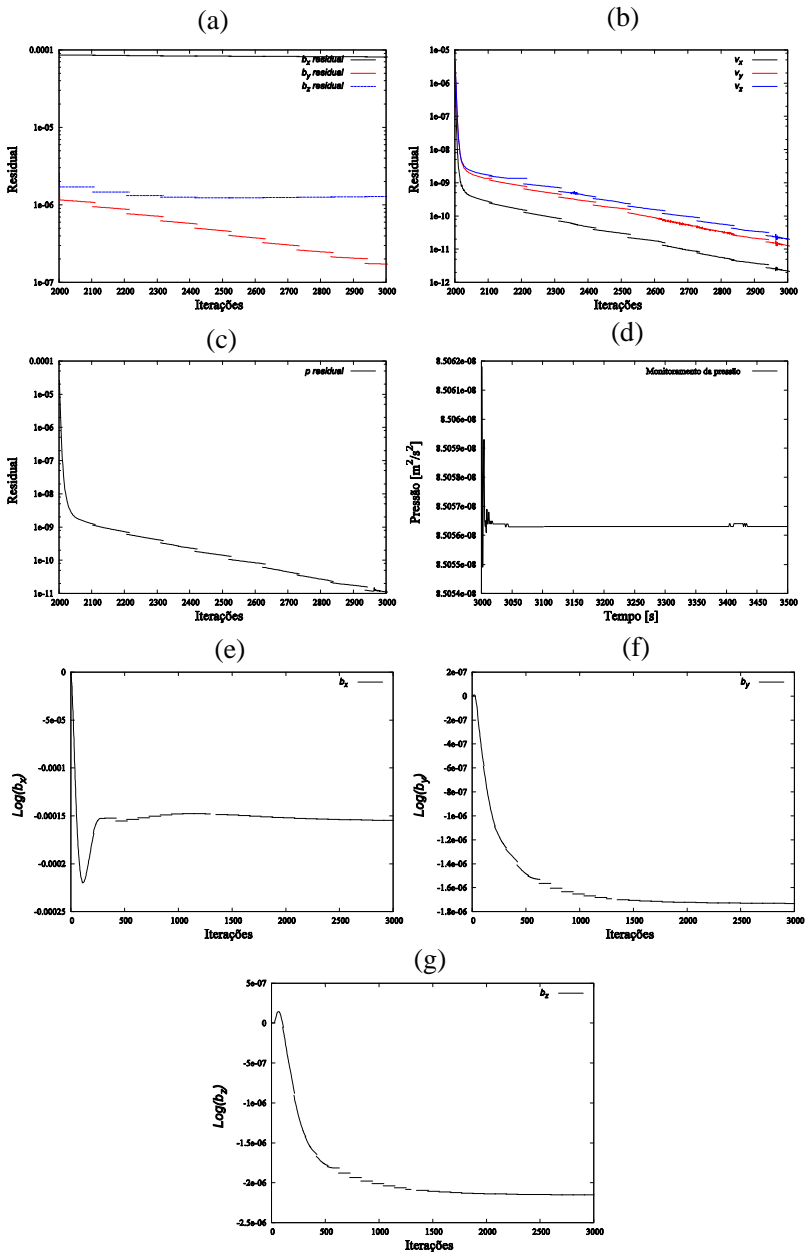
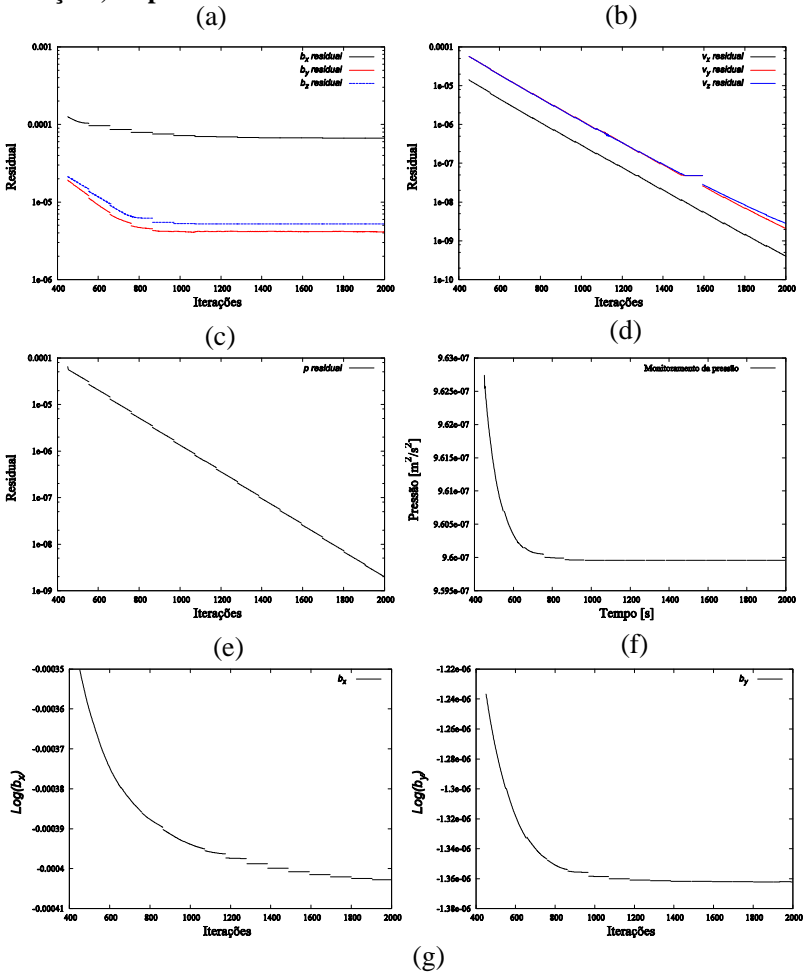


Figura 4.29 - Análise de convergência da solução do campo b para $Re=0,1$: (a) resíduo de b_x , b_y e b_z em função das iterações; (b) resíduo de v_x , v_y e v_z em função das iterações; (c) resíduo da pressão em função das iterações; (d) comportamento da pressão ao longo do tempo; (e)-(g) análise da convergência de b_x , b_y e b_z em função das iterações, respectivamente.



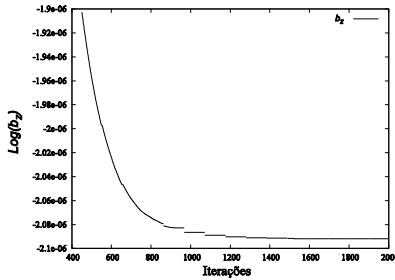
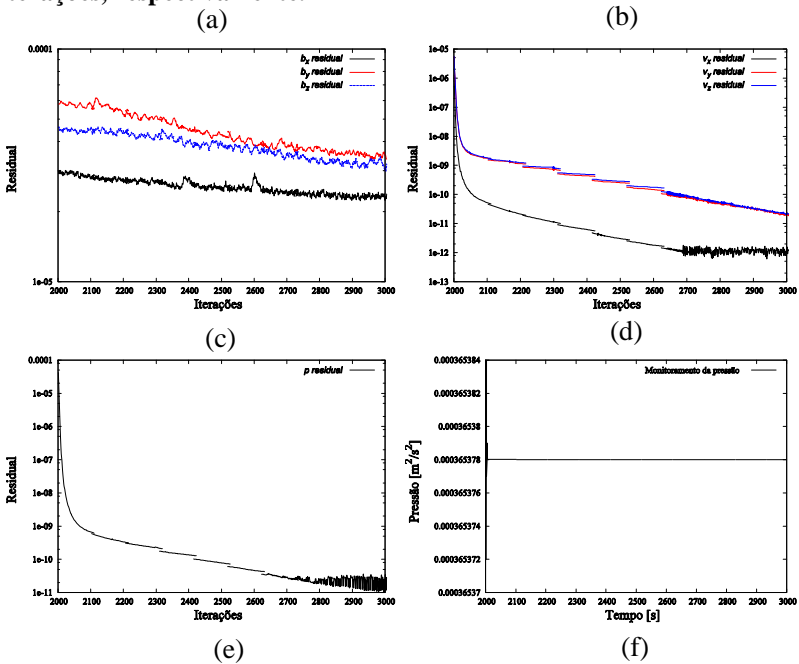
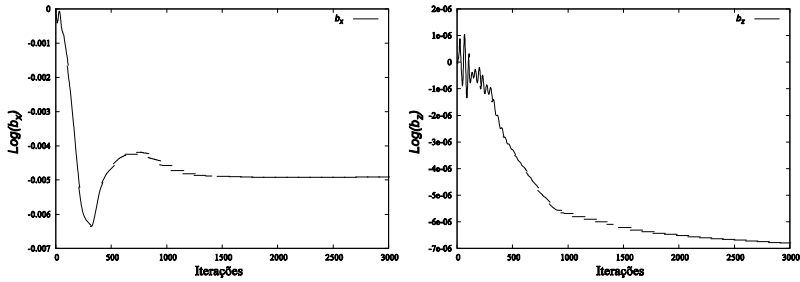


Figura 4.30 - Análise de convergência da solução do campo b para $Re=6$: (a) resíduo de b_x , b_y e b_z em função das iterações; (b) resíduo de v_x , v_y e v_z em função das iterações; (c) resíduo da pressão em função das iterações; (d) comportamento da pressão ao longo do tempo; (d)-(g) análise da convergência de b_x , b_y e b_z em função das iterações, respectivamente.





(g)

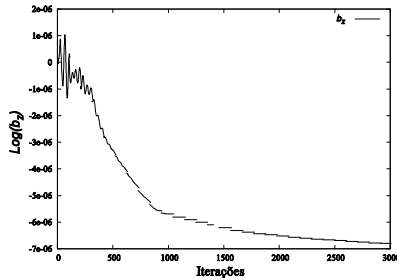
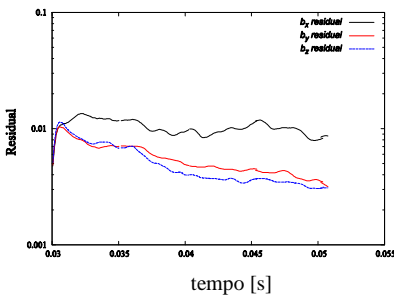
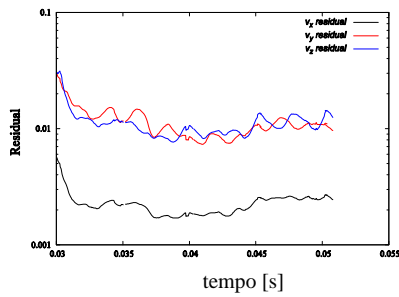


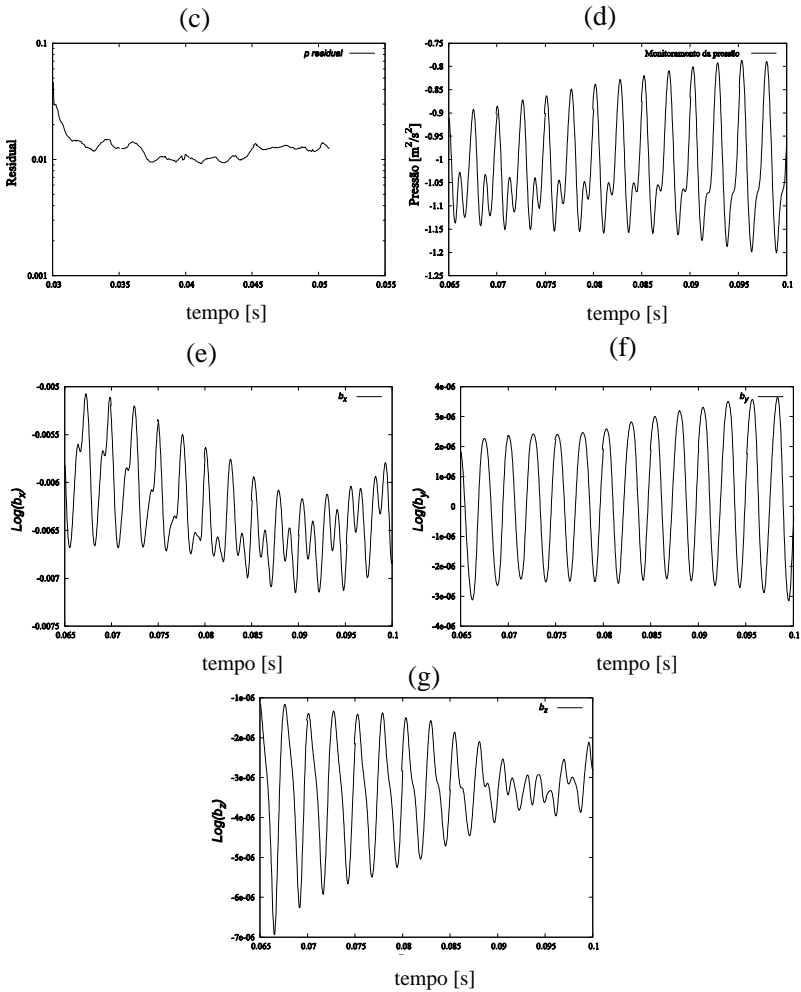
Figura 4.31 - Análise de convergência da solução do campo b para $Re=200$: (a) resíduo de b_x , b_y e b_z em função do tempo; (b) resíduo de v_x , v_y e v_z em função do tempo; (c) resíduo da pressão em função do tempo; (d) comportamento da pressão ao longo do tempo; (d)-(g) análise da convergência de b_x , b_y e b_z em função do tempo, respectivamente.

(a)



(b)



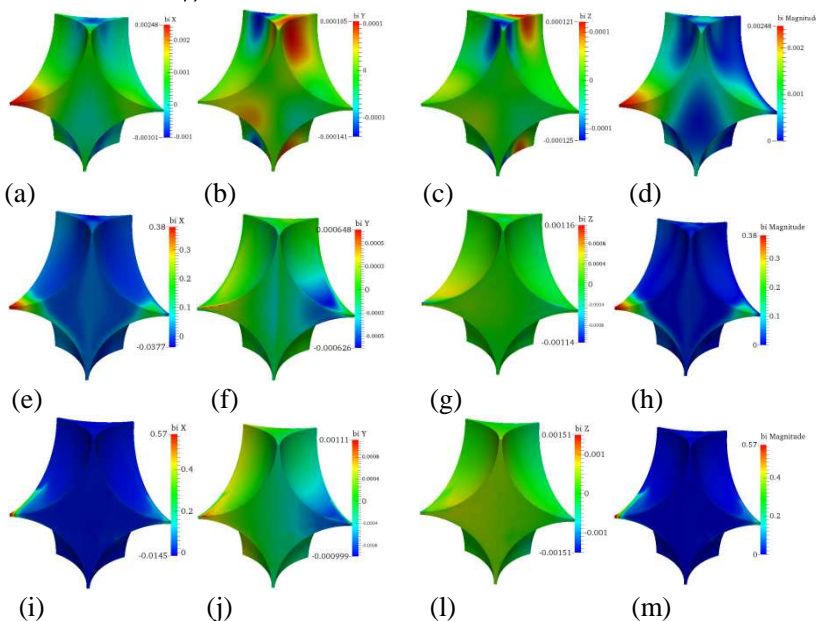


Conforme pode-se verificar nas Figuras 4.28 (a)-(g), 4.29 (a)-(g) e 4.30 (a)-(g) a convergência das soluções estão satisfatórias. No entanto, conforme pode ser verificar na Figura 4.31 (a)-(g), para $Re=200$ foi necessário adaptar o *solver* para regime transiente, mesmo assim nota-se uma variação em escala muito pequena das soluções.

Nas Figuras 4.32 (a)-(m) são mostrados os perfis do campo $\mathbf{b}_{\beta\beta}$ para cada componente b_x , b_y e b_z e magnitude de $\mathbf{b}_{\beta\beta}$. Nota-se que ao

aumentar a velocidade, os altos valores do campo $b_{\beta\beta}$ estão próximos a região onde as partículas se tocam. Portanto, isso corrobora o que Wood (2007) menciona em seu estudo, que ao se utilizar células unitárias com geometrias mais complexas, isto é, mais próximas da geometria do verdadeiro empacotamento, as previsões para ambos os coeficientes de dispersão longitudinal e transversal, obtém-se resultados mais precisos.

Figura 4.32 - Perfil do campo $b_{\beta\beta}$ para cada componente b_x , b_y , b_z e magnitude de $b_{\beta\beta}$: (a)-(d) $Re=0,001$; (e)-(h) $Re=6$; (i)-(m) $Re=200$.

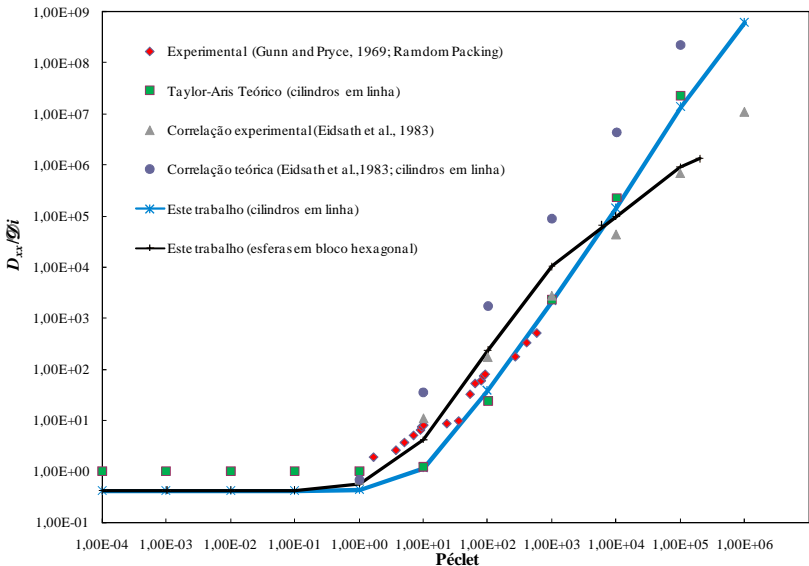


Na Figura 4.33 é mostrado um gráfico do coeficiente de dispersão longitudinal normalizado ($\frac{D_{xx}^*}{\mathcal{L}_{i\beta}}$) versus o número de Peclet da partícula

e comparados com dados experimentais e teóricos da literatura. Os resultados deste trabalho para arranjos de cilindros em linha apresentaram boa concordância com os dados experimentais e teóricos. Como também pode se verificar na Figura 4.33, os resultados calculados em arranjo tridimensional de esferas em bloco hexagonal estão em muito boa concordância com dados experimentais e teóricos para

$1 \times 10^{-4} \leq Pe_p \leq 2 \times 10^5$, mas para números de Peclet maiores que 2×10^5 observa-se uma divergência. O que pode estar causando esta divergência é que para números de Peclet altos a turbulência torna-se importante e não pode ser negligenciada na obtenção do campo de velocidade \mathbf{v}_β , especialmente quando as partículas são muito pequenas (neste caso, $d_p = 0.00085m$).

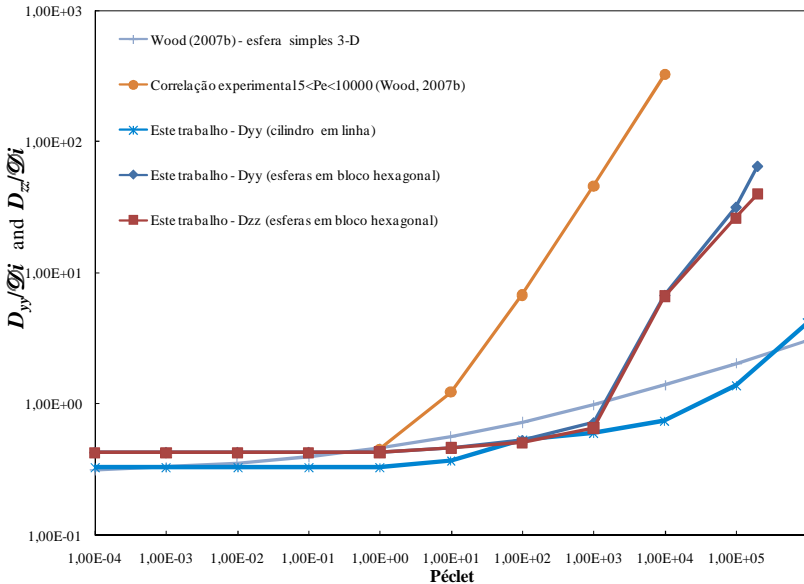
Figura 4.33 – Comparação dos resultados teóricos e experimentais da dispersão longitudinal com o número de Peclet para arranjos de cilindro em linha e esferas em bloco hexagonal.



Em relação aos coeficientes de dispersão transversais (D_{yy}^* e D_{zz}^*) a Figura 4.34 mostra um gráfico do coeficiente de dispersão transversal normalizado ($\frac{D_{yy}^*}{\mathcal{D}_{i\beta}}$, $\frac{D_{zz}^*}{\mathcal{D}_{i\beta}}$) versus o número de Peclet da partícula, comparados com dados experimentais e teóricos da literatura. Os resultados obtidos para arranjo de cilindros em linha têm uma boa concordância com dados experimentais e numérica de Wood (2007) para a faixa de $1 \times 10^{-4} \leq Pe_p \leq 1 \times 10^6$. Os resultados obtidos para o arranjo de esferas em bloco hexagonal estão claramente melhor em comparação com os obtidos para o arranjo de cilindros em linha e em

relação aos dados experimentais e numéricos de Wood (2007) para faixa de $1 \times 10^{-4} \leq Pe_p \leq 2 \times 10^5$.

Figura 4.34 – Comparação dos resultados teóricos e experimentais da dispersão lateral com o número de Peclet para arranjos de cilindro em linha e esferas em bloco hexagonal.



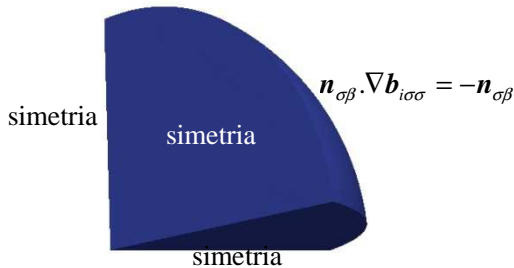
O arranjo tridimensional de esferas em bloco hexagonal tem uma geometria mais complexa e mais próxima do verdadeiro empacotamento de uma coluna de leito fixo. Segundo Wood (2007) ao se utilizar células unitárias mais complexas, as previsões para ambos os coeficientes de dispersão longitudinal e transversal será melhor, e isso é consistente com o que foi observado neste trabalho e nos cálculos feitos por outros autores em arranjos de células unitárias bidimensionais com geometrias mais desordenadas.

4.2.2.2 Tensores de difusividade efetiva ($D_{i\sigma}^*$)

O tensor de difusividade efetiva, Equação (4.24), obtido mediante resolução do problema de valor de contorno dado pelas Equações (4.20) a (4.22), é o coeficiente de transporte que representa a difusividade efetiva na escala de Darcy (macroescala). Nota-se que neste tensor estão

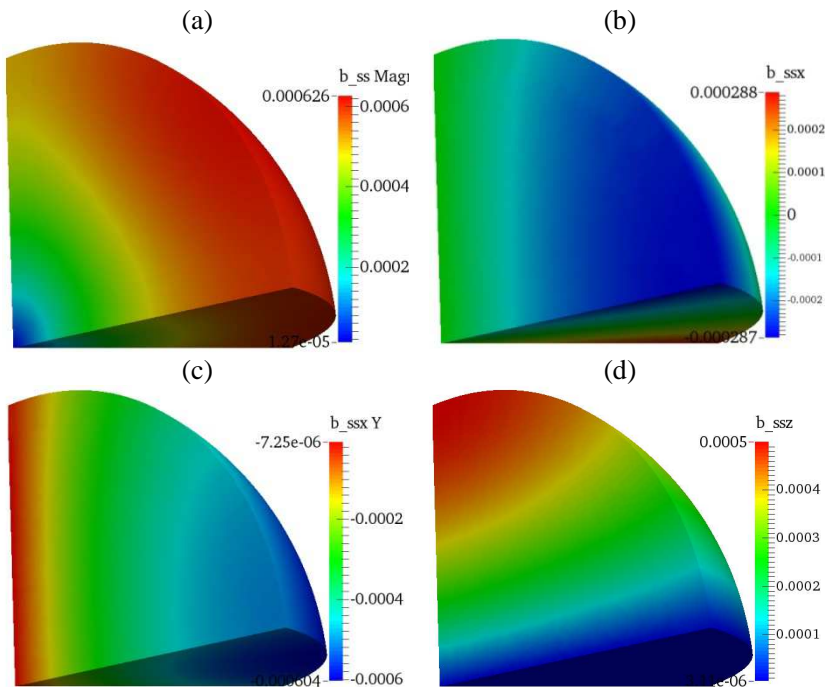
inclusas informações fenomenológicas da microescala através do tensor de difusividade efetiva da microescala, $D_{i\sigma}$. Também verifica-se que este tensor tem uma dependência da porosidade da fase σ , ε_σ . Portanto, pode se concluir que o comportamento desta dependência é análogo ao coeficiente de difusividade efetiva da microescala, conforme pode-se verificar na Equação (4.1) e na Figura 4.19. Na Figura 4.35 são mostradas as condições de contorno, sendo na interface $n_{\sigma\beta} \cdot \nabla b_{i\sigma\sigma} = -n_{\sigma\beta}$ e nos lados de simetria com outras regiões representativas.

Figura 4.35 – Malha com as respectivas condições de contorno para o cálculo do campo $b_{i\sigma\sigma}$.



Na Figura 4.36 pode-se visualizar o perfil do campo vetorial $b_{\sigma\sigma}$ sobre uma das partículas da região representativa (arranjo de esferas em bloco hexagonal), isto é, $1/6$ da partícula como domínio de cálculo. Na Figura 4.36-(a) é apresentado a magnitude da variável de fechamento $b_{\sigma\sigma}$, nas Figuras (b)-(d) são apresentados os perfis de $b_{\sigma\sigma x}$, $b_{\sigma\sigma y}$ e $b_{\sigma\sigma z}$. O tensor $D_{i\sigma\sigma}^*$ condiz com o comportamento de difusividade efetiva na escala de Darcy (macroescala).

Figura 4.36 – (a) magnitude da variável de fechamento $b_{\sigma\sigma}$; (b) perfil de $b_{\sigma\sigma x}$; (c) perfil de $b_{\sigma\sigma y}$; (d) perfil de $b_{\sigma\sigma z}$.



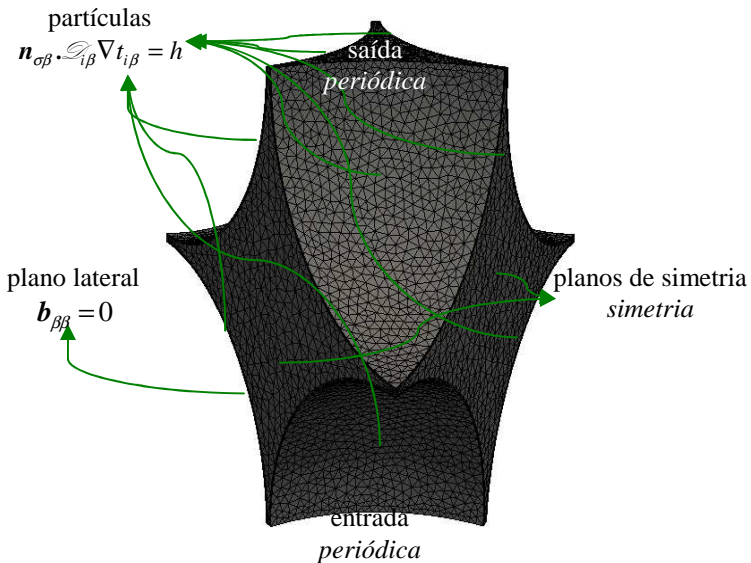
4.2.2.3 Tensor de transporte convectivo do adsorvente ($\mathbf{u}_{i\beta}$)

O tensor de transporte convectivo, Equação (4.31), obtido mediante resolução do problema de valor de contorno, dado pelas Equações (4.25) a (4.27), é o coeficiente de transporte que representa a convecção provocada pela adsorção na escala de Darcy (macroescala). Nota-se que este tensor depende da velocidade, \mathbf{v}_β , e do coeficiente de transferência de massa, h . Portanto neste trabalho faz-se uma análise da dependência da velocidade, através do número de Reynolds da partícula, Equação (4.45). E uma análise da dependência do coeficiente de transferência de massa, h , através do número de *Sherwood*, definido por

$$Sh = \frac{h d_p}{\mathcal{D}_{i\beta}}. \quad (4.49)$$

As condições de contorno usadas para o cálculo da variável de fechamento da macroescala, $t_{i\beta}$, no arranjo de esferas em bloco hexagonal são as seguintes: para velocidade e pressão são as mesmas apresentadas na Figura 4.25 (a)-(b) e para $t_{i\beta}$ são dadas na Figura 4.37.

Figura 4.37 – Condições de contorno e malha usados para o arranjo de esferas em bloco hexagonal no cálculo de $t_{i\beta}$.



A obtenção dos resultados do tensor de transporte convectivo foi feita sobre uma malha de 826.552 células para o arranjo de esferas em bloco hexagonal, com estudo de convergência de malha análogo ao mostrado na Figura 4.22 (a)-(d). A análise de convergência do t_{β} foi realizada analogamente ao que foi feito nas Figuras 4.28, 4.29, 4.30 e 4.31.

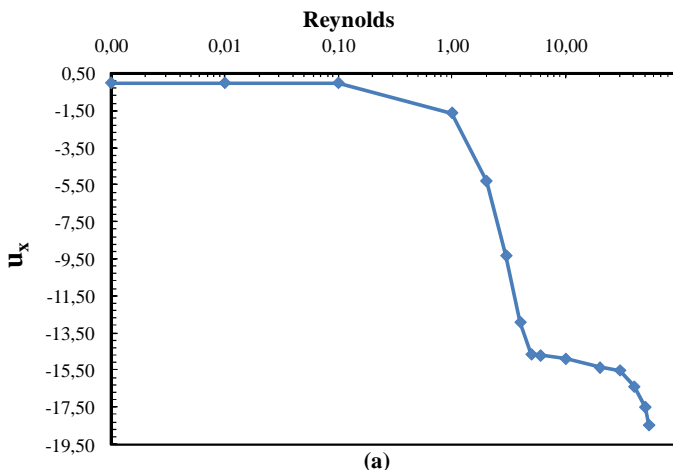
Na análise da dependência da velocidade, foi considerado o arranjo de esferas em bloco hexagonal como domínio de cálculo com os seguintes parâmetros: $\varepsilon = 0,4309$, $d_p = 8,5 \times 10^{-4} \text{ m}$, $\mathcal{S}_{i\beta} = 5,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$, $\rho = 1000 \times 10^{-3} \text{ kg} / \text{m}^3$, $\mu = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2 / \text{s}$ e intervalo dos números de Reynolds $0,0015 < \text{Re}_p < 55$. Para cada número de Reynolds foi encontrado o número de Sherwood pela

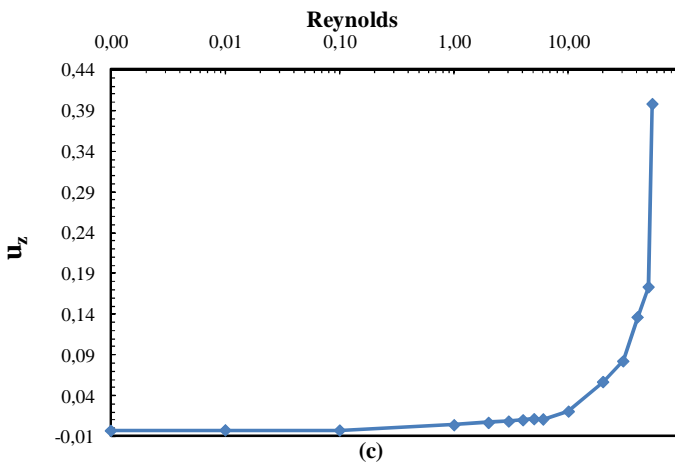
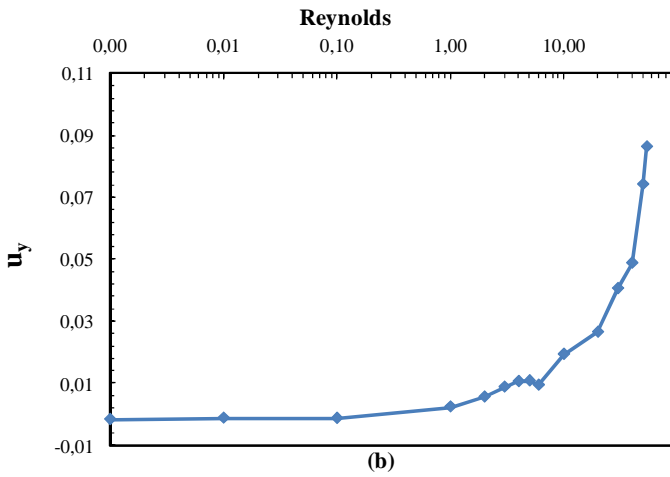
correlação de Wilson e Geankoplis (1966) apud Green e Prerry (1999), no qual define o número adimensional de Sherwood por

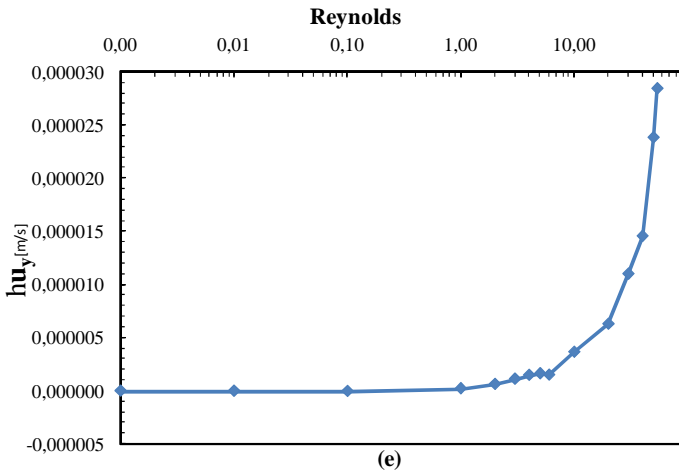
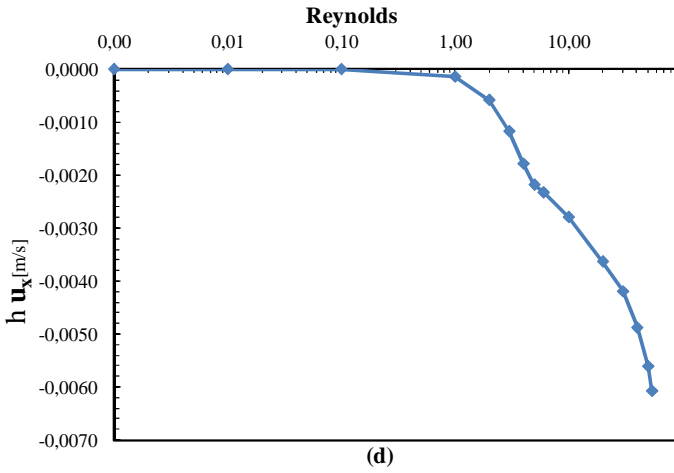
$$Sh_p = \frac{1,09 Re_p^{1/3} Sc^{1/3}}{\varepsilon_\beta} \quad (4.50)$$

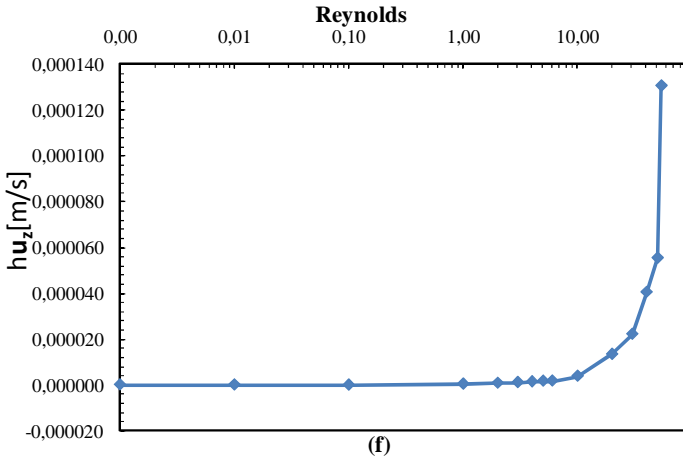
válida para $0,0015 < Re_p < 55$, $165 < Sc < 70600$ e $0,35 < \varepsilon < 0,75$ em água. Esta correlação abrange a velocidade e a difusividade molecular das espécies químicas que foram estudadas (benzeno, tolueno, *m*-xileno e *p*-xileno). O coeficiente de transferência de massa, h , foi encontrado pela Equação (4.49). O tensor de transporte convectivo foi resolvido tensorialmente podendo, assim, analisar-se as componentes u_{β_x} , u_{β_y} e u_{β_z} separadamente. Nas Figuras 4.38 (a)-(c) são apresentados os valores das componentes u_{β_x} , u_{β_y} e u_{β_z} em função do número de Reynolds. Na modelagem matemática foi obtido o tensor de transporte convectivo, Equação (4.31), de forma adimensional e nas Figuras 4.38 (d)-(f) são apresentados os valores das componentes hu_{β_x} , hu_{β_y} e hu_{β_z} em função do número de Reynolds.

Figura 4.38 – Variação do tensor de transporte convectivo com o número de Reynolds: (a) u_{β_x} ; (b) u_{β_y} ; (c) u_{β_z} ; (d) hu_{β_x} ; (e) hu_{β_y} e (f) hu_{β_z} .





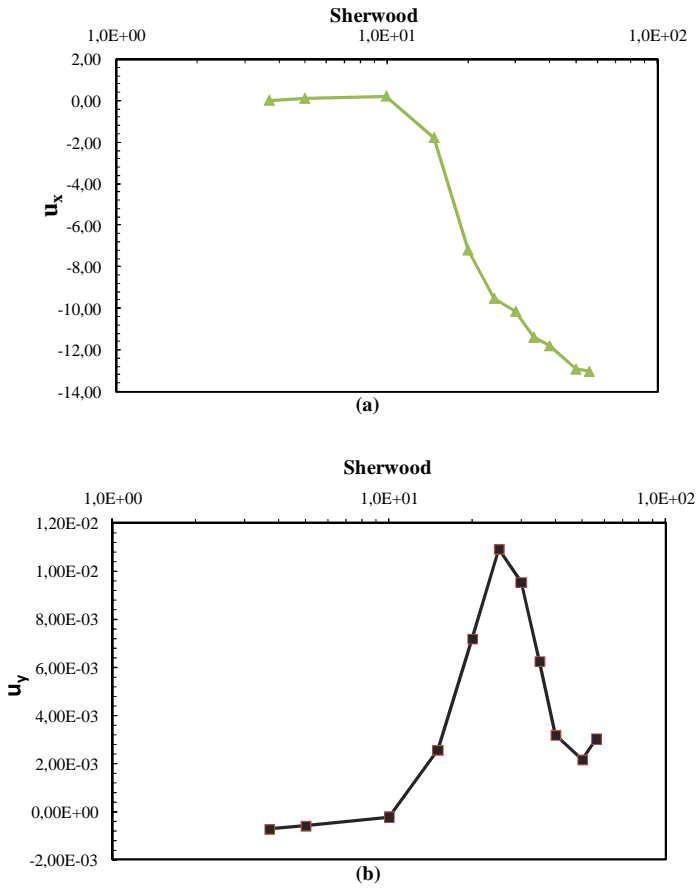


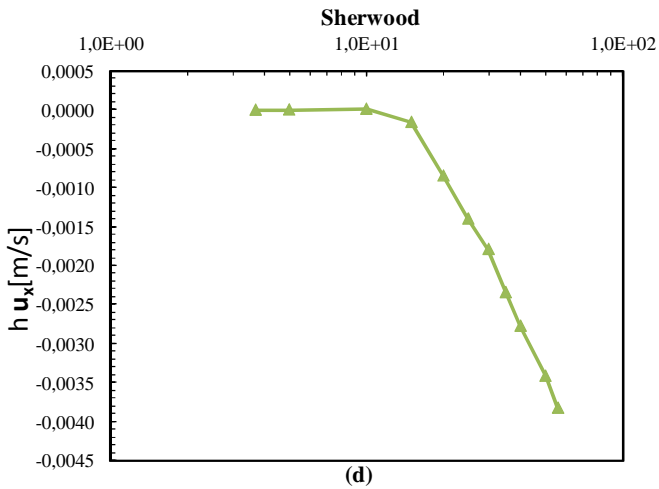
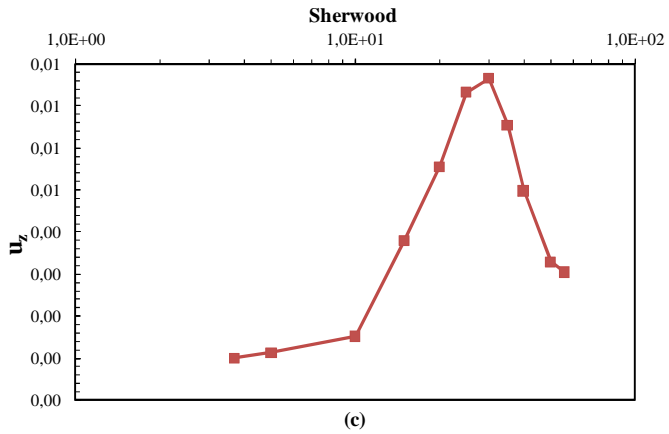


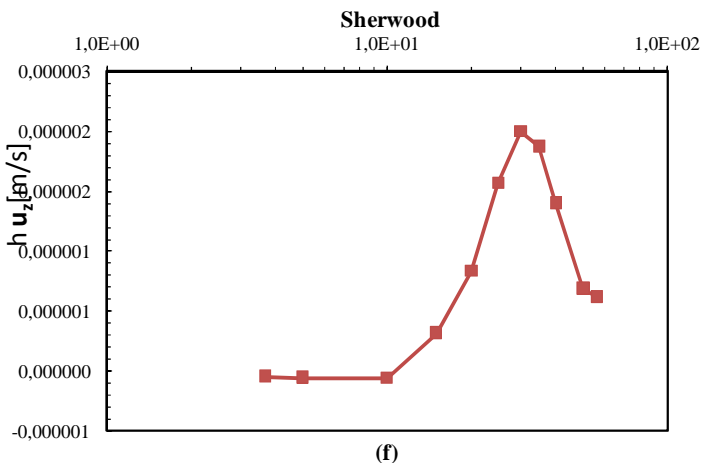
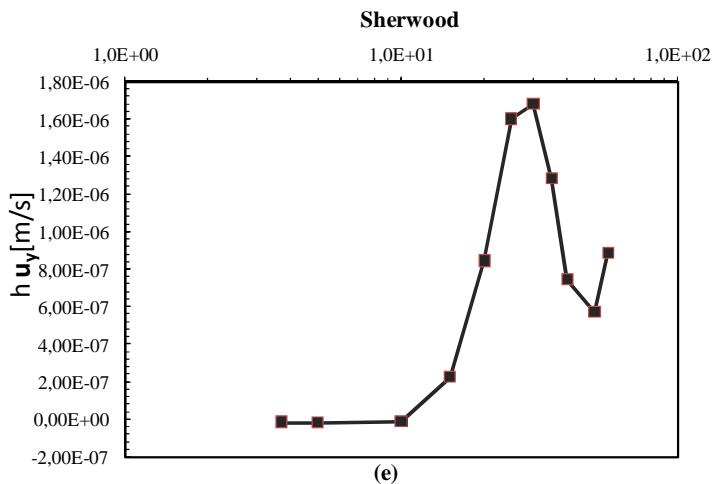
Verifica-se nas Figuras 4.38 (a)-(c) que, à medida que a velocidade aumenta a parcela de contribuição do tensor de transporte convectivo na direção do escoamento, $u_{\beta x}$, diminui e nas direções transversais, $u_{\beta y}$ e $u_{\beta z}$, aumenta. O mesmo comportamento pode se verificar para $hu_{\beta x}$, $hu_{\beta y}$ e $hu_{\beta z}$.

Quanto à análise da dependência do coeficiente de transferência de massa, h , foi considerado o mesmo arranjo de esferas em bloco hexagonal como domínio de cálculo com os seguintes parâmetros: $\varepsilon = 0,4309$, $d_p = 8,5 \times 10^{-5} \text{ m}$, $\mathcal{G}_{\beta} = 5,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$, $\rho = 1000 \times 10^{-3} \text{ kg} / \text{m}^3$, $\mu = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2 / \text{s}$. Para o cálculo de $u_{i\beta}$, para cada número de Sherwood encontrou-se um valor de h e a velocidade foi encontrada pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966). Nas Figuras 4.39 (a)-(c) são mostrados os valores das componentes $u_{\beta x}$, $u_{\beta y}$ e $u_{\beta z}$ em função do número de Sherwood. Como já mencionado na modelagem matemática foi obtido o tensor de transporte convectivo, Equação (4.31), de forma adimensional, sendo assim nas Figuras 4.39 (d)-(f) são apresentados os valores das componentes $hu_{\beta x}$, $hu_{\beta y}$ e $hu_{\beta z}$ em função do número de Sherwood.

Figura 4.39 – Variação do tensor de transporte convectivo com o número de Sherwood: (a) u_{β_x} ; (b) u_{β_y} ; (c) u_{β_z} ; (d) hu_{β_x} ; (e) hu_{β_y} e (f) hu_{β_z} .

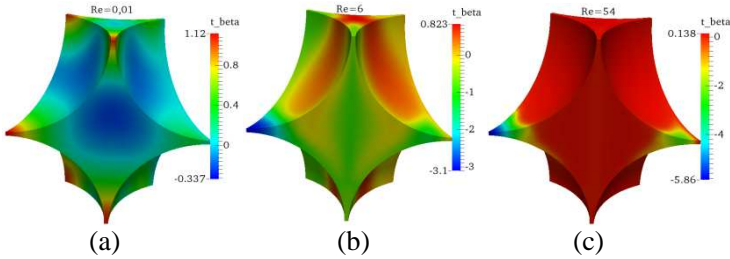






Nas Figuras 4.40 (a)-(c) são mostrados os perfis da função escalar t_β para os números de Reynolds 0,01; 6 e 54. Nota-se que para Reynolds menores, os valores de t_β estão situados nas regiões onde as partículas se tocam, e para valores maiores de Reynolds os valores de t_β estão mais distribuídos no domínio de cálculo.

Figura 4.40 – Perfil de t_β : (a) Re=0,01; (b) Re=6; (c) Re=54.

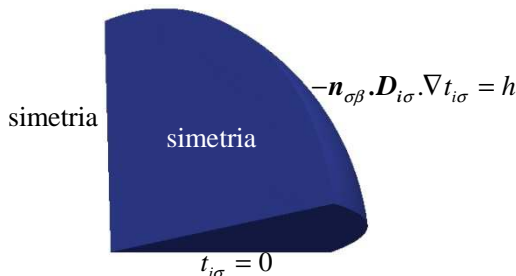


4.2.2.4 Tensor difusivo ($\mathbf{u}_{i\sigma}$)

O tensor difusivo, Equação (4.32), obtido mediante resolução do problema de valor de contorno, dado pelas Equações (4.28) a (4.30), é um tensor puramente difusivo, no qual estão inclusas informações fenomenológicas da microescala através do tensor de difusividade efetiva da microescala, $\mathbf{D}_{i\sigma}$. Nota-se que este campo $t_{i\sigma}$ depende do coeficiente de transferência de massa, h . Portanto, neste trabalho fez-se uma análise do tensor $\mathbf{u}_{i\sigma}$ pela dependência do coeficiente de transferência de massa através do número de Sherwood, definido na Equação (4.49). Nesta análise foi considerado o arranjo de 1/6 da esfera como domínio de cálculo, na qual é parte da região representativa do bloco hexagonal (Figura 4.5-(b)). Os seguintes parâmetros foram considerados: $\varepsilon_\sigma = 0,4309$, $d_p = 8,5 \times 10^{-5} m$, e $\mathbf{D}_{i\sigma} = 3,05483 \times 10^{-9} m^2 / s$. Para cada número de Sherwood foi encontrado o valor do coeficiente de transferência de massa, h .

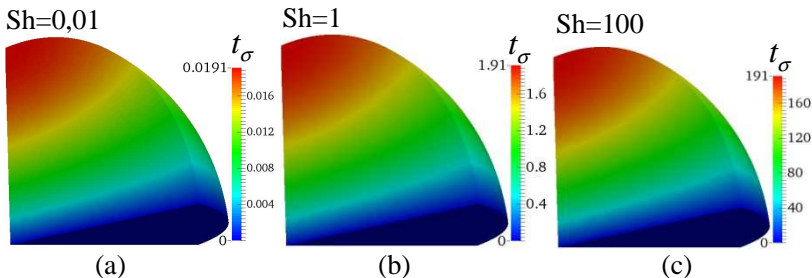
Na Figura 4.41 são mostradas as condições de contorno, sendo na interface $-\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} = h$, dois lados de simetria com outra região representativa e um lado de valor fixo $t_{i\sigma} = 0$.

Figura 4.41 – Malha com as respectivas condições de contorno para o cálculo de $t_{i\sigma}$.



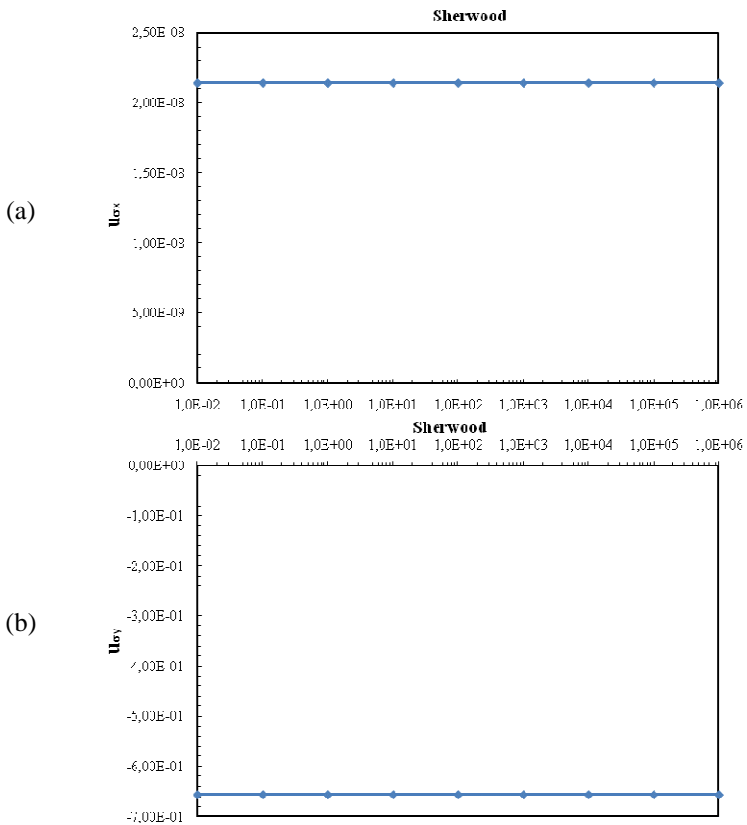
Na Figura 4.42 pode-se visualizar que o perfil da variável de fechamento da macroescala, $t_{i\sigma}$, sobre domínio de cálculo 1/6 da partícula para os números de Sherwood 0,01, 1 e 100. Nota-se um padrão de comportamento entre estes valores de Sherwood. Isso pode ser explicado por se tratar de um tensor de transporte puramente difusivo.

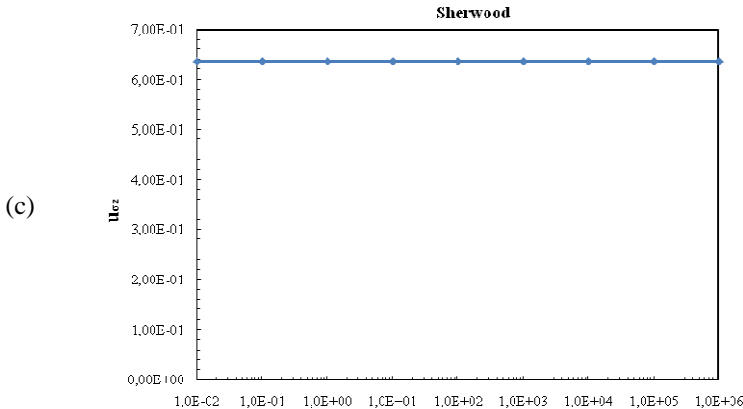
Figura 4.42 – Perfil de $t_{i\sigma}$. (a) Sherwood de 0,01; (b) Sherwood de 1; (c) Sherwood de 100;



Nas Figuras 4.43 são mostrados a variação das componentes $u_{\sigma x}$, $u_{\sigma y}$ e $u_{\sigma z}$ do tensor de transporte $u_{i\sigma}$ com o número de Sherwood.

Figura 4.43 – Variação das componentes u_{σ_x} , u_{σ_y} e u_{σ_z} do tensor de transporte $u_{i\sigma}$ com o número de Sherwood.





Nota-se claramente que não há variação deste tensor de transporte quando variado o coeficiente de transferência de massa, h .

Neste trabalho foi possível corroborar o tensor de dispersão total, $D_{i\beta\beta}^*$, com dados da literatura, conforme verificado nas Figuras 4.33 e 4.34. Quanto aos tensores de difusividade efetiva e adimensionais de transporte convectivo e difusivo ($D_{i\sigma\sigma}^*$, $u_{i\beta}$ e $u_{i\sigma}$), estes não são encontrados dados na literatura para corroborá-los. Portanto, os dados destes tensores apresentados no presente trabalho são inéditos. Para corroborar os tensores $D_{i\sigma\sigma}^*$, $u_{i\beta}$ e $u_{i\beta}$, aplicou-se os mesmos no modelo de duas equações com: isoterma linear para separação monocomponente dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX), Equações (3.308) e (3.312); isoterma não linear de Langmuir para separação monocomponente dos compostos BTX, Equações (3.369) e (3.373); e isoterma competitiva para separação multicomponente dos compostos BTX, ambos obtidos de Luz *et al.* (2013a); para os compostos *m*-xileno e *p*-xileno, os dados foram obtidos de Santacesaria *et al.* (1982b), Equações (3.422) e (3.426); e para isomerização de *p*-xileno de uma mistura de *m*-xileno, *o*-xileno e *p*-xileno de Minceva *et al.* (2008), Equações (3.132) e (3.136).

4.2.2.5 Aplicação do modelo na separação monocomponente de Benzeno, Tolueno e *o*-Xileno (BTX) em coluna de leito fixo

As curvas de ruptura monocomponente dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX) de Luz *et al.* (2013a) foram realizadas em coluna empacotada de leito fixo com o adsorvente carvão ativado de

casca de coco. Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são apresentadas as condições e os parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos compostos BTX, utilizando os parâmetros cinéticos e de equilíbrio determinados experimentalmente por Luz *et al.* (2013a).

Tabela 4.1 - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos compostos BTX.

Parâmetros	Benzeno	Tolueno	<i>o</i> -Xileno
C_{in} (kg/ m ³)	0,075	0,075	0,075
\mathcal{E}_γ	0,702	0,702	0,702
\mathcal{E}_β	0,41	0,41	0,41
$D_{i\sigma}$ (m ² /s)	$5,9874 \times 10^{-10}$	$5,2543 \times 10^{-10}$	$5,1321 \times 10^{-10}$
$\mathcal{D}_{i\gamma} = \mathcal{D}_{i\beta}$ (m ² /s)	$9,8 \times 10^{-10}$	$8,6 \times 10^{-10}$	$8,4 \times 10^{-10}$
ρ_s (kg/m ³)	1800	1800	1800
d_p (m)	0,00085	0,00085	$8,5 \times 10^{-4}$
d_c (m)	0,012	0,012	0,012
h_{Wakao} (m/s)	$3,9227 \times 10^{-5}$	$3,5866 \times 10^{-5}$	$3,5292 \times 10^{-5}$
h_{Wilson} (m/s)	$5,2964 \times 10^{-5}$	$4,8547 \times 10^{-5}$	$4,7791 \times 10^{-5}$
Q (m ³ /s)	$6,6667 \times 10^{-7}$	$6,6667 \times 10^{-7}$	$6,6667 \times 10^{-7}$
T (°C)	23	23	23
L_c (m)	0,1	0,1	0,1

Na Tabela 4.1 $\mathcal{D}_{i\gamma}$ e $\mathcal{D}_{i\beta}$ (m²/s) representam a difusividade molecular dos compostos BTX (Chatzopoulos e Varma, 1995) nas fases γ e β . Diferentemente de Luz *et al.* (2013a) que encontraram $D_{i\sigma}$ fazendo ajuste das curvas de ruptura experimentais, este trabalho calcula a difusividade efetiva pelo cálculo de $D_{eff i} |_{\gamma\kappa}$, Equação (4.1), mediante resolução do problema de fechamento I da microescala, Equações (4.2) a (4.4). Neste trabalho o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h (m/s), é obtido pelas correlações de Wakao e Funazkri (1978) e Wilson e Geankoplis (1966). Estas correlações

atendem aos números de Schmidt e Reynolds usados para obter os dados experimentais de Luz *et al.* (2013a). A correlação de Wakao e Funazkri (1978) define o número adimensional de Sherwood por

$$Sh_p = 2,0 + 1,1Re_p^{0,6} Sc^{1/3}, \quad (4.51)$$

válida para $3 < Re_p < 10000$. A correlação de Wilson e Geankoplis (1966), apud Green e Perry (1999), define o número adimensional de Sherwood por

$$Sh_p = \frac{1,09Re_p^{1/3} Sc^{1/3}}{\varepsilon_\beta}, \quad (4.52)$$

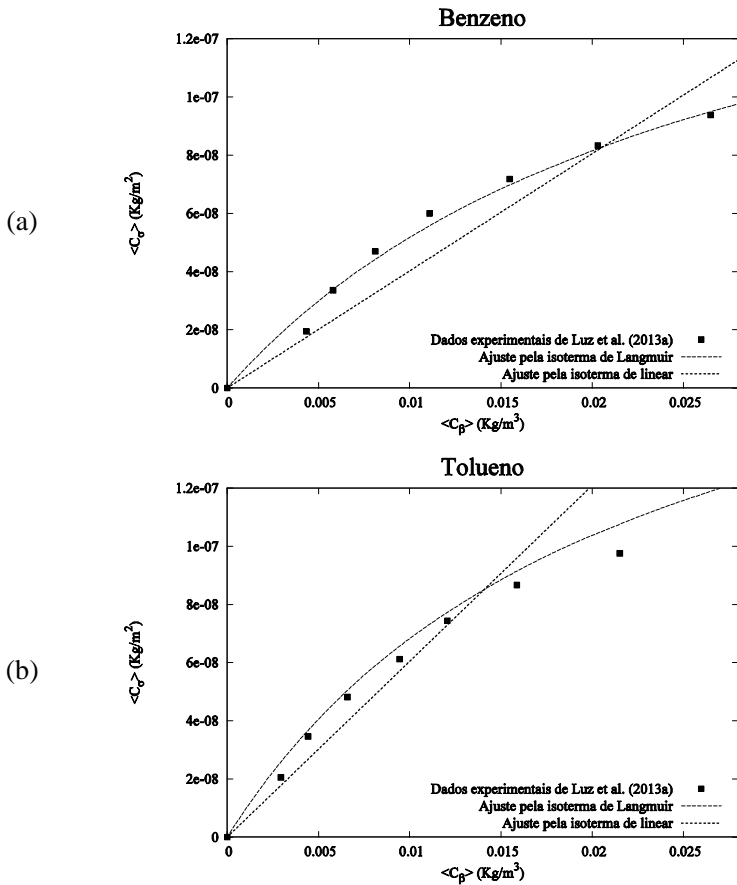
válida para $0,0015 < Re_p < 55$ e $165 < Sc < 70600$ e $0,35 < \varepsilon < 0,75$, sendo que Sc e Re_p são os números adimensionais de Schmidt e Reynolds, definidos pelas Equações (4.43) e (4.45), respectivamente. Portanto para cada correlação, o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h (m/s), foi obtido pela Equação (4.49).

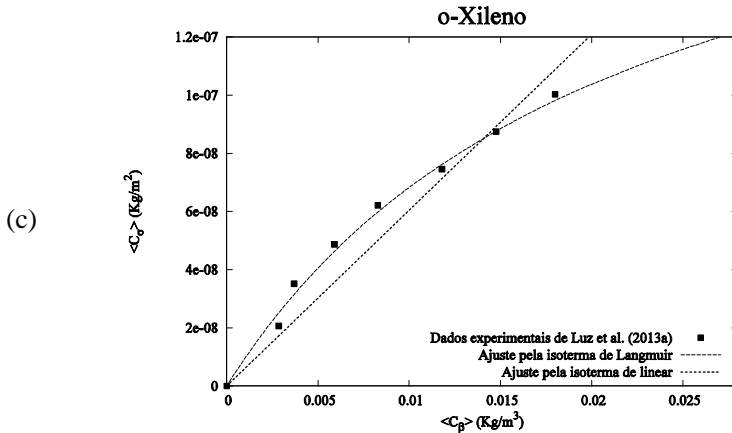
Segundo Ruthven (1984), Brunauer em 1945 caracterizou a isoterma de Langmuir por uma aproximação monotônica para um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de uma camada completa. Este tipo de isoterma tem sido observado para adsorventes microporosos em que os capilares têm uma largura de somente poucos diâmetros moleculares. Segundo Quintard e Whitaker (1998), a isoterma linear é uma aproximação satisfatória para o equilíbrio na superfície do adsorvente. Com o objetivo de avaliar as características essenciais das isotermas não linear de Langmuir e linear na separação dos compostos BTX, este trabalho apresenta os ajustes para os dois modelos de isotermas e apresentará também as curvas de ruptura considerando os dois modelos de isoterma para melhor análise.

As isotermas de adsorção de Langmuir e linear para sistemas monocomponentes foram ajustadas para os compostos BTX a partir dos dados experimentais de Luz *et al.* (2013a). O ajuste foi realizado com o software GNU PLOT, no qual está implementado o método de mínimos quadrados.

As Figuras 4.44 (a) – (c) apresentam os resultados das isotermas de adsorção experimentais, ajustados pelos dois modelos de isotermas de adsorção acima descritos, para o benzeno, tolueno e *o*-xileno, respectivamente.

Figura 4.44 - Isoterma de adsorção monocomponente para o (a) benzeno; (b) tolueno; (c) *o*-xileno ($dp = 8,5 \times 10^{-4}$ m, $M = 0,5$ g e $T = 23^\circ$ C).





Na Tabela 4.2 são apresentados os parâmetros de equilíbrio para isoterma de Langmuir e isoterma linear encontrados usando os dados experimentalmente de Luz *et al.* (2013a).

Tabela 4.2 - Parâmetros de equilíbrio para isoterma de Langmuir e isoterma linear para compostos BTX.

Parâmetros	Benzeno	Tolueno	<i>o</i> -Xileno
b_i (kg/m ³)	37,5462 +/- 7,8680 (20,96%)	49,7930 +/- 5,88 (11,98%)	47,2953 +/- 8,28 (17,51%)
K_i (m ³ /kg) Langmuir	$1,9200 \times 10^{-7}$ +/- $2,47 \times 10^{-8}$ (12,87%)	$1,9425 \times 10^{-7}$ +/- $1,405 \times 10^{-8}$ (7,23%)	$2,1526 \times 10^{-7}$ +/- $2,389 \times 10^{-8}$ (11,10%)
R^2	0,9888	0,9897	0,9971
K_i (m) Linear	$4,1480 \times 10^{-6}$ +/- $2,649 \times 10^{-7}$ (6,387%)	$5,3704 \times 10^{-6}$ +/- $3,404 \times 10^{-7}$ (6,338%)	$6,1629 \times 10^{-6}$ +/- $3,162 \times 10^{-7}$ (5,131%)
R^2	0,9978	0,9415	0,9631

Ao avaliar os parâmetros obtidos na Tabela 4.2 para a adsorção dos compostos BTX verifica-se que a maior capacidade de adsorção, K_i , é obtida para o *o*-xileno, que apresenta maior estrutura, maior massa molar e menor solubilidade em água. A capacidade máxima de adsorção foi seguida pelo tolueno e benzeno.

Conforme já mencionado, os tensores de transportes $D_{i\beta\beta}^*$, $D_{i\sigma\sigma}^*$, $u_{i\beta}$ e $u_{i\sigma}$ foram calculados tensorialmente e são apresentados abaixo para as espécies químicas BTX:

- para Benzeno

$$D_{\beta\beta\beta}^* = \begin{bmatrix} 0,00006798369974184355 & -7,193015660459791 \times 10^{-8} & 1,310975962124041 \times 10^{-7} \\ -3,043117566362408 \times 10^{-8} & 4,141956001845465 \times 10^{-9} & -1,494900950770875 \times 10^{-9} \\ -2,524032547366634 \times 10^{-8} & 5,097873580335684 \times 10^{-10} & 4,292241610342684 \times 10^{-9} \end{bmatrix} \quad (4.53)$$

$$D_{\beta\sigma\sigma}^* = \begin{bmatrix} 3,758039011894561 \times 10^{-10} & 5,219870796486036 \times 10^{-15} & 7,554105806278893 \times 10^{-16} \\ -1,225753498274591 \times 10^{-13} & 7,378482341330623 \times 10^{-10} & -1,969952111364074 \times 10^{-10} \\ 1,248483675151843 \times 10^{-13} & -2,187528633771268 \times 10^{-10} & 5,321975537315165 \times 10^{-10} \end{bmatrix} \quad (4.54)$$

Calculado pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966)

$$u_{\beta\beta} = \begin{bmatrix} -18,85403422777142 \\ 0,005149329597364798 \\ 0,003995950218561153 \end{bmatrix} \quad (4.55)$$

Calculado pela correlação de Wakao e Funazkri (1978)

$$u_{\beta\beta} = \begin{bmatrix} -18,853959889212376 \\ 0,005149310917355274 \\ 0,003995938018878735 \end{bmatrix} \quad (4.56)$$

Calculado pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966)

$$u_{\beta\sigma} = \begin{bmatrix} 1,477006756767169 \times 10^{-8} \\ -0,6558998435962317 \\ 0,636875655895661 \end{bmatrix} \quad (4.57)$$

Calculado pela correlação de Wakao e Funazkri (1978)

$$u_{\beta\sigma} = \begin{bmatrix} 9,430821229615107 \times 10^{-9} \\ -0,6559009476540664 \\ 0,6368745716985537 \end{bmatrix} \quad (4.58)$$

- para Tolueno

$$D_{\beta\beta\beta}^* = \begin{bmatrix} 0,00006895658971958849 & -6,849265822082527 \times 10^{-8} & 1,285699570236392 \times 10^{-7} \\ -3,003643695427903 \times 10^{-8} & 3,962338091214993 \times 10^{-9} & -1,520011399973866 \times 10^{-9} \\ -2,312286330139162 \times 10^{-8} & 5,858446138598727 \times 10^{-10} & 4,091559758161098 \times 10^{-9} \end{bmatrix} \quad (4.59)$$

$$D_{\beta\sigma\sigma}^* = \begin{bmatrix} 3,29787096621757 \times 10^{-10} & 4,580702943855093 \times 10^{-15} & 6,629113258571273 \times 10^{-16} \\ -1,075661233179743 \times 10^{-13} & 6,474994707698301 \times 10^{-10} & -1,728733485482759 \times 10^{-10} \\ 1,095608123092433 \times 10^{-13} & -1,919667984738052 \times 10^{-10} & 4,670305063358205 \times 10^{-10} \end{bmatrix} \quad (4.60)$$

Calculado pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966)

$$u_{\beta\beta} = \begin{bmatrix} -19,23237449132823 \\ 0,004859693329439481 \\ 0,0034854388347374393 \end{bmatrix} \quad (4.61)$$

Calculado pela correlação de Wakao e Funazkri (1978)

$$\mathbf{u}_{r\beta} = \begin{bmatrix} -19.23238880299027 \\ 0.004859685606056055 \\ 0.0034854362470700317 \end{bmatrix} \quad (4.62)$$

Calculado pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966)

$$\mathbf{u}_{r\sigma} = \begin{bmatrix} 1.267023868943866 \times 10^{-8} \\ -0.6559007500055604 \\ 0.6368754465412002 \end{bmatrix} \quad (4.63)$$

Calculado pela correlação de Wakao e Funazkri (1978)

$$\mathbf{u}_{r\sigma} = \begin{bmatrix} 1.441142909558727 \times 10^{-8} \\ -0.655899398434808 \\ 0.6368759718092665 \end{bmatrix} \quad (4.64)$$

• para o-Xileno

$$\mathbf{D}_{x\beta\beta}^* = \begin{bmatrix} 0.00006913683959466343 & -6.800850831645805 \times 10^{-8} & 1.282317040214711 \times 10^{-7} \\ -3.002570203836827 \times 10^{-8} & 3.93026696689821 \times 10^{-9} & -1.527714525885772 \times 10^{-9} \\ -2.2775583531666891 \times 10^{-8} & 5.981496865193193 \times 10^{-10} & 4.054773600688019 \times 10^{-9} \end{bmatrix} \quad (4.65)$$

$$\mathbf{D}_{x\sigma\sigma}^* = \begin{bmatrix} 3.221176295909624 \times 10^{-10} & 4.474174968416603 \times 10^{-15} & 6.474947833953337 \times 10^{-16} \\ -1.050645855663935 \times 10^{-13} & 6.324413435426248 \times 10^{-10} & -1.688530381169207 \times 10^{-10} \\ 1.070128864415865 \times 10^{-13} & -1.875024543232516 \times 10^{-10} & 4.561693317698713 \times 10^{-10} \end{bmatrix} \quad (4.66)$$

Calculado pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966)

$$\mathbf{u}_{x\beta} = \begin{bmatrix} -19.301560232191562 \\ 0.004808946529913065 \\ 0.0033954785539400444 \end{bmatrix} \quad (4.67)$$

Calculado pela correlação de Wakao e Funazkri (1978)

$$\mathbf{u}_{x\beta} = \begin{bmatrix} -19.301576835718656 \\ 0.004808944538083426 \\ 0.0033954592172471976 \end{bmatrix} \quad (4.68)$$

Calculado pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966)

$$\mathbf{u}_{x\sigma} = \begin{bmatrix} 1.339254000713592 \times 10^{-8} \\ -0.65590138644162 \\ 0.6368762790369557 \end{bmatrix} \quad (4.69)$$

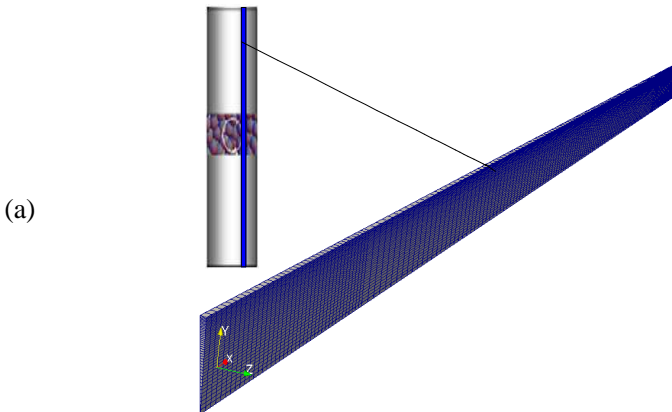
Calculado pela correlação de Wakao e Funazkri (1978)

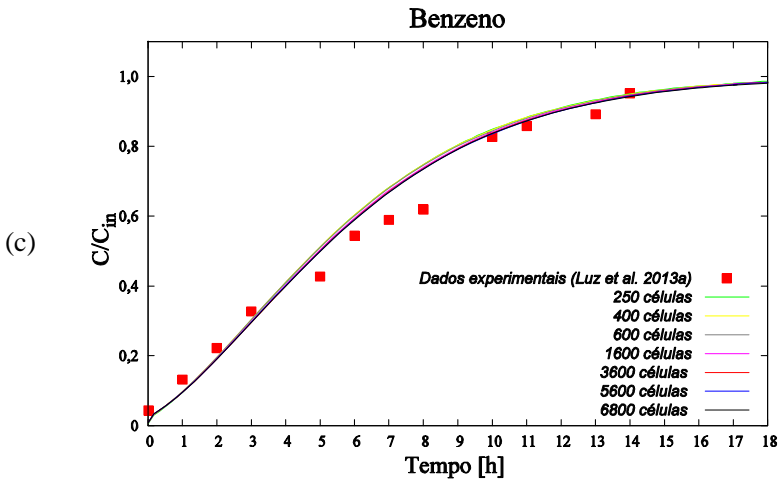
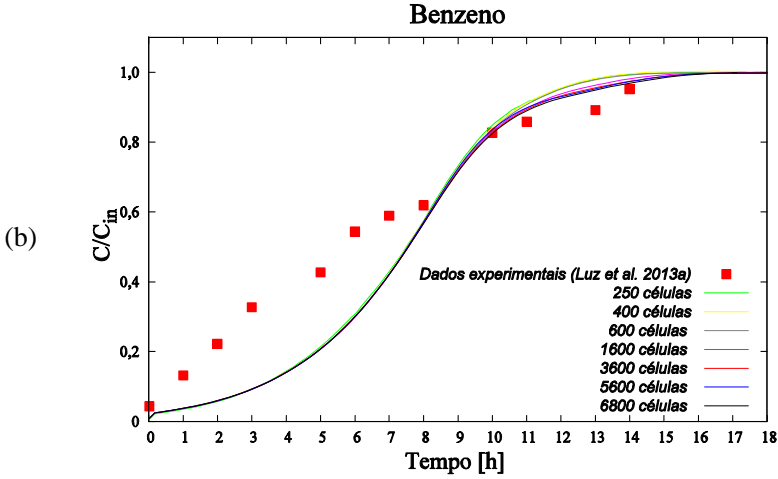
$$\mathbf{u}_{x\sigma} = \begin{bmatrix} 1.699244921529973 \times 10^{-8} \\ -0.6559014638787856 \\ 0.6368751150614368 \end{bmatrix} \quad (4.70)$$

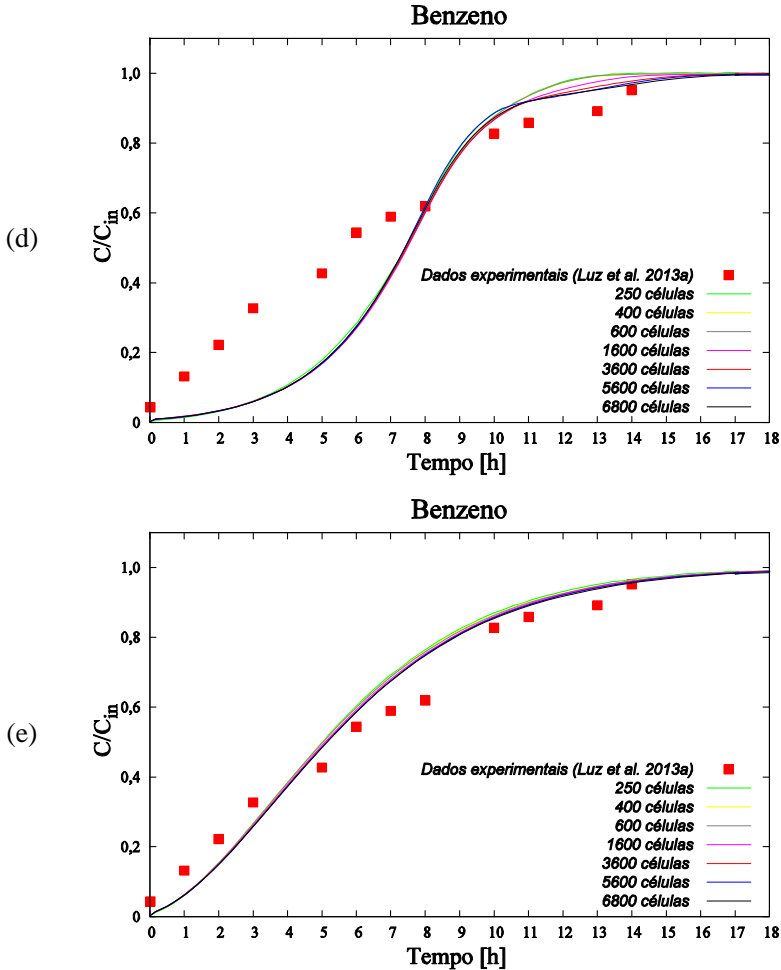
A seguir são apresentadas as curvas de ruptura monocomponente dos compostos BTX para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h_{Wakao} , obtido pelas correlações de Wakao e Funazkri (1978) e o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h_{Wilson} , obtido pelas correlações de Wilson e Geankoplis (1966), para as isotermas linear e não linear de Langmuir.

Nas Figuras 4.45-(a) é apresentada a malha bidimensional, convergida com 6.800 células, da coluna de leito fixo usada como domínio de cálculo para as equações das fases β e σ na escala de Darcy. Na Figura 4.45 (b)-(e) são apresentadas as análises de convergência de malha da coluna de leito fixo para isotermas de Langmuir e linear com h_{Wakao} , obtido pela correlação de Wakao e Funazkri (1978) e com h_{Wilson} , obtido pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966), tendo como composto o benzeno.

Figura 4.45 - Malha da coluna de leito fixo e curvas de ruptura experimental e simulada do Benzeno para diferentes malhas para h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) coluna e malha convergida (6800 células) usada na simulação numérica; (b) malhas 250, 400, 600, 1600, 3600, 5600 e 6800 células com isoterma de Langmuir usando h_{Wakao} ; (c) malhas 250, 400, 600, 1600, 3600, 5600 e 6800 células com isoterma linear usando h_{Wakao} ; (d) malhas 250, 400, 600, 1600, 3600, 5600 e 6800 células com isoterma de Langmuir usando h_{Wilson} ; (e) malhas 250, 400, 600, 1600, 3600, 5600 e 6800 células com isoterma linear usando h_{Wilson} .

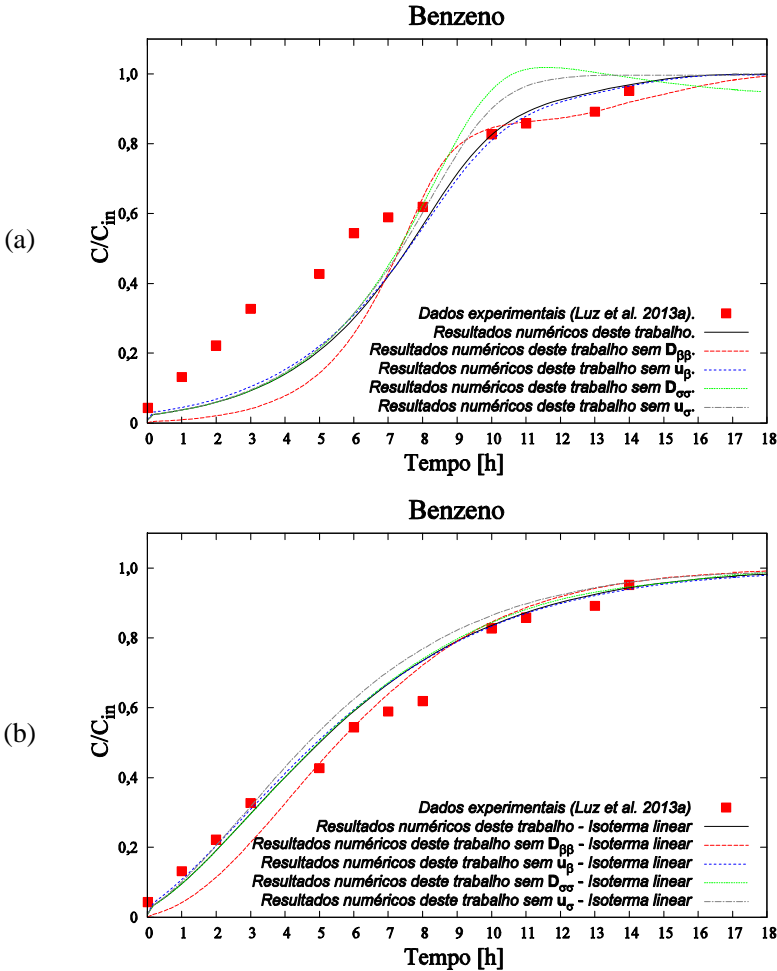


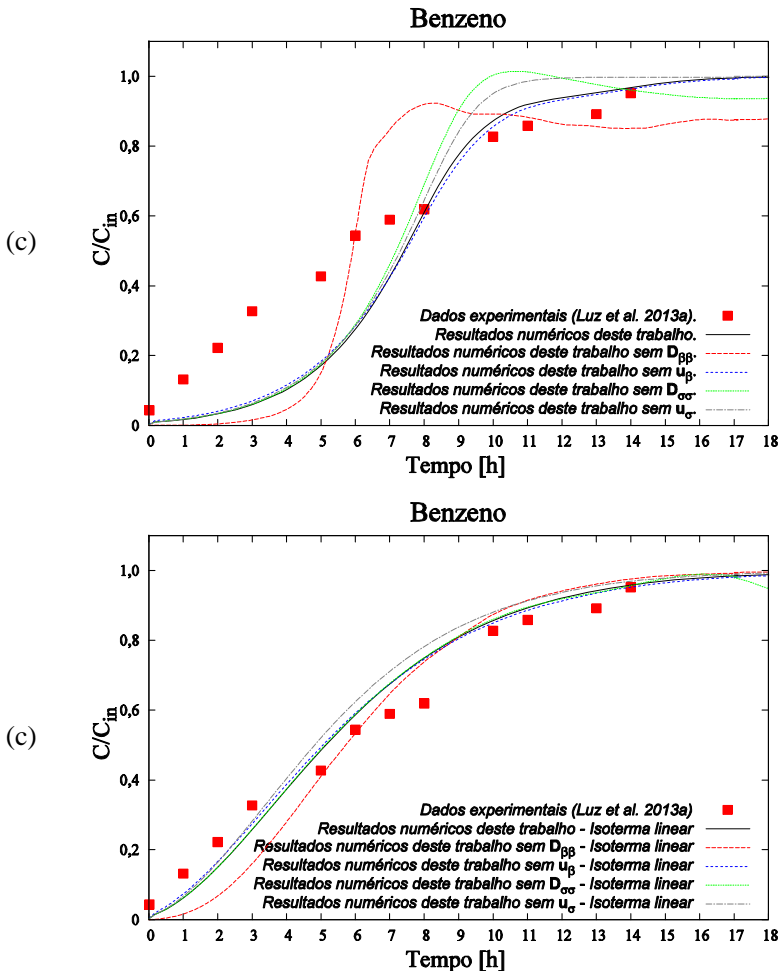




Na Figura 46 (a)-(d) são apresentadas as curvas de ruptura experimental e simulada do benzeno verificando a influência de cada tensor de transporte no modelo de duas equações deste trabalho. Para isso foi omitido um a um dos tensores de transporte do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} , tanto para isoterma de Langmuir quanto para isoterma linear. Nesta análise pode-se verificar que todos os tensores de transporte têm importância no modelo, com uma influência menor do tensor de transporte convectivo, $u_{B\beta}$, provocado pela adsorção e o tensor de transporte, u_{BC} , no caso da isoterma linear.

Figura 4.46 - Curvas de ruptura experimental e simulada do benzeno omitindo um a um dos tensores de transporte do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) isoterma de Langmuir usando h_{Wakao} ; (b) isoterma linear usando h_{Wakao} ; (c) isoterma de Langmuir usando h_{Wilson} ; (d) isoterma linear usando h_{Wilson} ;

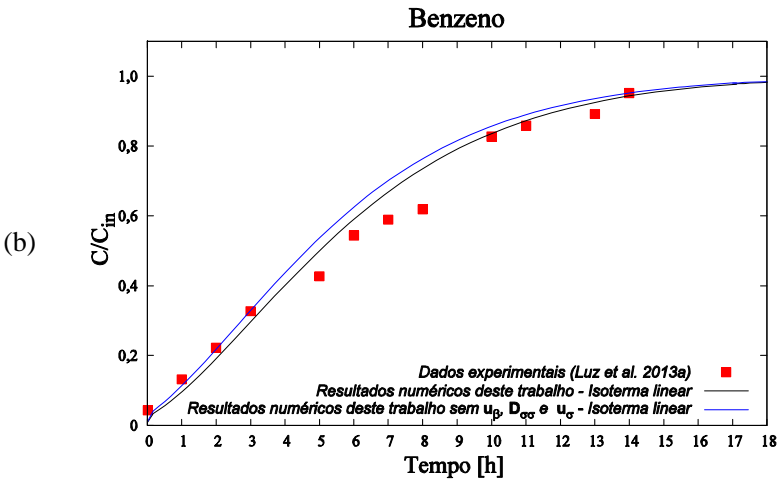
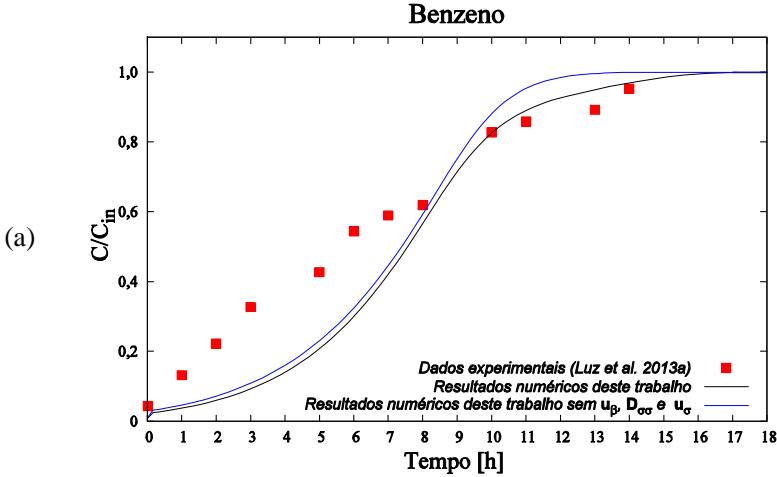


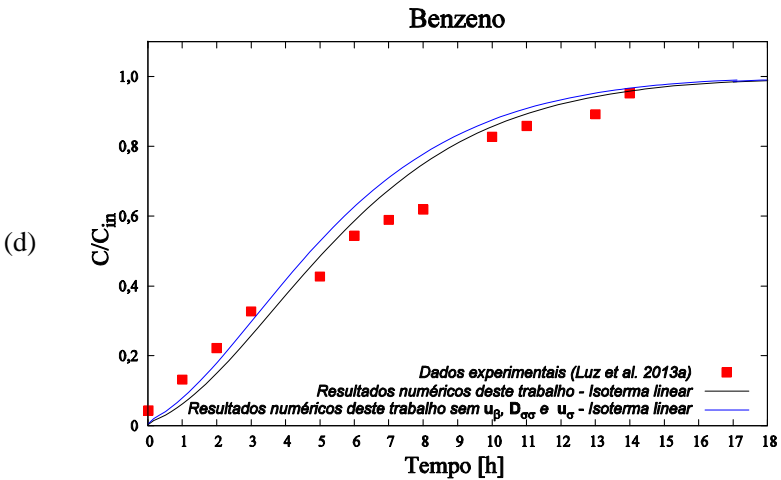
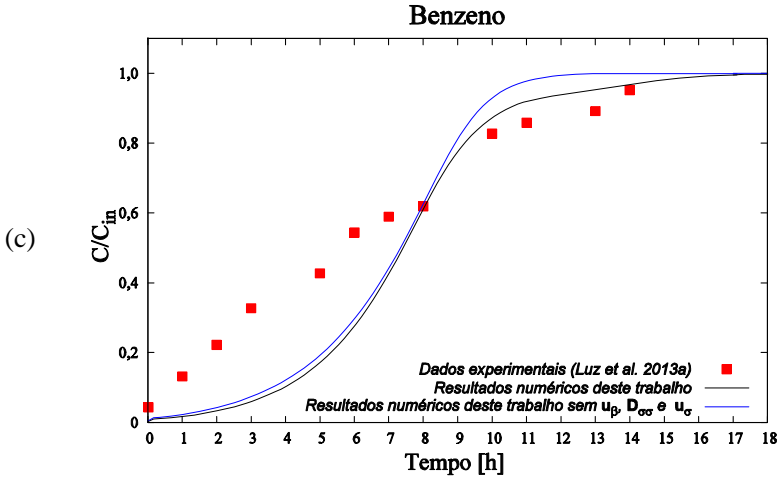


Na Figura 4.47 (a)-(d) são apresentadas as curvas de ruptura experimental e simulada do benzeno verificando a influência dos tensores de transporte no modelo de duas equações deste trabalho, possibilitando comparar o modelo deste trabalho com o modelo omitindo os tensores $D_{B\sigma\sigma}^*$, $u_{B\beta}$ e $u_{B\sigma}$ do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} , tanto para isoterma de Langmuir quanto para isoterma de linear.

Figura 4.47 - Curvas de ruptura experimental e simulada do benzeno omitindo os tensores $D_{B\sigma\sigma}^*$, $u_{B\beta}$ e $u_{B\sigma}$ do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} :

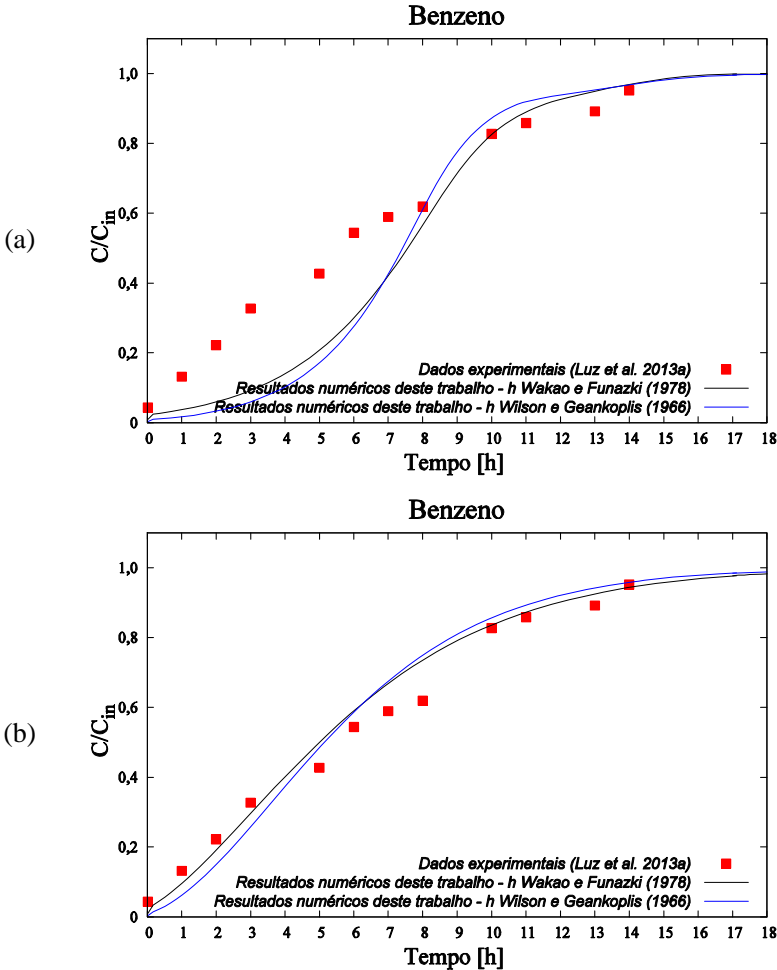
- (a) isoterma de Langmuir usando h_{Wakao} ; (b) isoterma linear usando h_{Wakao} ; (c) isoterma de Langmuir usando h_{Wilson} ; (d) isoterma linear usando h_{Wilson} ;





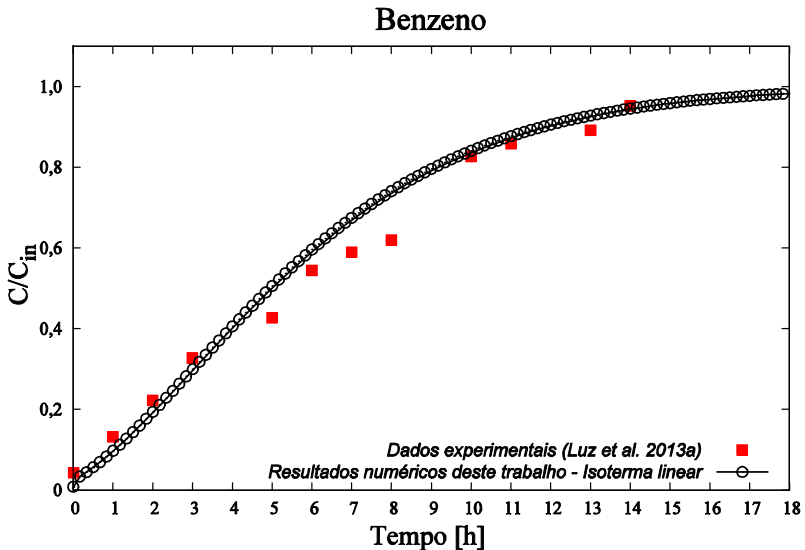
Nas Figuras 4.48 (a)-(b) são mostradas as comparações do modelo deste trabalho usando o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h_{Wakao} , obtido pela correlação de Wakao e Funazkri (1978) e o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h_{Wilson} , obtido pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966), para as isotermas não linear de Langmuir e linear, respectivamente.

Figura 4.48 - Curvas de ruptura experimental e simulada do composto benzeno, fazendo a comparação de modelos usou-se h_{Wakao} e h_{Wilson} . (a) Isoterma de Langmuir; (b) Isoterma linear.



Portanto, conforme pode se verificar, o modelo de duas equações obtido neste trabalho com isoterma linear e usando o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h_{Wakao} , obtido pelas correlações de Wakao e Funazki (1978), teve boa concordância com os dados experimentais de Luz *et al.* (2013a) para o composto Benzeno (Figura 4.49).

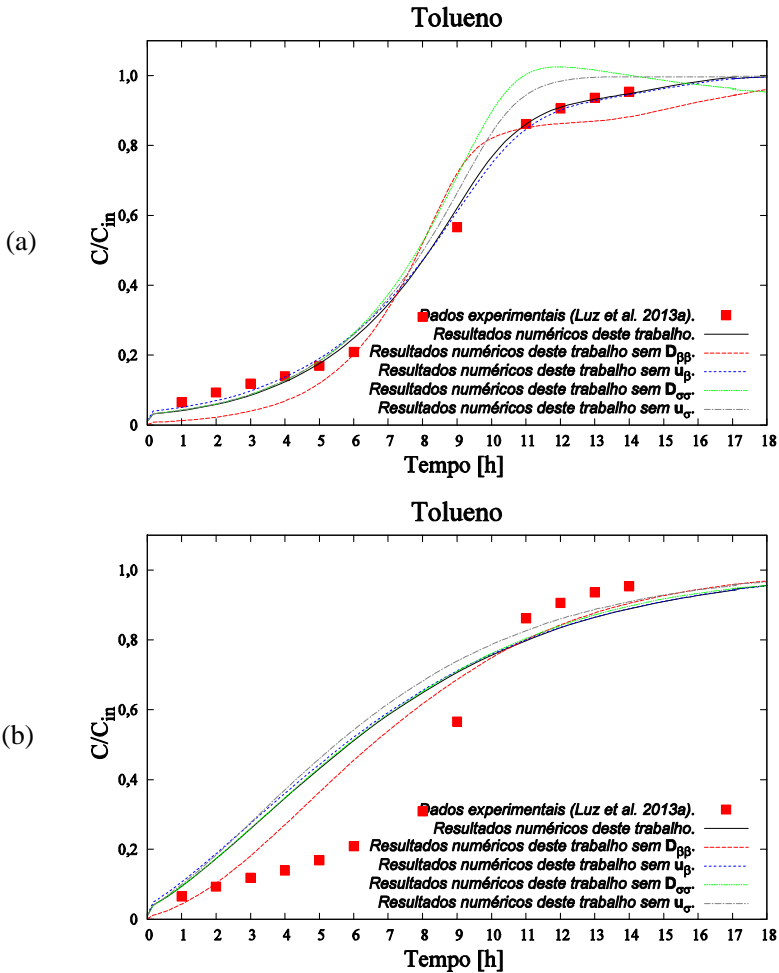
Figura 4.49 - Curvas de ruptura experimental e simulada do benzeno usando isoterma linear.

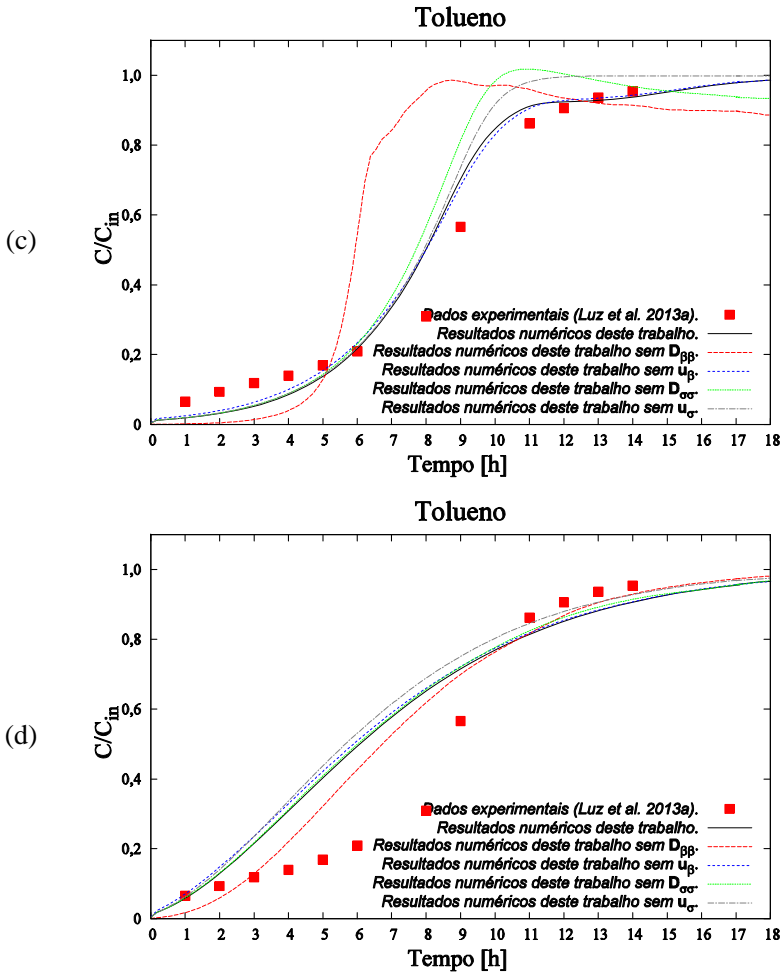


Agora são apresentadas as curvas de ruptura monocomponente do tolueno para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h_{Wakao} , obtido pelas correlações de Wakao e Funazkri (1978) e o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h_{Wilson} , obtido pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966), com as isotermas não linear de Langmuir e linear.

Na Figura 4.50 (a)-(d) são apresentadas as curvas de ruptura experimental e simulada do tolueno verificando a influência de cada tensor de transporte no modelo de duas equações deste trabalho. Para isso foi omitido um a um os tensores de transporte do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} , tanto para isoterma de Langmuir quanto para isoterma linear. Assim como no caso do benzeno pode-se verificar que todos os tensores de transporte têm importância no modelo, com uma influência menor do tensor de transporte convectivo, $u_{T\beta}$, provocado pela adsorção e o tensor de transporte, $u_{T\sigma}$, no caso da isoterma linear.

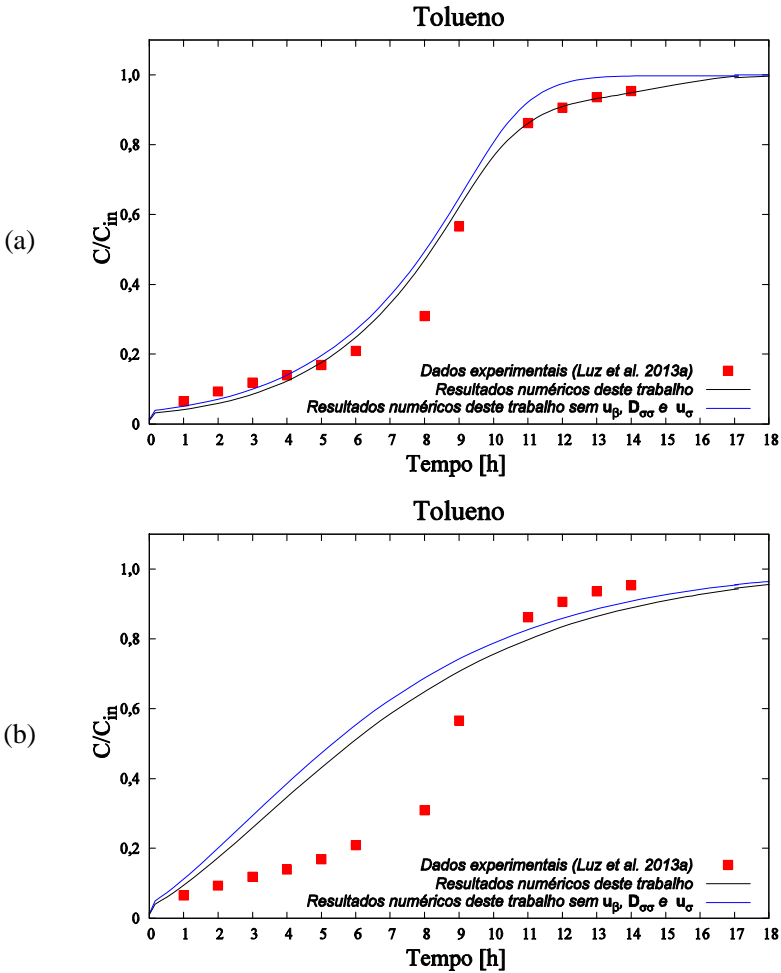
Figura 4.50 - Curvas de ruptura experimental e simulada do tolueno omitindo um a um os tensores de transporte do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) isoterma de Langmuir usando h_{Wakao} ; (b) isoterma linear usando h_{Wakao} ; (c) isoterma de Langmuir usando h_{Wilson} ; (d) isoterma linear usando h_{Wilson} ;

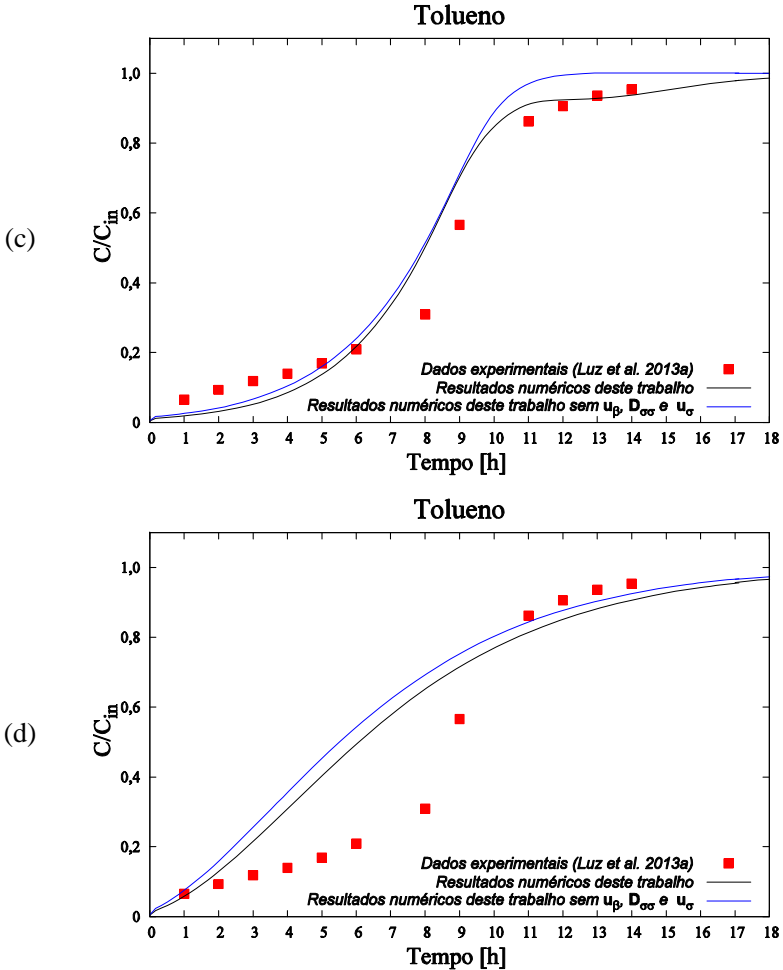




Na Figura 4.51 (a)-(d) são apresentadas as curvas de ruptura experimental e simulada do toluene verificando a influência dos tensores de transporte no modelo de duas equações deste trabalho, possibilitando comparar o modelo deste trabalho com modelo omitindo os tensores $D_{T\sigma\sigma}^*$, $u_{T\beta}$ e $u_{T\sigma}$ do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} , tanto para isoterma de Langmuir quanto para isoterma de linear.

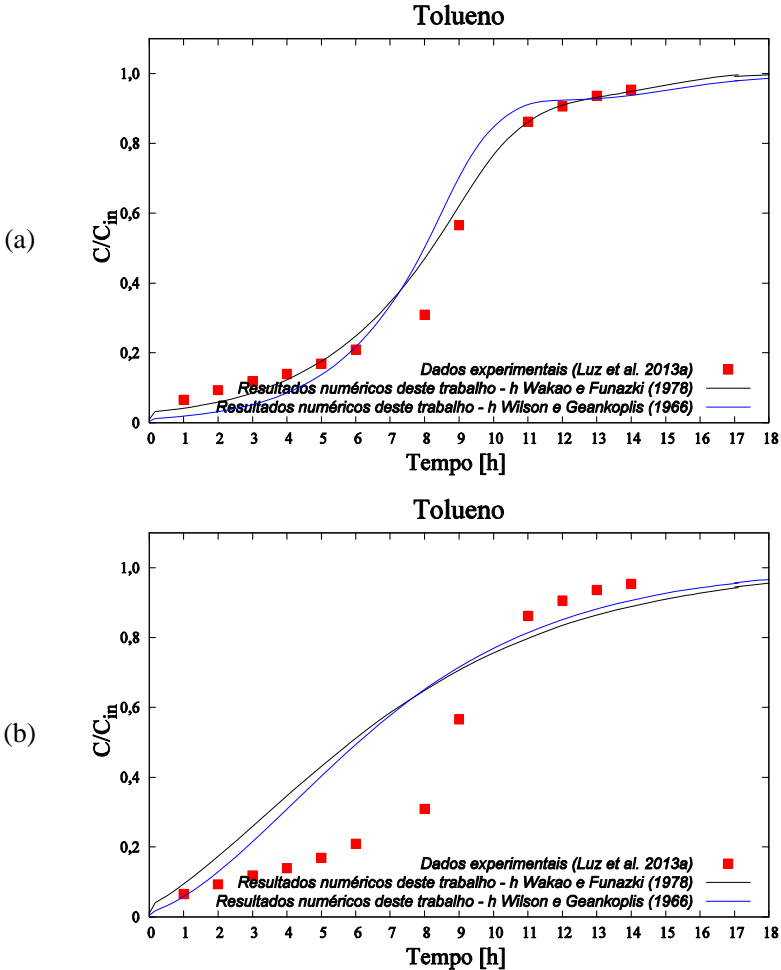
Figura 4.51 - Curvas de ruptura experimental e simulada do tolueno omitindo os tensores $D_{T\sigma\sigma}^*$, $u_{T\beta}$ e $u_{T\sigma}$ do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) isoterma de Langmuir usando h_{Wakao} ; (b) isoterma linear usando h_{Wakao} ; (c) isoterma de Langmuir usando h_{Wilson} ; (d) isoterma linear usando h_{Wilson} .





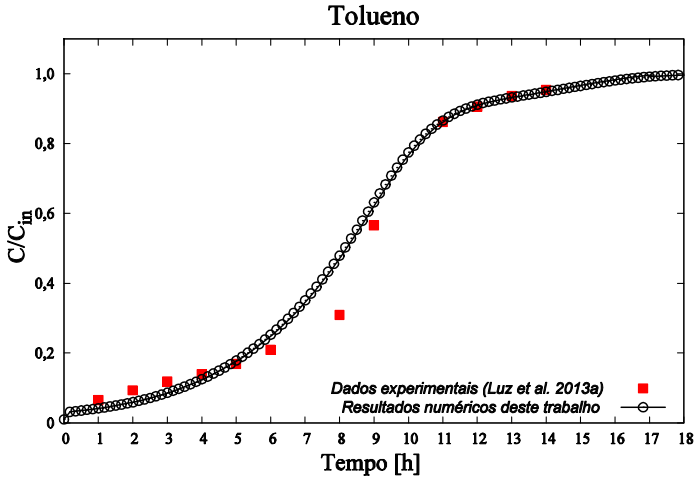
Na Figura 4.52 (a)-(b) são mostradas as comparações do modelo usando o h_{Wakao} , obtido pela correlação de Wakao e Funazkri (1978), e o h_{Wilson} , obtido pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966), para as isotermas não linear de Langmuir e linear, respectivamente.

Figura 4.52- Curvas de ruptura experimental e simulada do tolueno, fazendo a comparação de modelos que fez uso de h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) isoterma de Langmuir; (b) isoterma linear.



Portanto, conforme pode-se verificar que o modelo de duas equações obtido neste trabalho com isoterma não linear de Langmuir e usando o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h_{Wakao} , obtido pela correlação de Wakao e Funazkri (1978), teve boa concordância com os dados experimentais de Luz *et al.* (2013a) para o tolueno (Figura 4.53).

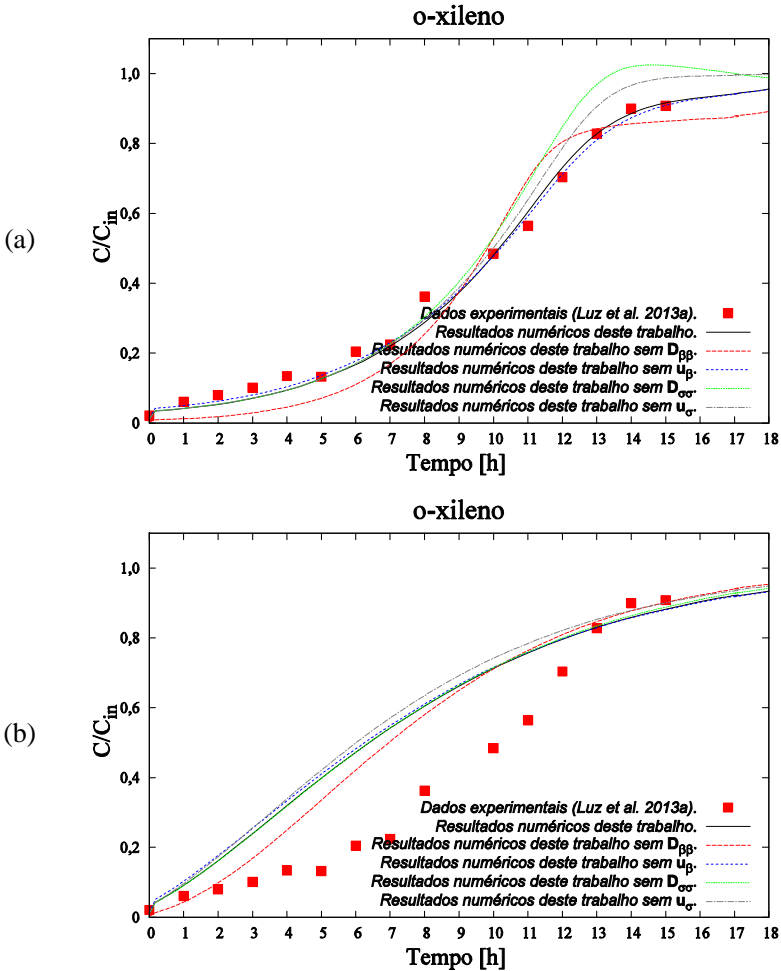
Figura 4.53 - Curvas de ruptura experimental e simulada do tolueno usando isoterma não linear de Langmuir.



Da mesma forma são apresentadas as curvas de ruptura monocomponente do composto *o*-xileno para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h_{Wakao} , obtido pelas correlações de Wakao e Funazkri (1978) e o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h_{Wilson} , obtido pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966), com as isotermas não linear de Langmuir e linear.

Nas Figuras 4.54 (a)-(d) são apresentadas as curvas de ruptura experimental e simulada do *o*-xileno verificando a influência de cada tensor de transporte no modelo de duas equações deste trabalho. Para isso, da mesma forma como feito para o benzeno e o tolueno foi omitido um a um os tensores de transporte do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} , tanto para isoterma de Langmuir quanto para isoterma linear. Nesta análise pode-se verificar que todos os tensores de transporte têm importância no modelo, com uma influência menor do tensor de transporte convectivo, $u_{x\beta}$, provocado pela adsorção, e o tensor de transporte, $u_{x\sigma}$, no caso da isoterma linear.

Figura 4.54 - Curvas de ruptura experimental e simulada do *o*-xileno omitindo um a um dos tensores de transporte do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} : (a) isoterma de Langmuir usando h_{Wakao} ; (b) isoterma linear usando h_{Wakao} ; (c) isoterma de Langmuir usando h_{Wilson} ; (d) isoterma linear usando h_{Wilson} .



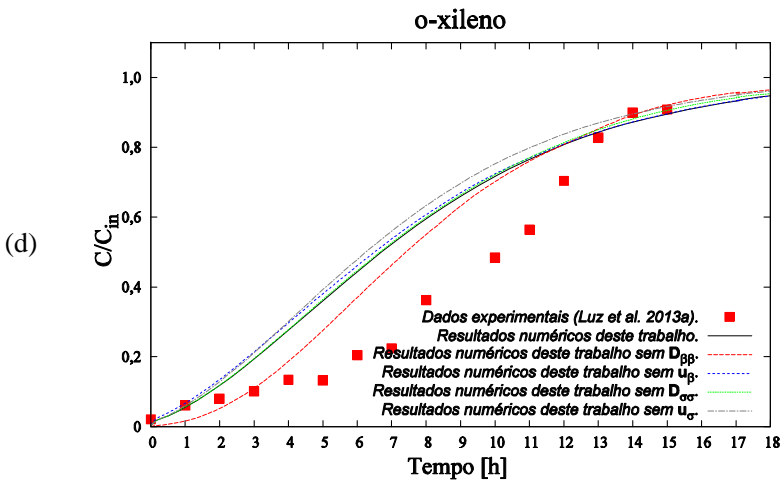
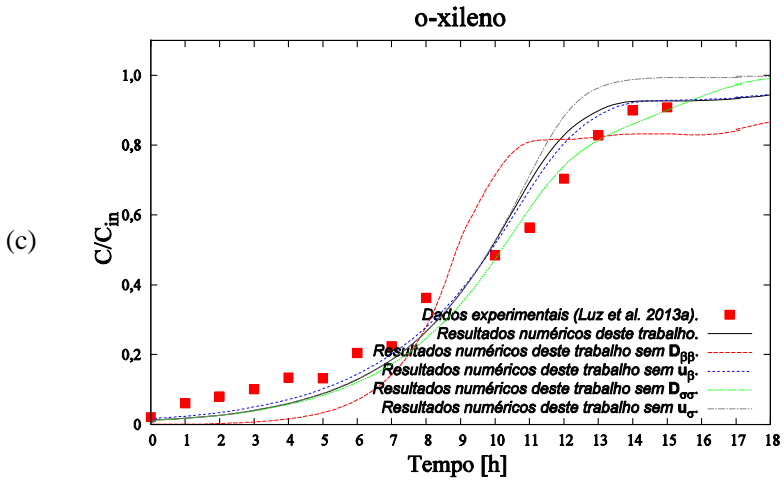
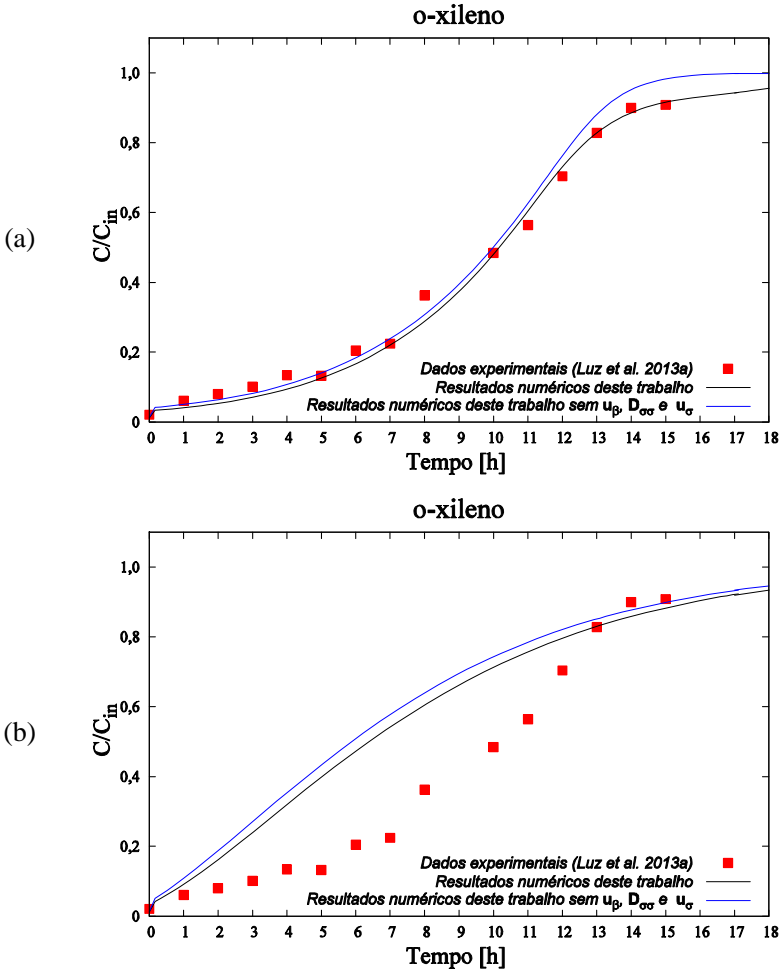
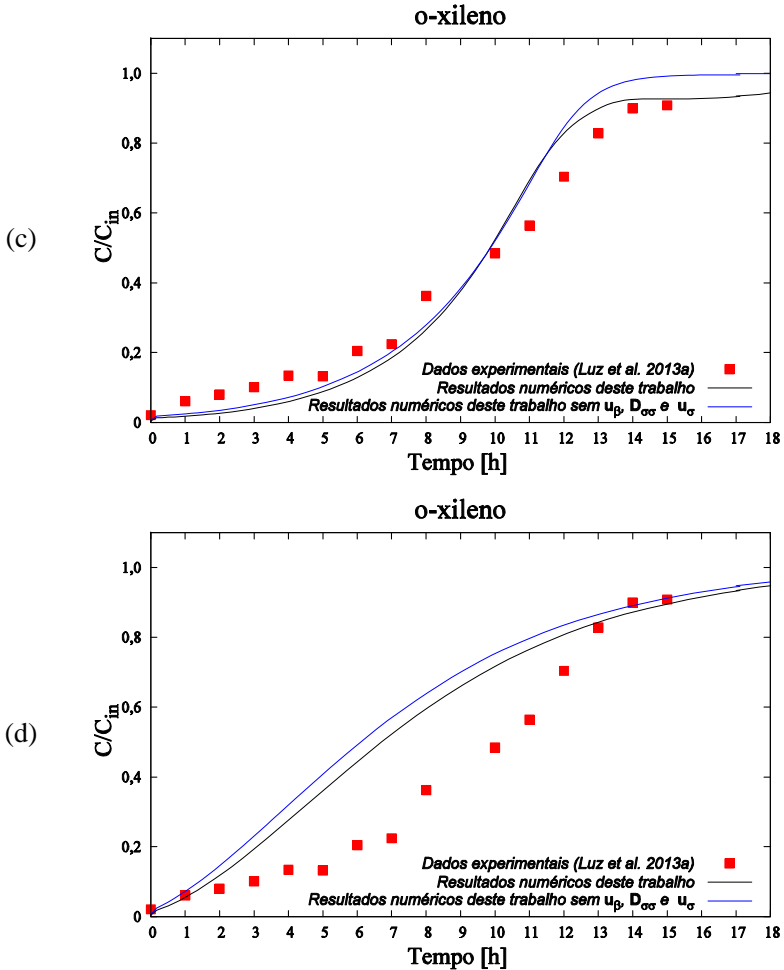


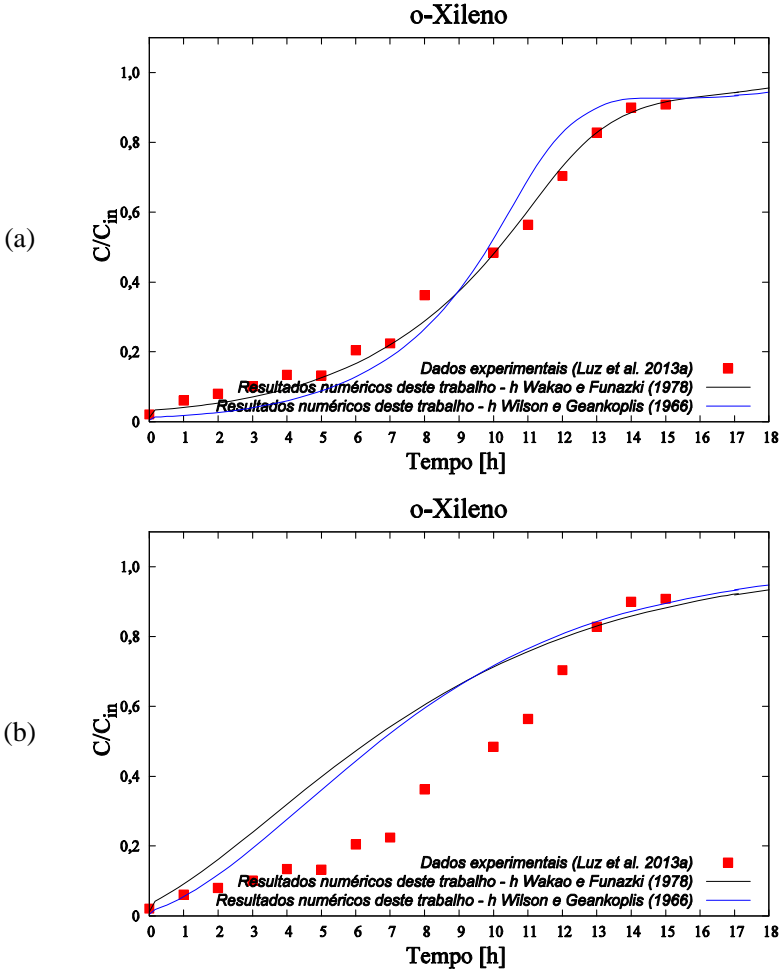
Figura 4.55 - Curvas de ruptura experimental e simulada do o-xileno omitindo os tensores $D_{X\sigma\sigma}^*$, $u_{X\beta}$ e $u_{X\sigma}$ do modelo para h_{Wakao} e h_{Wilson} . (a) isoterma não linear de Langmuir usando h_{Wakao} ; (b) isoterma linear usando h_{Wakao} ; (c) isoterma não linear de Langmuir usando h_{Wilson} ; (d) isoterma linear usando h_{Wilson} ;





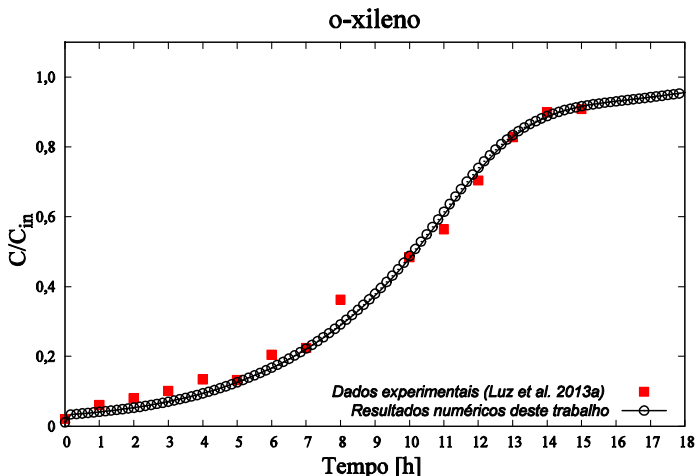
Nas Figuras 4.56 (a)-(b) são mostradas as comparações do modelo usando o h_{Wakao} , obtido pela correlação de Wakao e Funazkri (1978), e o h_{Wilson} , obtido pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966), para as isotermas não linear de Langmuir e linear, respectivamente.

Figura 4.56 - Curvas de ruptura experimental e simulada do composto *o*-xileno, fazendo a comparação de modelos usando h_{Wakao} e h_{Wilson} . (a) Isoterma de Langmuir; (b) Isoterma linear.



Portanto, conforme pode-se verificar, o modelo de duas equações obtido neste trabalho com isoterma não linear de Langmuir e usando o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h_{Wakao} , obtido pela correlação de Wakao e Funazkri (1978), teve boa concordância com os dados experimentais de Luz *et al.* (2013a) para o composto *o*-xileno (Figura 4.57).

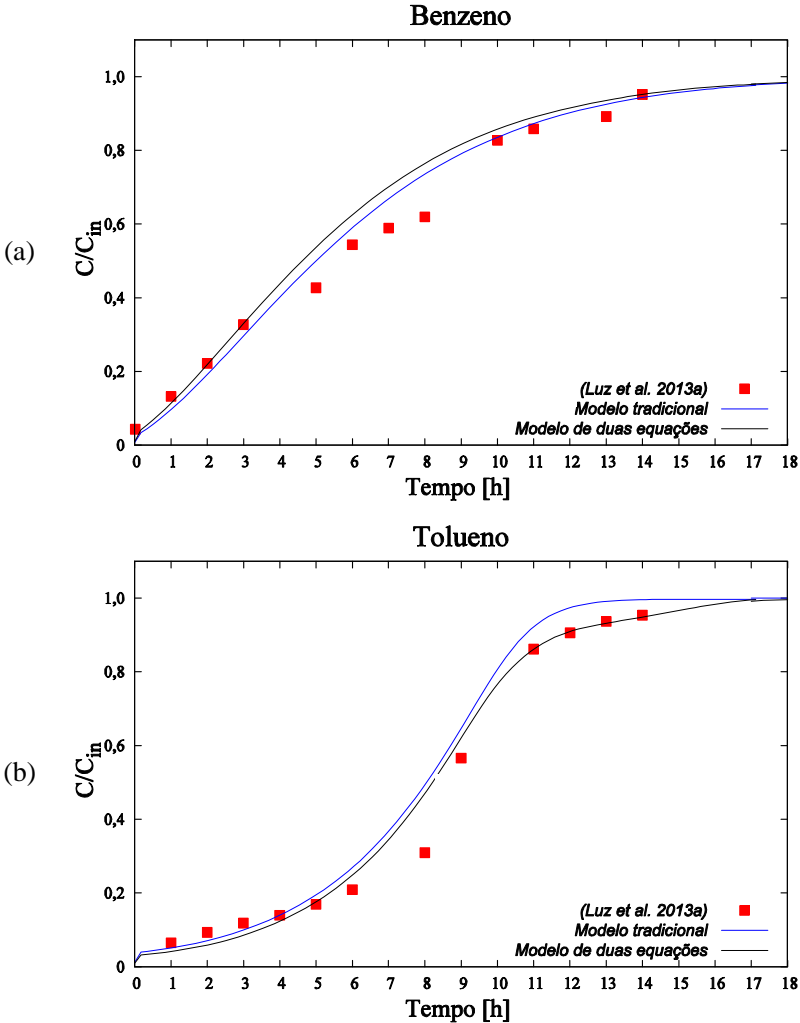
Figura 4.57 - Curvas de ruptura experimental e simulada do composto *o*-xileno usando isoterma não linear de Langmuir.

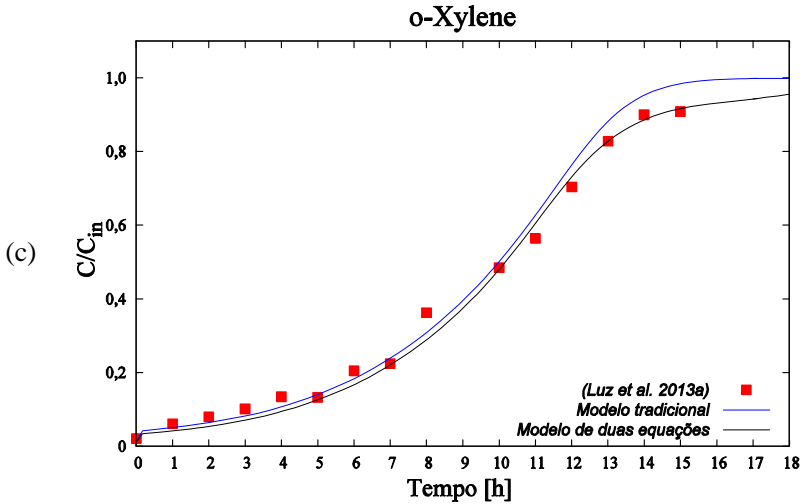


Portanto, o modelo matemático de duas equações com isoterma linear e não linear de Langmuir, obtido pelo Método da Média no Volume, usando o h_{Wakao} (obtido pelas correlações de Wakao e Funazkri (1978)) e o h_{Wilson} (obtido pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966)), foi validado com os dados experimentais de Luz *et al.* (2013a) para as componentes BTX, sendo que o melhor ajuste para o benzeno foi com a isoterma linear e h_{Wakao} e para tolueno e *o*-xileno foi com a isoterma de Langmuir e h_{Wakao} .

Adotando h_{Wakao} é apresentado nas Figuras 4.58 (a)-(c) uma comparação entre o modelo que tradicionalmente é adotado na literatura, isto é, usando somente os coeficientes de dispersão total, $D_{i\beta\beta}^*$, e o coeficiente de difusividade efetiva, $D_{i\sigma\sigma}^*$, e o modelo de duas equações deste trabalho, considerando $D_{i\beta\beta}^*$, $D_{i\sigma\sigma}^*$, $u_{i\beta}$ e $u_{i\sigma}$.

Figura 4.58 - Curvas de ruptura experimental e simulada dos compostos BTX: comparação do modelo tradicional, considerando $D_{i\beta\beta}^*$ e $D_{i\sigma\sigma}^*$, com o modelo de duas equações, considerando $D_{i\beta\beta}^*$, $D_{i\sigma\sigma}^*$, $u_{i\beta}$ e $u_{i\sigma}$ usando h_{Wakao} . (a) Benzeno; (b) Tolueno; (c) *o*-Xileno.





Nota-se que uma melhor concordância entre os dados experimentais e simulados acontece quando considera-se o modelo de duas equações completo. É importante salientar que o modelo tradicional encontrado na literatura não calcula teoricamente os coeficientes de dispersão total, $D_{i\beta}^*$, e o coeficiente de difusividade efetiva, $D_{i\sigma}^*$. Portanto, tanto o modelo de duas equações com ou sem os tensores de transporte $u_{i\beta}$ e $u_{i\sigma}$ predizem com muito boa concordância os dados experimentais de Luz *et al.* (2013a).

Portanto, está corroborado o modelo matemático de duas equações com os respectivos tensores de transportes encontrados analiticamente, e também está corroborada a metodologia numérica usada para calcular os problemas de fechamento e as equações das fases β e σ na escala de Darcy.

Pode-se afirmar que com os resultados obtidos até aqui tem se realizado o objetivo principal deste trabalho, considerando que estão validadas as metodologias matemática (modelo de duas equações) e numérica (resolução numérica dos problemas de fechamento e as equações das fases β e σ na escala de Darcy).

4.2.2.6 Aplicação do modelo de duas equações na separação multicomponente de BTX em coluna de leito fixo

As curvas de ruptura multicomponentes dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno (BTX) de Luz *et al.* (2013a) foram realizadas em coluna empacotada de leito fixo com o adsorvente carvão ativado de casca de coco. Na Tabela 4.3 são apresentadas as condições e os parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos compostos BTX, utilizando os parâmetros cinéticos e de equilíbrio determinados experimentalmente por Luz *et al.* (2013a).

Tabela 4.3 - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos compostos BTX.

Parâmetros	Benzeno	Tolueno	<i>o</i> -Xileno
C_{in} (kg/m ³)	0,05	0,050	0,050
ε_{γ}	0,702	0,702	0,702
ε_{β}	0,410	0,410	0,410
$D_{i\sigma}$ (m ² /s)	$5,9875 \times 10^{-10}$	$5,2543 \times 10^{-10}$	$5,1321 \times 10^{-10}$
$\mathcal{D}_{i\gamma} = \mathcal{D}_{i\beta}$ (m ² /s)	$9,8 \times 10^{-10}$	$8,6 \times 10^{-10}$	$8,4 \times 10^{-10}$
ρ_s (kg/m ³)	1800	1800	1800
d_p (m)	$8,5 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-4}$
d_c (m)	0,012	0,012	0,012
h_{Wakao} (m/s)	$3,9229 \times 10^{-5}$	$3,5866 \times 10^{-5}$	$3,5292 \times 10^{-5}$
h_{Wilson} (m/s)	$5,2964 \times 10^{-5}$	$4,8547 \times 10^{-5}$	$4,7791 \times 10^{-5}$
Q (m ³ /s)	$6,6667 \times 10^{-7}$	$6,6667 \times 10^{-7}$	$6,6667 \times 10^{-7}$
T (°C)	23	23	23
L_c (m)	0,070	0,070	0,070

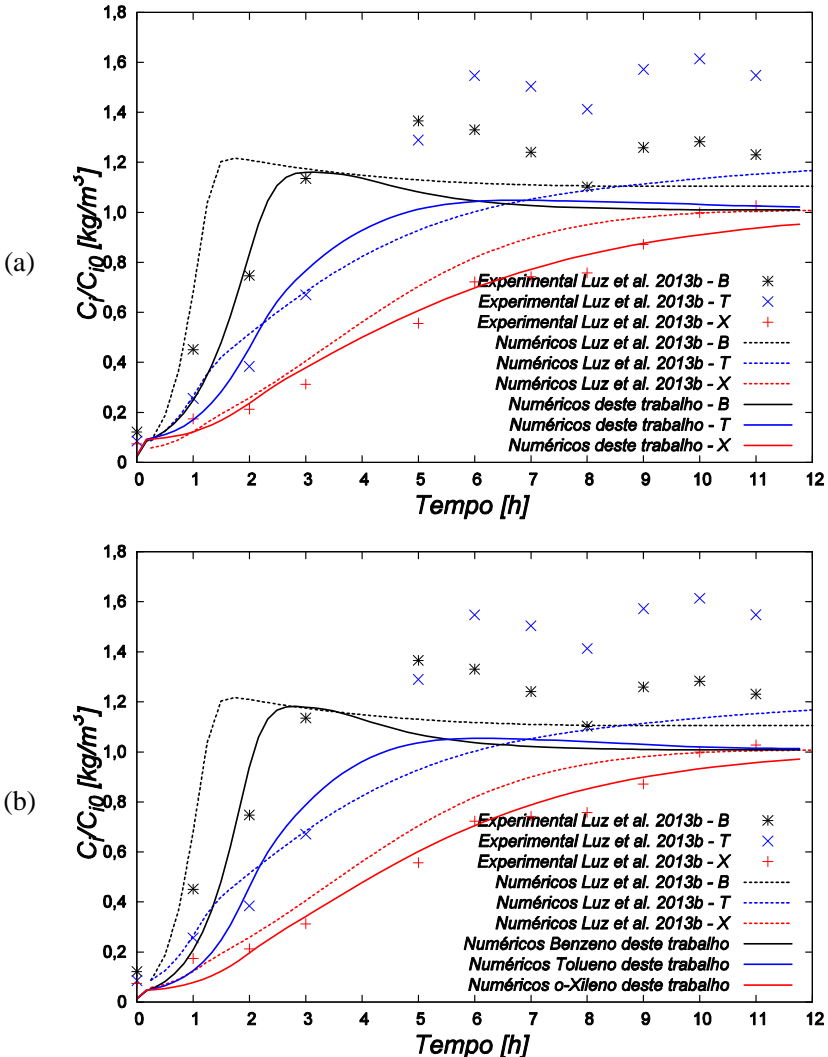
Na Tabela 4.3 $\mathcal{D}_{i\gamma}$ e $\mathcal{D}_{i\beta}$ (m²/s) representam a difusividade molecular dos compostos BTX (Chatzopoulos e Varma, 1995) nas fases γ e β . Diferentemente de Luz *et al.* (2013a) que encontraram $D_{i\sigma}$ fazendo ajuste das curvas de ruptura experimentais, este trabalho

calcula a difusividade efetiva pelo cálculo de $D_{eff\ i} \Big|_{\gamma c}$, Equação (4.1), mediante resolução do problema de fechamento I da microescala, Equações (4.2) a (4.4). Da mesma forma que foi realizado para o monocomponente, o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h (m/s), foi obtido pelas correlações de Wakao e Funazkri (1978) e Wilson e Geankoplis (1966), (4.51) e (4.52). Estas correlações atendem os números de Schmidt e Reynolds usados para obter os dados experimentais de Luz *et al.* (2013a). Portanto, para cada correlação o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, h (m/s), foi obtido pela Equação (4.49).

Da mesma forma que foi feito por Luz *et al.* (2013a), os parâmetros das isotermas de adsorção multicomponente de Langmuir, Equação (3.204), são os mesmos usados na isoterma de Langmuir monocomponente Tabela 4.2.

As Figuras 4.59 (a)–(b) apresentam os resultados experimentais e simulados de adsorção dos compostos BTX utilizando uma concentração $C_{in} = 50$ mg/L de cada contaminante na mistura tricomponte para adsorção e demais parâmetros da Tabela 4.6.

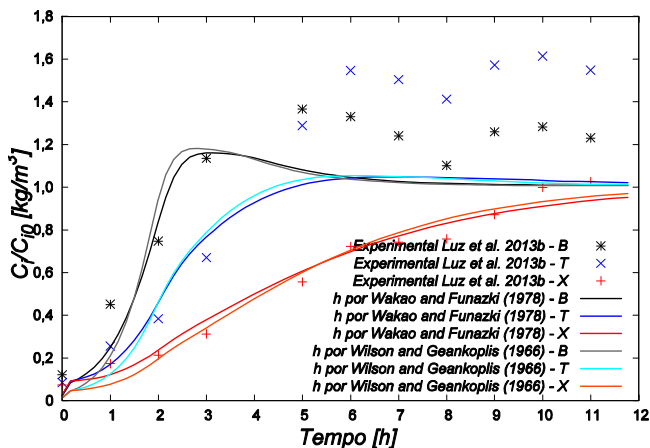
Figura 4.59 - Curvas de ruptura simulada deste trabalho e simulada/experimental de Luz *et al.* (2013b) dos compostos BTX com isoterma multicomponente de Langmuir: (a) coeficiente de transferência de massa, h_{Wakao} , pela correlação Wakao e Funazkri (1978); (b) coeficiente de transferência de massa, h_{Wilson} , pela correlação Wilson e Geankoplis (1966).



Nota-se, tanto para h_{Wakao} quanto para h_{Wilson} , nas Figuras 4.59 (a)–(b) que o *o*-xileno é o contaminante mais adsorvido na superfície do adsorvente. Verifica-se que após 11 h de adsorção a coluna se encontra saturada com *o*-xileno, sendo que para o benzeno a coluna satura em 2,5 h e para o tolueno em 4 h. Os pontos experimentais muito acima dos resultados das simulações podem ter aparecido devido o leito utilizado ser considerado curto (7,0 cm) e a vazão utilizada para este caso ser muito alta (40 mL/min), podendo estar desorvendo mais rapidamente os compostos que estão fracamente adsorvidos no final da coluna, aumentando com isso, ainda mais, a concentração na fase fluida. Portanto, como pode-se verificar nas Figuras 4.59 (a)–(b), tanto para h_{Wakao} quanto para h_{Wilson} , os resultados numéricos deste trabalho têm boa concordância com os dados experimentais de Luz *et al.* (2013a) e uma melhor concordância comparado com o resultado numéricos de Luz *et al.* (2013a). Outra explicação pelo modelo de duas equações deste trabalho, assim com o modelo de Luz *et al.* (2013a), não terem uma exata descrição do fenômeno físico do experimento é pelo fato da isoterma competitiva de Langmuir não capturar toda física do problema de adsorção.

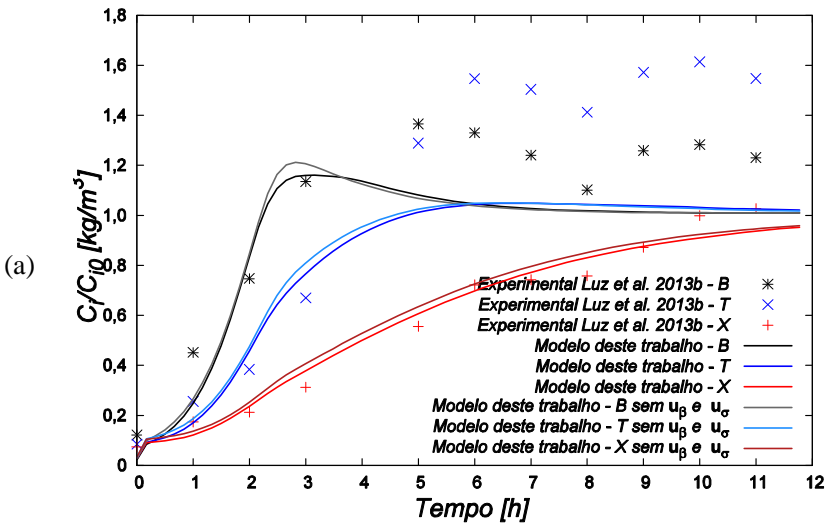
Na Figura 4.60 é mostrada uma comparação entre as curvas de ruptura simuladas usando h_{Wakao} e h_{Wilson} , no qual se pode verificar um leve melhor ajuste pela correlação de Wakao e Funazkri (1978).

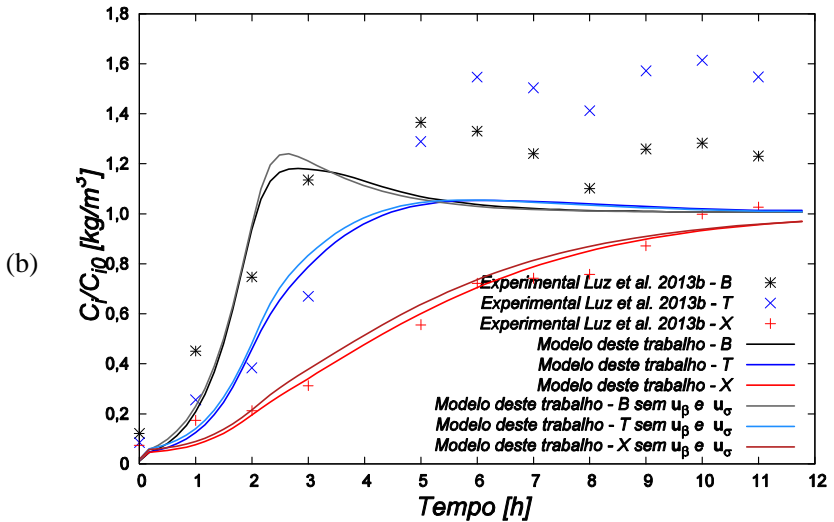
Figura 4.60 - Curvas de ruptura experimental e simulada dos compostos BTX com isoterma multicomponente com h_{Wakao} e h_{Wilson} .



Nas Figuras 4.61 (a)-(b) nota-se a influência dos tensores u_β , u_σ no modelo de duas equações na separação dos compostos BTX com isoterma multicomponente apresentado neste trabalho, seja para h_{Wakao} quanto para h_{Wilson} .

Figura 4.61 - Curvas de ruptura experimental de Luz *et al.* (2013b) e simulada deste trabalho usando modelo de duas equações com e sem u_β , u_σ . (a) o coeficiente de transferência de massa, h_{Wakao} , pela correlação Wakao e Funazkri (1978); (b) o coeficiente de transferência de massa, h_{Wilson} , pela correlação Wilson e Geankoplis (1966).





4.2.2.7 Aplicação do modelo na separação multicomponente de *p*-Xileno e *m*-Xileno em coluna de leito fixo

As curvas de ruptura multicomponente dos compostos *p*-xileno e *m*-xileno de Santacesaria *et al.* (1982b) foram realizadas em coluna empacotada de leito fixo em fase líquida com o adsorvente zeólita Y. Na Tabela 4.4 são apresentas as condições e os parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração da mistura dos compostos *p*-xileno e *m*-xileno.

Tabela 4.4 - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos *p*-xileno e *m*-xileno (Santacesaria *et al.* (1982b)).

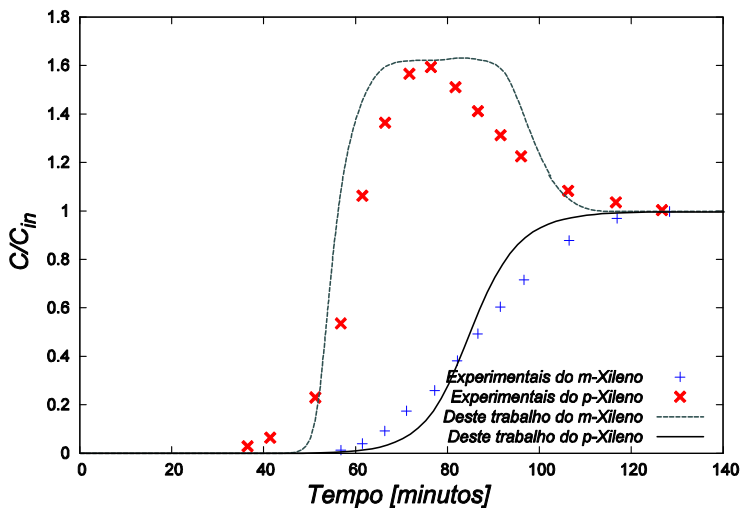
Parâmetros	<i>m</i> -xileno (i=2)	<i>p</i> -xileno (i=3)
ϵ_γ	0,20	0,20
ϵ_β	0,42	0,42
ρ_s (kg/m ³)	1400	1400
μ (m ² /s)	$5,4242 \times 10^{-7}$	5.4242×10^{-7}
ρ_r (kg/m ³)	719	719

$\mathcal{D}_{i\gamma} = \mathcal{D}_{i\beta}$ (m ² /s)	$3,16 \times 10^{-9}$	$3,16 \times 10^{-9}$
C_{Total} (kmol/m ³)	6,4	6,4
C_{in} (kmol/m ³)	0,41	0,41
d_p (m)	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
D_c (m)	0.0204	0.0204
L (m)	0,39	0,39
h (m/s)	$8,5188 \times 10^{-6}$	$8,5188 \times 10^{-6}$
$V_{superficial}$ (m/s)	$1,989 \times 10^{-4}$	$1,989 \times 10^{-4}$
$V_{intersticial}$ (m/s)	$8,3538 \times 10^{-5}$	$8,3538 \times 10^{-5}$
$D_{i\sigma}$ (m ² /s)	$4,5143 \times 10^{-10}$	$4,5143 \times 10^{-10}$
$a_v _{\beta\sigma} = 6/dp$ m ⁻¹	4615,38	4615,38
b_i (m ³ /kmol)	4,2	24
K_i (kmol/kg)	$1,75 \times 10^{-3}$	$1,75 \times 10^{-3}$

Na Tabela 4.4 $\mathcal{D}_{i\gamma}$ e $\mathcal{D}_{i\beta}$ (m²/s) representam a difusividade molecular dos compostos *p*-xileno e *m*-xileno (Santacesaria *et al.*, (1982b)) nas fases γ e β . Diferentemente de Santacesaria *et al.* (1982b) que encontraram $D_{i\sigma}$ fazendo ajuste das curvas de ruptura experimentais, este trabalho calcula a difusividade efetiva pelo cálculo de $D_{eff\ i}|_{\gamma\kappa}$, Equação (4.1), mediante resolução do problema de fechamento I da microescala, Equações (4.2) a (4.4).

O resultado é apresentado na Figura 4.62 e demonstra uma boa concordância entre dados experimentais e o calculado pelo modelo de duas equações deste trabalho.

Figura 4.62 - Curvas de ruptura dos dados experimentais de (Santacesaria *et al.*, 1982b) e simulada deste trabalho para mistura de *p*-xileno e *m*-xileno.



Uma explicação pelo modelo de duas equações deste trabalho não terem uma exata descrição do fenômeno físico do experimento é pelo fato da isoterma competitiva de Langmuir não capturar toda física do problema de adsorção.

Portanto, pode-se concluir que a corroboração do modelo de duas equações para separação da mistura dos compostos *p*-xileno e *m*-xileno, podendo o modelo de duas equações deste trabalho ser aplicado à separação de *p*-xileno de uma mistura de xilenos.

4.2.2.8 Aplicação do modelo na isomerização de *p*-Xileno em coluna de leito fixo

As curvas de ruptura do processo de isomerização de *p*-xileno de uma mistura de xilenos, realizado em coluna de leito fixo em fase líquida (que podem compor uma Unidade de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS)), empacotada com *pellets* de catalisador, foram obtidas neste trabalho. Na Figura 4.63 é mostrado o resultado numérico da resolução do modelo de duas equações com mecanismo de reação triangular estudado por Cappellazzo *et al.* (1991) e Minceva *et al.* (2008) para isomerização do *p*-xileno.

Na Tabela 4.5 são apresentadas as condições e os parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração da mistura dos compostos *m*-xileno, *o*-xileno e *p*-xileno. Os parâmetros mostrados na Tabela 4.5 são os mesmos de estudado por Cappellazzo *et al.* (1991) e Minceva *et al.* (2008) para isomerização do *p*-xileno.

Tabela 4.5 - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos *p*-Xileno e *m*-Xileno (Minceva *et al.* (2008)).

Parâmetros	<i>o</i> -xileno (i=1)	<i>m</i> -xileno (i=2)	<i>p</i> -xileno (i=3)
\mathcal{E}_γ	0,40	0,40	0,40
\mathcal{E}_β	0,40	0,40	0,40
ρ_s (kg/m ³)	930 0	930	930
$\mathcal{D}_{i\gamma} = \mathcal{D}_{i\beta}$ (m ² /s)	$2,074 \times 10^{-4}$ (200°C)	$2,046 \times 10^{-4}$ (200°C)	$2,046 \times 10^{-4}$ (200°C)
$a_v _{\gamma\kappa}$ (m ⁻¹) m ²	358050000	358050000	358050000
C_{in} (kg/m ³)	27,5 (wt%)	60,4 (wt%)	12,1 (wt%)
d_p (m)	2×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}
D_c diâmetro da colunar (m)	$3,1 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-2}$
L comprimento da coluna (m)	3,3	3,3	3,3
h (m/s)	$2,3468 \times 10^{-5}$	$2,1421 \times 10^{-5}$	$2,1071 \times 10^{-5}$
Q (m ³ /s)	$6,6667 \times 10^{-7}$	$6,6667 \times 10^{-7}$	$6,6667 \times 10^{-7}$
T (°C)	553	553	553
$V_{interstitial}$	$2,0448 \times 10^{-2}$	$2,0448 \times 10^{-2}$	$2,0448 \times 10^{-2}$
V_{super}	$8,1791 \times 10^{-3}$	$8,1791 \times 10^{-3}$	$8,1791 \times 10^{-3}$
$a_v _{\beta\sigma}$	3000	3000	3000

Na Tabela 4.5 $\mathcal{D}_{i\gamma}$ e $\mathcal{D}_{i\beta}$ (m²/s) representam a difusividade molecular dos compostos *m*-xileno, *o*-xileno e *p*-xileno (Cappellazzo *et*

al. (1991) e Minceva *et al.* (2008)) nas fases γ e β . Diferentemente de Cappellazzo *et al.* (1991) e Minceva *et al.* (2008) que encontraram $D_{i\sigma}$ fazendo ajuste das curvas de ruptura experimentais, este trabalho calcula a difusividade efetiva pelo cálculo de $D_{eff i} \Big|_{\gamma\kappa}$, Equação (4.1), mediante resolução do problema de fechamento I da microescala, Equações (4.2) a (4.4).

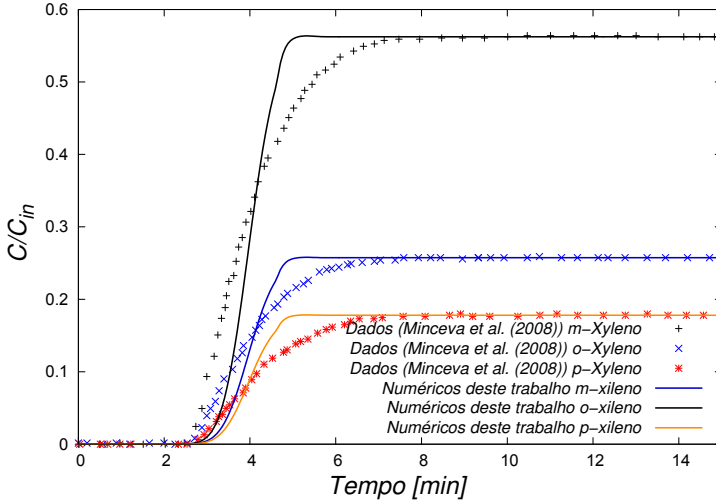
Na Tabela 4.6 são apresentadas as constantes de taxa de reação para a temperatura 553 K.

Tabela 4.6 - As constantes de taxa de reação para temperatura 553 K. (Minceva *et al.* (2008)).

k-1	$105,56 \times 10^{-8} \text{ (m}^3/\text{s kg)}$
k1	$196,39 \times 10^{-8} \text{ (m}^3/\text{s kg)}$
k-2	$63,61 \times 10^{-8} \text{ (m}^3/\text{s kg)}$
k2	$25,83 \times 10^{-8} \text{ (m}^3/\text{s kg)}$
k-3	$57,78 \times 10^{-8} \text{ (m}^3/\text{s kg)}$
k3	$76,94 \times 10^{-8} \text{ (m}^3/\text{s kg)}$

O resultado é apresentado na Figura 4.63 e demonstra uma boa concordância entre dados de Cappellazzo *et al.* (1991) e Minceva *et al.* (2008) e o calculado pelo modelo de duas equações deste trabalho.

Figura 4.63 - Curvas de ruptura dos dados de Cappellazzo *et al.* (1991) e Minceva *et al.* (2008) e simulada deste trabalho para isomerização do *p*-xileno.



Portanto, pode-se concluir a corroboração do modelo de duas equações para isomerização de *p*-xileno uma mistura de xilenos, podendo o modelo de duas equações deste trabalho ser aplicado com o mecanismo de reação triangular estudado por Cappellazzo *et al.* (1991) e Minceva *et al.* (2008).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Esta tese de doutorado, através da aplicação do Método da Média no Volume, mostrou que é possível desenvolver um modelo matemático para o processo de separação e isomerização do *p*-xileno, podendo contribuir na predição de melhores condições de operação de uma Unidade de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS). Também mostrou que este modelo pode ser usado na separação de compostos BTX. Este modelo matemático de duas equações permite carregar, hierarquicamente, as informações físicas que descrevem os mecanismos de transferência de massa entre estas escalas de comprimento.

Concluiu-se com este estudo que:

- é possível realizar a modelagem matemática através da aplicação do Método da Média no Volume de uma coluna de leito fixo, empacotada com de *pellets* de catalisador, que podem compor uma Unidade de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS), utilizando o mecanismo de reação triangular estudado por Cappellazzo *et al.* (1991) e Minceva *et al.* (2008) para isomerização do *p*-xileno, obtendo-se o chamado modelo de duas equações que descreve a condição de salto na interface da partícula;
- é possível realizar a modelagem matemática através da aplicação do Método da Média no Volume de uma coluna de leito fixo, empacotada com de partículas de adsorvente, que podem compor uma Unidade de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS), utilizando isoterma linear, isoterma não linear de Langmuir e isoterma competitiva de Langmuir, obtendo o chamado modelo de duas equações que descreve a condição de salto na interface da partícula;
- através desta modelagem matemática é possível carregar todas as informações fenomenológicas da microescala para macroescala, obtendo todos os tensores de transporte do sistema analiticamente, deixando-os na dependência da resolução dos chamados problemas de fechamento (problemas de valor de contorno com menor complexidade);

- foi aplicado o Método de Volumes Finitos na discretização das equações dos Problemas de Fechamento da microescala e macroescala e equações governantes de transporte de massa na escala de Darcy (escala de projeto);
- é possível resolver numericamente o Problema de Fechamento originado da modelagem da microescala do *pellet* catalisador e da partícula do adsorvente para encontrar o tensor de difusividade efetiva da microescala sobre arranjos 2D de cilindros e 3D de esferas, cujos valores foram corroborados com dados da literatura;
- é possível resolver numericamente as equações dos Problemas de Fechamento originados da modelagem da macroescala do catalisador e do adsorvente para encontrar os tensores de transporte sobre arranjos 2D de cilindros em linha e 3D de esferas em bloco hexagonal, os quais foram corroborados com a literatura;
- os tensores de transporte como difusividade efetiva e dispersão total, que em geral são determinados por correlações empíricas, foram determinados teoricamente pela modelagem matemática e pela resolução numérica dos problemas de fechamento;
- outros tensores como de transporte convectivo de transferência de massa e outros tensores cruzados também foram obtidos teoricamente;
- realizou-se uma análise destes tensores em função dos números de Peclet, Reynolds e Sherwood e corroborou-se com dados da literatura;
- resolveu-se numericamente as equações governantes de transporte de massa para a escala de Darcy (escala de projeto) usando os tensores de transporte calculados numericamente pelos Problemas de Fechamento. Estas equações foram aplicadas ao problema de isomerização e separação do *p*-xileno e separação dos compostos BTX;
- realizou-se um estudo da influência de cada tensor de transporte no modelo de duas equações aplicado na separação dos compostos BTX e verificou-se que todos os tensores são importantes para o modelo prever corretamente os dados experimentais;
- realizou-se um estudo comparativo entre as correlações de Wakao e Funazkri (1978) e Wilson e Geankoplis (1966) aplicadas na separação dos compostos BTX e concluiu-se que a

correlação de Wakao e Funazkri (1978) é a mais eficiente neste caso.

- a formulação numérica proposta foi validada com o software livre *OpenFoam*, o qual resolve as equações através do Método de Volumes Finitos. Este software também permite a implementação de problemas específicos conforme a necessidade que eventualmente surge da modelagem matemática.

No próximo capítulo, são apresentadas sugestões de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 6

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo são apresentadas algumas recomendações para trabalhos futuros.

6.1 APLICAÇÃO EM REATOR DE LEITO MÓVEL SIMULADO (RLMS)

Um futuro trabalho seria a aplicação do modelo de duas equações, obtido nesta tese, com os respectivos coeficientes de transporte teóricos no processo de separação e isomerização do *p*-xileno em uma unidade Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS). Esta análise seria feita verificando as melhores condições de operação através da simulação numérica, isto é, avaliando as configurações e a influência de parâmetros importantes de ordem operacional no comportamento e desempenho da Unidade de RLMS, a partir do modelo matemático obtido pelo Método da Media no Volume.

6.1.1 Modo de operação do RLMS

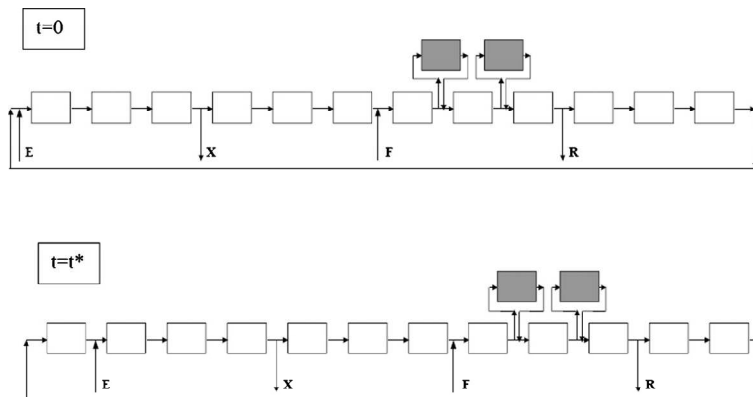
A operação contracorrente de uma unidade de RLMS também pode ser feita sem a necessidade do movimento da fase sólida, isto é, por um apropriado projeto do sistema de escoamento de fluido e simulação do escoamento da fase sólida. Este sistema é chamado de Leito Móvel Simulado (LMS) que integrado a tecnologia de separação com reação, adota o nome de Reator de Leito Móvel Simulado (RLMS) e consiste na simulação da circulação das partículas no reator cromatográfico.

O RLMS consiste de um conjunto de colunas empacotadas, de seção transversal uniforme e comprimento L_c , interligados em um circuito fechado. As colunas são empacotadas com sólido (adsorvente, ou catalisador, ou uma mistura de ambos). Há dois fluxos de entrada (alimentação e eluente/dessorvente) e dois fluxos de saída (extrato e refinado) (MINCEVA *et al.*, 2008).

Considerando a reação $A \rightarrow B + C$, A entra na alimentação, B é fortemente adsorvido e é recolhido no extrato e C é coletado no refinado. Num intervalo regular de tempo, chamado tempo de

permutação t^* , as entradas e saídas são passadas no sentido do fluxo do fluido para uma coluna.

Figura 6.1 Diagrama esquemático do RLMS com reação $A \rightarrow B + C$.
Fonte: MINCEVA *et al.* (2008).



Sendo assim é possível verificar os passos do funcionamento do RLMS com a configuração apresentada por Minceva *et al.* (2008):

- Seção 1, colocada entre os nós do eluente e extrato;
- Seção 2, colocada entre os nós do extrato e da alimentação (em alguns RLMS são colocados reatores nesta seção);
- Seção 3, colocada entre os nós da alimentação e refinado (em alguns RLMS só possuem reatores nesta seção);
- Seção 4, colocada entre os nós do refinado e do eluente / dessorvente.
- Na tecnologia de RLMS são geralmente consideradas as seguintes reações:
 1. reversíveis;
 2. em série ou em paralelo;
 3. com efeito inibitório ou envenenamento.
- Um ciclo é concluído quando o número de comutações é igual ao número de colunas.

Assim como já visto na comparação do LMV e LMS, entre as duas alternativas de operação contracorrente, o RLMV introduz uma série de problemas operacionais, incluindo atrito das partículas, limitações na faixa de tamanho de partículas para evitar excessiva queda de pressão, escoamento não uniforme das fases fluida e sólida, etc. (LIAPIS e RIPPIN, 1979). Estas limitações podem ser evitadas na utilização do RLMS, no qual o escoamento contínuo contracorrente da

fase sólida e da fase móvel é simulado, isto é, sem o movimento real das partículas.

A primeira aplicação do RLMS em reação de alquilação, utilizando-se zeólita catalisada, foi patenteada por Zabrinsky e Anderson em 1977. Mas a tecnologia de LMS juntamente com a engenharia de reações começou a aparecer efetivamente no início da década passada com o trabalho de Ray *et al.* (1990). Lode *et al.* (2001) fazem referência a duas aplicações desta integração: a primeira estudou uma reação de alquilação catalisada por zeólitas e a segunda considerou uma reação enzimática para produção de xarope concentrado de frutose.

O estudo das características e configurações de operação do LMS e RLMS é fundamental para aplicações industriais e em pesquisas, principalmente quando se trata de recuperar produtos de alto valor agregado com baixos fatores de separação. Por se tratar de uma tecnologia complexa e de custo elevado, a construção de equipamentos e planta piloto sem um prévio estudo, é inviável (BORGES DA SILVA, 2002).

Assim, o estudo de LMV, LMS, RLMV e RLMS em geral, se dá através de estratégias de modelagem matemática, simulação e otimização de projeto das Unidades. A simulação numérica é imprescindível para predizer o comportamento e o desempenho de uma Unidade LMS ou de uma Unidade de RLMS em diferentes separações, condições de operação e arranjos físicos da Unidade.

6.2 APLICAÇÃO EM BIODEGRADAÇÃO

O modelo de duas equações obtido neste trabalho pode ser aplicado em biodegradação de compostos orgânicos, desenvolvendo uma modelagem matemática do biofilme até a macroescala, em uma ou mais fases.

6.3 APLICAÇÃO EM DIFERENTES FASES

O modelo de duas equações obtido neste trabalho pode ser aplicado em diferentes fases e com outras propriedades físicas, além da concentração de espécies químicas, como por exemplo a temperatura em diferentes fases. Desenvolvendo a modelagem matemática em escalas de comprimento de cada face.

6.4 ESTUDO DE MALHAS

De acordo com Wood *et al.* (2007) uma apropriada representação da estrutura geométrica, potencialmente complexa, é muito importante para a obtenção de previsões razoáveis do termo de dispersão hidrodinâmica. Considerando que a estrutura geométrica dos poros tem influência no cálculo dos tensores de transporte, um estudo de arranjos de malhas pode ser feito.

6.5 MODELO DE UMA EQUAÇÃO

O modelo de duas equações obtido neste trabalho pode ser substituído por um modelo de uma equação, no qual deverá ser considerada a condição de equilíbrio na interface ao invés de condição de salto na interface.

REFERÊNCIAS

AL-KHATTAF, S.; TUKUR, N. M.; AL-AMER, A. Modeling Xylene Reactions over ZSM-5 Zeolite in a Riser Simulator: 1,3- versus 1,2-Methyl Shift. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 7957-7968, 2005.

AHMADI, A., QUINTARD, M. and WHITAKER, S., Transport in Chemically and mechanically heterogeneous porous media. V: Two-equation model for solute transport with adsorption, **Adv. in Water Research**, vol.22, no. 1, p. 59-86 (1998).

AZEVEDO, D. C. S.; NEVES, S. B.; RODRIGUES, A. E.; CAVALCANTE JR., C. L.; RAVAGNANI, S. P. Previsão do Comportamento de uma Unidade de Separação de Xilenos por Adsorção em Leito Móvel Simulado. **Anais 1o Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, Universidade Federal do Ceará – Fortaleza, p. 93-100, 1997.

AZEVEDO, D.C.S.; PAIS, L.S.; RODRIGUES, A.E. Enantiomers Separation by SMB Chromatography: the Case of Non-Instantaneous Equilibrium at the Solid–Fluid Interface. **Journal of Chromatography**, v. 865, p. 187–200, 1999c.

AZEVEDO, D.C.S.; RODRIGUES, A.E. Bilinear Driving Force Approximation in the Modeling of a Simulated Moving Bed Using Bidisperse Adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38 (9), p. 3519–3529, 1999a.

AZEVEDO, D.C.S.; RODRIGUES, A.E. Design of a Simulated Moving Bed in the Presence of Mass-Transfer Resistances. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 45 (5), p. 956–966, 1999b.

ARIS, R., On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube, **Proc. R. Soc. London, Ser. A**, v. 235, p. 67–77, 1956.

BABU, B. V.; GUPTA, S. Modeling and Simulation for Dynamics of Packed Bed Adsorption. **Chemistry Conference**, Mumbai, India, 2004.

BACHMAT, Y. Spatial macroscopicization of processes in heterogeneous systems. **Israel Journal of Technology**, v. 10, p. 391-403, 1972.

BORBA, C. E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E.A., VEIT, M.T. e TAVARES. C.R.G. Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves. **Biochemical Engineering Journal**, Vol.30, p.184-191, 2006.

BORGES DA SILVA, E. A. Estudo da Transferência de Massa em Unidade de Leito Móvel Simulado Reativo. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2004.

BORGES DA SILVA, E. A. Modelagem e Simulação Numérica de uma Unidade de Leito Móvel Simulado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2000.

BORGES DA SILVA, E. A.; GUELLI U. SOUZA, S. M. A.; ULSON DE SOUZA, A. A. The use of simulated moving bed in chromatographic separation: study of the SMB configuration. **Separation Science and Technology**, v. 37, p. 1489-1504, 2002.

BORGES DA SILVA, E. A.; GUELLI ULSON SOUZA, S. M. A. Processos Contínuos de Separação por Adsorção: Leito Móvel Verdadeiro e Leito Móvel Simulado, **II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL**, Anais em CD, Florianópolis, SC, 1999.

BORGES DA SILVA, E. A.; SOUZA, D. P.; ULSON DE SOUZA, A. A.; GUELLI U. SOUZA, S. M. A. Prediction of Effective Diffusivity Tensors for Bulk Diffusion with Chemical Reactions in Porous Media, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 47-60, 2007.

CANNELLA, W.J. Xylenes and Ethylbenzene, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (ed.), electronic version, John Wiley & Sons, Inc, 2000.

CAPPELLAZZO, O.; CAOT, G.; MESSHA, G. MORBIDELLI, M. Kinetics of Shape-Selective Xylene Isomerization over a ZSM-5

Catalyst. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 30, p. 2280-2287, 1991.

CARBERRY, J. J. Chemistry and Catalytic Reaction Engineering. **Hardcover**, 1976.

CARBONELL, R. G.; WHITAKER, S. Heat and Mass transfer in porous media, **Fundamentals of Transport Phenomena Porous**, v.1, p. 121-198, 1984.

CARRÀ, S.; SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; STORTI, G.; GELOSA, D. Separation of Xylenes on Y Zeolites. 3. Pulse Curves and their Interpretation. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 21, p. 451-457, 1982.

CERUTTI, E. L. Separação de Compostos Petroquímicos em Unidades De Leito Móvel Simulado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2003.

CHATZOPOULOS, D., VARMA, A. Aqueous-Phase Adsorption and Desorption of Toluene in Activated Carbon Fixed Beds: Experiments and Model. **Chemical Engineering Science**, Vol. 50, p.127-141, 1995.

CHANG, H.-C. Multi-scale analysis of effective transport in periodic heterogeneous media. **Chemical Engineering Communications**. v. 15, p. 83-91. 1982.

CHO, B. K.; CARR, R. W.; ARIS, R. A continuous chromatographic reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 35, p. 74-81, 1980.

CHU, K. H. Improved Fixed Bed Models for Metal Biosorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 97, p. 233-239, 2004.

CHU, K.H.; HASHIM, M.A. Simulated Countercurrent Adsorption Processes: a Comparison of Modelling Strategies. **Chemical Engineering Journal**, v. 56, p. 59–65, 1995.

CORMA, A, CORTES, A., Kinetics of the Gas-Phase Catalytic Isomerization of Xylenes. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 19, p. 263-267, 1980.

COONEY, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. **Lewis Publishers, USA, 1999.**

CRAPISTE, G. H., ROTSTEIN, E. and WHITAKER S., A general closure scheme for the method of volume averaging, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 41, no. 2, p. 227-235 (1986).

DAIFULLAH, A. A. M., GIRGIS, B. S. Impact of Surface Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of BTEX. **Colloids and Surfaces**, Vol. 214, p. 181-193, 2003.

DAUTZENBERG, F.M.; MUKHERJEE, M. Process Intensification Using Multifunctional Reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 251–267, 2001.

DEAN, B.J. Recent findings on the genetic toxicology of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and phenols. **Mutation Research**, Vol. 145, p. 153–181, 1985.

EIDSATH, A., CARBONELL, R., WHITAKER, S., HERRMANN, L., 1983. Dispersion in pulsed systems - iii: Comparison between theory and experiments for packed beds. *Chemical Engineering Science* 38, 1803 - 1816. doi:10.1016/0009-2509, 1983.

FABRI, J.; GRAESER, U.; SIMO, T.A. Xylenes, **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, (ed.), electronic version, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

FERZIGER, J. H. and PERIC, M. Computational Methods for Fluid Dynamics. **Springer**, Germany, 2nd edition edition, 1997.

FOGLER, H. S. Elements of chemical reaction engineering, **New Jersey: Prentice-Hall PTR**, 3rd Ed., 1999.

FURLAN, L. T.; MAZZOTTI, M.; MORBIDELLI, M. Separação de Isômeros Xilenos por Adsorção em Fase Vapor Utilizando a Tecnologia dos Leitos Móveis Simulados. **Anais 1 Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, UFC – Fortaleza, p. 101-109, 1997.

GORISSEN, H. J. A general Approach for the Conceptual Design of Counter-Current Reactive Separations. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 809–814, 2003.

GRAY, W. G. A derivation of the equations for multiphase transport. **Chemical Engineering Science**, v. 30, p. 229-233, 1975.

GRAY, W. G.; LEE P. C. Y. On the theorems for local volume averaging of multiphase systems. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 3, n. 4, p. 333–340, 1977.

GUELLI U. DE SOUZA, S.M.A., BRANDÃO, H.L., ULSON DE SOUZA A.A., Modeling of liquid pollutant biodegradation process in a fluidized bed reactor with biofilm. **Separation and Purification Technology**, Vol.60, p.162-173, 2008.

GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A. ; LUZ, A. D. da ; MELLO, J. M. M ; SOUZA, A. A. U. Removal of Toxic Contaminants from Petrochemical Effluents using Adsorption and Biodegradation Processes. **In: University of Kassel. (Org.)**. Chapter 26 - Sustainable water management in the tropics and subtropics and Case Studies in Brazil. 1 ed. Kassel, 2011, Vol. 1, p. 1-20.

HOWES, F. A.; WHITAKER, S. The spatial averaging theorem revisited. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 8, p. 1387-1392, 1985.

HIRSCH, C. Numerical computation of internal and external flows. John Wiley & Sons, 1991.

ILIYAS, A.; AL-KHATTAF, S. Xylene Isomerization over USY Zeolite in a Riser Simulator: A Comprehensive Kinetic Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 1349-1358, 2004.

JASAK, H. Error Analysis and Estimation for the Finite Volume Method with Applications to Fluid Flows. **PhD thesis, Imperial College of Science, Technology and Medicine**, London, 1996.

KLOPPENBURG, E.; GILLES, E. D. Automatic Control of the Simulated Moving Bed Process for C8 Aromatics Separation Using

Asymptotically Exact Input/Output Linearization. **Journal of Process Control**, v.9, p. 41-50, 1999.

KOUYOUMDJIEV, M. S. Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon, Thesis, University of Technology, 1992.

LEE, J.; SHIN, N. C.; LIM, Y.; HAN, C. Modeling and simulation of a simulated moving bed for adsorptive para-xylene separation. **Journal of Chemical & Engineering**, v. 27, n. 2, p. 609-618, 2010.

LIN, H.S., HUANG, C.Y. Adsorption of BTEX from Aqueous Solutions by Macroporous Resins. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 70, p. 21-37, 1999.

LIGHTHILL, M. J. Fourier Analysis and Generalised Functions. Cambridge University Press, London, 1958.

LUZ, A.D., GUELLI ULSON DE SOUZA, S.M.A., LUZ, C., MELLO, J.M.M., UL- SON DE SOUZA, A.A., 2013a. Analysis of competition between multicomponent BTX compounds for the active site of adsorption in a fixed-bed column. **Industrial and Engineering Chemistry Research** 52, 16911 - 16921. doi:10.1021/ie402452h.

LUZ, A.D., GUELLI ULSON DE SOUZA, S.M.A., LUZ, C., REZENDE, R.V.P., UL- SON DE SOUZA, A.A., 2013b. Multicomponent adsorption and desorption of btx compounds using coconut shell activated carbon: **Experiments, mathematical modeling, and numerical simulation. Industrial and Engineering Chemistry Research** 52, 7896 - 7911. doi:10.1021/ie302849j.

MANAHAN, S.E. Toxic organic compounds and hydrocarbons. In: Toxicological Chemistry (Manahan, S.E., Ed.), p. 309-327. Lewis Publishers Inc., Michigan, 1992.

MALISKA, C. R. Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional, LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A., Rio de Janeiro, RJ, 1995.

MATTSON, J. S., MARK, H. B., MALBIN, M. D.; **Journal Colloid and Interface Science**, Vol. 31, p. 116, 1969.

MAXWELL, J.C., 1881. Treatise on Electricity and Magnetism. volume 1. Clarendon Press, Oxford.

MAZZOTTI, M.; BACIOCCHI, R.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Vapor-Phase SMB Adsorptive Separation of Linear/Nonlinear Paraffins. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 2313-2321, 1996a.

MAZZOTTI, M.; KRUGLOV, A.; NERI, B.; GELOSA, D.; MORBIDELLI, M. A continuous chromatographic reactor: SMBR. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, p. 1827-1836, 1996b.

MAZZOTTI, M.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Robust Design of Countercurrent Adsorption Separation Processes: 2. Multicomponent Systems. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 40, p. 1825-1842, 1994.

McKAY, G., BLAIR, H. S., GARDNER, J. R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 27, p. 3043-3057, 1982.

MELLO, J.M.M., BRANDAO, H., ULSON DE SOUZA, A.A., SILVA, A., GUELLI ULSON DE SOUZA, S.M.A., 2010. Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor – modeling and simulation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 70, 131 - 139.

MERCK INDEX: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 10th edn. BUDAVARI, S., O'NEIL, M.J., SMITH, A., HECKELMAN, P.E. - Inc., Rahway, New Jersey, 1989.

MEURER, M.; ALTENHONER, U.; STRUBE, J.; SCHMIDT-TRAUB, H. Dynamic simulation of simulated moving bed chromatographic reactors. **Journal of Chromatography A**, v. 769, p. 71-79, 1997.

MINCEVA M.; GOMES P. S.; MESHKO V.; RODRIGUES A. E. Simulated Moving Bed Reactor For Isomerization And Separation Of *P*-Xylene. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 305–323, 2008.

MINCEVA, M. Separation/Isomerisation of Xylenes by Simulated Moving Bed Technology. Ph. D. Thesis, Universidade do Porto, Portugal, 2004.

MINCEVA, M.; RODRIGUES A. E. Modeling and Simulation of a Simulated Moving Bed for the Separation of *p*-xylene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 3454-3461, 2002.

MINCEVA, M.; RODRIGUES A. E. Two-level optimization of an existing SMB for *p*-xylene separation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 29, p. 2215–2228, 2005.

MINCEVA, M.; RODRIGUES, A. E. Understanding and Revamping of Industrial Scale SMB Units for *p*-Xylene Separation. **Wiley InterScience**, Published online November 30, 2006, v. 53, n. 1 p. 138-149, 2007.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000. *Portaria No. 1469, de 29 de dezembro de 2000.*

MORBIDELLI, M.; SANTACESARIA, E.; STORTI, G.; CARRÀ, S. Separation of Xylenes on Y Zeolites in the Vapor Phase. 2. Breakthrough and Pulse Curves and Their Interpretation. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, p. 83-88, 1985.

MURATA, M., TSUJIKAWA, M., KAWANISHI, S. Oxidative DNA damage by minor metabolites of toluene may lead to carcinogenesis and reproductive dysfunction, **Biochemical and Biophysical Research Communications**, Vol. 261, p. 478–483, 1999.

NEVES, S. B. Modelling of adsorption fixed-bed in liquid–solid systems. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 1995.

NORMAN, G. H., SHIGEMURA, D. S., HOPPER, J. R. Isomerization of Xylene over Hydrogen Mordenite. A Comprehensive Model. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development** - v. 15, p. 41–45, 1976.

NOZAD, I.; CARBONELL, R. G; WHITAKER, S. Heat conduction in multiphase systems I. Theory and experiment for two-phase systems. **Chemical Engineering Science**, v. 40, p. 843-855, 1985.

OCHOA-TAPIA, J. A., STROEVE, P. and WHITAKER, S., Diffusion and reaction in cellular media, **Chem. Eng. Sci.**, vol.41, no. 12, p. 2999-3013 (1986).

OCHOA-TAPIA, J. A.; ANTONIO DEL PIO, J.; WHITAKER, S. Bulk and surface diffusion in porous media: an application of the surface-averaging theorem. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 11, p. 2061-2082, 1993.

OCHOA-TAPIA, J. A.; WHITAKER, S. Diffusive transport in two-phase media: spatially periodic models and Maxwell's theory for isotropic and anisotropic systems. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 05, p. 709-726, 1994.

PAIVA, A. L.; MALCATA, F. X. Comparison of the Performance of Integrated and Sequential Reaction and Separation Units in Terms of Recovery of a Desired Product. **Chemical Engineering Science**, v. 55 p. 589-599, 2000.

PARK, I.; KNAEBEL, K. S. Adsorption Breakthrough Behavior: Unusual Effects and Possible Causes. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 38, p. 660, 1992.

PATANKAR, S. V. Numerical heat transfer and fluid flow. Hemisphere Publishing Corporation, 1981.

PCI Xylenes & Polyesters Asia Sdn Bhd, March 18th, 2013, Disponível em: <http://www.petrochemconclave.com/presentation/2013/Mr.SJenkin_s.pdf>, (2015). Acessado em: 04 de dezembro de 2014.

PERP Program-New Report Alert, Nexant Chem Systems, Disponível em: < <http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/0101-7-abs.pdf>>, (2002). Acessado em: 21 de setembro de 2012.

QUINTARD, M., WHITAKER, S., One- and two-equation models for transient diffusion processes in two-phase systems. **Advances in Heat Transfer** 23, 369 – 464. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2717\(08\)70009-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2717(08)70009-1), 1993a.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in ordered and disordered porous media: volume-averaged equations, closure problems and comparison with experiments. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 14, p. 2537-2564, 1993b.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media. IV: Large-scale mass equilibrium for solute transport with adsorption. **Advances in Water Research**, v. 22, n. 1, p. 33-57, 1998.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Transport in ordered and disordered porous media II. Generalized volume averaging. **Transport in Porous Media**, v. 14, p. 179-206, 1994.

QUINTARD, M.; WHITAKER, S. Two-phase flow in heterogeneous porous media I: The influence of large spatial and temporal gradients. **Transport in Porous Media**, v. 5, p. 341-379, 1990.

RAY, A. K.; CARR, R. W.; ARIS, R. The simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor: a novel reactor-separator. **Chemical Engineering Science**, v. 49, no. 4, p. 469-480, 1994.

RAYLEIGH, R. S. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of the medium. **Phil. Mag.** V. 34, 481-489, 1892

ROBERTS, P. V.; CORNALL, P.; SUMMERS, R. S. External Mass-Transfer Rate in Fixed-Bed Adsorption. **Journal of the Environmental Engineering Division**, v. 111, n. 6, p. 891-905, 1985.

RODRIGUES, A. E.; KERKHOF, P. J. Apostila do 2º Curso de Adsorção e Troca Iônica, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC, 1997.

RODRIGUES, A.E.; LOUREIRO, J.M.; LU, Z.P.; PAIS, L.S. Modeling and Operation of a Simulated Moving Bed for the Separation of Optical Isomers. In *Fundamentals of Adsorption*. LeVan, M.D., Edição, Kluwer Academic Publishers: Boston, MA, 1996.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley: New York, 1984.

RYAN, D.; CARBONELL, R.G.; WHITAKER, S. A theory of diffusion and reaction in porous media. **American Institute of Chemical Engineers Symposium Series**, v.77, n. 202, p. 46-62, 1981.

SAD, M. R.; QUIRINI, C. A.; COMELLI, R. A.; FÍGOLI, N. S.; PARERA, J. M. Dehydroisomerization of n-butane to isobutene in a chromatographic reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 146, p. 131-143, 1996.

SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; DANISE, P.; MERCENARI, M.; CARRÀ, S. Separation of Xylenes on Y Zeolites. 1. Determination of the Adsorption Equilibrium Parameters, Selectivities, and Mass Transfer Coefficients through Finite Bath Experiments. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 21, p. 440-445, 1982a.

SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; SERVIDA, A.; STORTI, G.; CARRÀ, S. Separation of xylenes on Y zeolites. 2. Breakthrough curves and their interpretation. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 21, p. 446-451, 1982b.

SANTACESARIA, E.; GELOSA, D.; DANISE, P.; CARRÀ, S. Separation of Xylenes on Y Zeolites in the Vapor Phase. 1. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 24, p. 78-83, 1985.

SHAHALAM, A. B., BIOUSS, A., AYOUB, G. M., and ACRA, A. Competitive Adsorption Phenomena of Petrochemicals – Benzene, Toluene, and Xylene in Hexane in Fixed-Beds of Sands. **Water, Air, & Soil Pollution**, Vol. 95, p. 221-235, 1997.

SILVA, A.; MARIANI, V.C.; ULSON DE SOUZA, A. A.; GUELLI U. SOUZA, S.M.A. Numerical Study of n-pentane Separation Using Adsorption Column. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, p. 267-274, 2005.

SLATTERY, J. C. Flow of viscoelastic fluids through porous media. **AIChE-American Institute of Chemical Engineers**, v.13, p. 1066-107, 1967.

STORTI, G.; BACIOCCHI, R.; MAZZOTTI, M.; MORBIDELLI, M. Design of Optimal Operating Conditions of Simulated Moving Bed

Adsorptive Separation Units. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 288–301, 1995.

STORTI, G.; MASI, M.; CARRÀ, S.; MORBIDELLI, M. Optimal Design of Multicomponent Countercurrent Adsorption Separation Processes Involving Nonlinear Equilibria, **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 6, p. 13291345, 1989.

STORTI, G.; MASI, M.; PALUDETTO, R.; MORBIDELLI, M.; CARRÀ, S. Adsorption Separation Processes: Countercurrent and Simulated Countercurrent Operations. **Computers & Chemical Engineering**, v. 12, p. 475-482, 1988.

STORTI, G.; MAZZOTTI, M.; FURLAN, L. T.; MORBIDELLI, M.; CARRÀ, S. Performance of a Six-Port Simulated Moving-Bed Pilot Plant for Vapor-Phase Adsorption Separations. **Separation Science and Technology**, v. 27, p. 1889-1916, 1992.

STORTI, G.; SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; CARRÀ, S. Separation of Xylenes on Y Zeolites in the Vapor Phase. 3. Choice of the Suitable Desorbent. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 24, p. 89-92, 1985.

SU, F., LU, C., HU, S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and *p*-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 353, p. 83–91, 2010.

SULAYMON, A. H.; AHMED, K. W. Competitive Adsorption of Fulful and Phenolic Compounds onto Activated Carbon in Fixed Bed Column. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 392-397, 2008.

TAYLOR, G., Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube, **Proc. R. Soc. London**, v. 219, p. 186–203, 1953.

TAYLOR, G., The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe, **Proc. R. Soc. London**, v. 223, p. 446–468, 1954.

TIEN, C. Adsorption Calculations and Modeling, Butterworths, Boston, 1994.

WAKAO, N.; SMITH, J. M. Diffusion in catalyst pellets. **Chem. Eng. Sci.** V. 17, p 825-834, 1962.

WAKAO, N., FUNAZKRI, T., 1978. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to- fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of Sherwood numbers. **Chemical Engineering Science** 33, 1375 - 1384. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85120-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(78)85120-3).

WEISSBERG, H. L. Effective diffusion coefficient in porous media. **J. appl. Phys.** V. 34, p 2236-2644, 1963.

WELLER, H. G., TABOR, G., JASAK, H., and FUREBY, C. A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques. **American Institute of Physics**, 1998.

WHITAKER, S. The equations of motion in porous media. **Chemical Engineering Science.** v. 21, p. 291-300, 1966.

WHITAKER, S. Diffusion and dispersion in porous media. **AIChE-American Institute of Chemical Engineers**, v. 13, p. 420-427, 1967.

WHITAKER, S. Advances in theory of fluid motion in porous media. **Industrial & Engineering Chemistry.** v. 61, p. 14-28, 1969.

WHITAKER, S. Theory and applications of transport in porous media: The method of volume averaging. London: Kluwer Academic, 1999.

WHITAKER, S. Transient diffusion, adsorption and reaction in porous catalysis: the reaction controlled quasi-steady catalytic surface. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 12, p. 3015-3022, 1986.

WILSON, E.J., GEANKOPLIS, C. J. Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 5, p. 9-14, 1966.

WOOD, B. D. AND WHITAKER, S., Diffusion and reaction in biofilms, **Chem. Eng. Sci.**, v.53, no. 3, p. 397-425(1998).

WOOD, B.D., 2007. Inertial effects in dispersion in porous media. *Water Resources Research* 43, W12S16. doi:10.1029/2006WR005790.

WOOD, B.D.; CHERBLANC, F.; QUINTARD, M.; WHITAKER S. Volume averaging for determining the effective dispersion tensor: Closure using periodic unit cells and comparison with ensemble averaging. **Water Resources Research**, v. 38 (8), p. 1210, 2003.

WOOD, B.D.; WHITAKER, S. Multi-species diffusion and reaction in biofilms and cellular media. **Chemical Engineering Science**, v. 55(17), p. 3397-3418, 2000.

WOOD, B.D., RADA KOVICH, K., GOLFIER, F., Effective reaction at a fluid solid interface: Applications to biotransformation in porous media. **Advances in Water Resources** v. 30, p. 1630 – 1647 2006.

WORLD BANK GROUP. “Pollution Prevention and Abatement Handbook - Petroleum Refining”, 1998. Disponível em: <www.miga.org/miga_documents/PetroleumRefining.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2014.

YONGSUNTHON, I.; ALPAY, E. Total Connectivity Models for Adsorptive Reactor Design. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5643-5656, 2000.

YU, F., MA, J., WU, Y. Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1370– 1379, 2011.

YUN, J-H.; CHOI, D-K. Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 45, p. 751-760, 1999.

ZHONG, G.; GUIOCHON, G. Simulated moving bed chromatography. Comparison between the behaviors under linear and nonlinear conditions. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 23, p. 4403-4418, 1997.

APÊNDICES

APÊNDICE A - MODELAGEM MATEMÁTICA DA SEÇÃO CATALÍTICA

Neste apêndice são apresentados detalhadamente os procedimentos matemáticos da modelagem matemática da seção catalítica de uma unidade de RLMS, aplicando o Método da Média no Volume. Muitos destes procedimentos são análogos aos realizados por Whitaker (1999), no entanto alguns procedimentos são inéditos desenvolvidos para modelagem do problema proposto neste trabalho. A modelagem matemática deste apêndice é apresentada em duas partes, sendo a primeira parte referente a microescala dos *pellets* catalíticos porosos com um mecanismo de reação triangular reversível dos xilenos. A segunda parte refere-se a macroescala destes catalisadores levando em consideração as informações fenomenológicas da microescala, chegando ao modelo de duas - equações para escala de Darcy.

APÊNDICE A.1 - MODELAGEM MATEMÁTICA DA MICROESCALA DO CATALISADOR

As equações de transporte governantes e condições de contorno interfaciais que representam o processo de isomerização do *p*-xileno no volume de controle \mathcal{V}_ω são dadas por:

$$\frac{\partial C_{i\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}), \quad \text{na fase } \gamma \quad (\text{A.1})$$

$$\text{C.C.1} \quad +\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} = \delta_i R_i, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{C.C.2} \quad C_{i\gamma} = \bar{\mathcal{C}}_{i\gamma}(t, r), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{C.I.} \quad C_{i\gamma} = \mathcal{C}_{i\gamma}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{A.4})$$

sendo que $C_{i\gamma} : R^+ \times R^3 \rightarrow R$, tal que $(t, r) \mapsto C_{i\gamma}(t, r)$ é a função concentração pontual na fase γ , $\mathcal{D}_{i\gamma}$ é a difusividade molecular da espécie i , $\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$ é o vetor unitário normal à área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$, R_i representa a cinética de reação (mol/s.m²) e δ_i assume o valor 1 ou -1 para a espécie reagente e produto, respectivamente. As taxas de reação do consumo de

p-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno são dadas pelas Equações (A.5), (A.6) e (A.7), conforme esquema apresentado na Figura 3.4.

$$R_1 = (k_3 + k_{-2})C_1 - k_2C_2 - k_{-3}C_3 \quad (\text{A.5})$$

$$R_2 = (k_2 + k_{-1})C_2 - k_1C_3 - k_{-2}C_1 \quad (\text{A.6})$$

$$R_3 = (k_1 + k_{-3})C_3 - k_{-1}C_2 - k_3C_1, \quad (\text{A.7})$$

sendo que 1 = *p*-xileno, 2 = *m*-xileno e 3 = *o*-xileno. C_i é a concentração do isômero *i* e k_{-3} , k_3 , k_{-2} , k_2 , k_{-1} e k_1 são as constantes de cinética das reações.

A C.C.2 dada pela Equação (A.3) mostra que a concentração pontual em $\mathcal{A}_{\gamma e}$ é dada pela função $\mathcal{F}_{i\gamma}(t, r)$ e a C.I dada na Equação (3.4) é dada pela função $\mathcal{G}_{i\gamma}(r)$.

Método da Média no Volume

O volume de controle da microescala (\mathcal{V}_ω) é a soma do volume da fase γ (\mathcal{V}_γ) e do volume da fase κ (\mathcal{V}_κ), isto é,

$$\mathcal{V}_\omega = \mathcal{V}_\gamma + \mathcal{V}_\kappa. \quad (\text{A.8})$$

Por uma questão de praticidade, em alguns momentos, será utilizada a notação $\mathcal{V}'_\gamma = V_\gamma$ e $\mathcal{V}'_\kappa = V_\kappa$, como por exemplo quando indicar intervalo

de integração (Exemplo: $\frac{1}{\mathcal{V}'_\gamma} \int_{\mathcal{V}'_\gamma} C_{i\gamma} dV = \frac{1}{\mathcal{V}'_\gamma} \int_{V_\gamma} C_{i\gamma} dV$).

Conforme já definido nas Equações (2.22) e (2.23) o método utiliza dois tipos de concentrações médias, sendo assim,s

$$\langle C_{i\gamma} \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}'_\omega} \int_{\mathcal{V}'_\omega} C_{i\gamma} dV. \quad (\text{A.9})$$

No entanto esta concentração média, em particular não é a variável dependente preferencial, uma vez que não é uma boa representação da concentração na fase γ . De fato, pois se a concentração pontual for constante, tem-se

$$\langle C_{i\gamma} \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}'_\omega} \int_{\mathcal{V}'_\omega} C_{i0} dV = \varepsilon_\gamma C_{i0} \neq C_{i0}. \quad (\text{A.10})$$

O segundo tipo de concentração é a Concentração Média Intrínseca, sendo esta preferida por representar melhor o sistema fisicamente, na qual é definida por

$$\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = \frac{1}{\mathcal{V}_{\omega \gamma}} \int C_{i\gamma} dV. \quad (\text{A.11})$$

Uma relação importante entre as duas concentrações é dada pela identidade

$$\langle C_{i\gamma} \rangle = \varepsilon_\gamma \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \quad (\text{A.12})$$

sendo que ε_γ é a porosidade da fase γ e pode ser escrita na forma

$$\varepsilon_\gamma = \frac{\mathcal{V}_\gamma}{\omega}. \quad (\text{A.13})$$

Apesar de a Concentração Média Intrínseca ser a variável dependente preferencial, é conveniente iniciar o processo de suavização espacial com a Concentração Média Volumétrica Superficial. Para isso integra-se a Equação (A.1) no volume \mathcal{V}_γ e multiplicamos ambos os lados da mesma equação por $1/\mathcal{V}_\omega$, a fim de obter a seguinte equação de transporte em termos de média:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int \frac{\partial C_{i\gamma}}{\partial t} dV = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) dV. \quad (\text{A.14})$$

Já que \mathcal{V}_γ não depende do tempo “ t ”, pode-se reescrever a Equação (A.14) da forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int C_{i\gamma} dV \right) = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) dV. \quad (\text{A.15})$$

Considerando a definição de Concentração Média Volumétrica Superficial, dada na Equação (A.9), e a relação desta com a Concentração Média Intrínseca, dada na Equação (2.24), pode-se escrever a Equação (A.15) da forma

$$\frac{\partial}{\partial t} (\langle C_{i\gamma} \rangle) = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) \rangle \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\gamma \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma) = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) \rangle. \quad (\text{A.16})$$

O primeiro termo, desde que ε_γ seja independente do tempo, pode ser escrito na forma

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) \rangle. \quad (\text{A.17})$$

Quanto ao segundo termo da Equação (A.17), termo de transporte difusivo, aplica-se o Teorema da Média Espacial (HOWES e WHITAKER, 1985) dado pela Equação (2.24), pois se tem uma média aplicada ao divergente da difusividade molecular multiplicada ao gradiente da concentração.

Portanto aplicando o Teorema da Média Espacial sobre o termo difusivo da Equação (A.17), obtém-se

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \langle \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA. \quad (\text{A.18})$$

Aplicando novamente o Teorema da Média Espacial, agora o apresentado na Equação (2.26), completa-se o procedimento de média volumétrica sobre o termo difusivo. Embora em muitos problemas de importância prática não se pode considerar a difusividade molecular ($\mathcal{D}_{i\gamma}$) constante na região do volume de controle (\mathcal{V}_ω). Neste estudo será considerada a hipótese que a difusividade molecular não varia de modo significativo dentro do volume de controle para pequenas variações de temperatura e pressão. Desta forma, a Equação (A.18) fica,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle + \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_{i\gamma} dA \right) \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Substituindo a relação da relação (2.7) e rearranjando tem-se

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_{i\gamma} dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

O termo $\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA$ é oriundo da aplicação do

Teorema do Método da Média no Volume e ilustra um aspecto

fundamental do processo de suavização espacial, em que a condição de contorno interfacial é introduzida na equação governante, através da integral do escoamento. Isto é,

$$\frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{G}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA} = \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \delta_i R_i dA}. \quad (\text{A.21})$$

Mais a diante dar-se-á um tratamento apropriado a este termo. Antes disso, substitui-se a Equação (A.21) na Equação (A.20), chegando-se a Equação (A.22), dada por

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{G}_{i\gamma} \left(\varepsilon_{\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} + \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} \nabla \varepsilon_{\gamma} + \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_{i\gamma} dA} \right) \right] \\ + \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \delta_i R_i dA}. \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Nota-se na Equação (A.22) que para a variável dependente da equação diferencial governante ser $\langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}$, deve-se expressar $C_{i\gamma}$ em termos de $\langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}$. Uma alternativa é sugerida por Gray (1975), através de uma decomposição espacial da concentração pontual. Esta sugestão é análoga à decomposição temporal usada em estudos de transporte turbulento. A decomposição espacial da concentração pontual, sugerida por Gray (1975), é dada por

$$C_{i\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} + \tilde{C}_{i\gamma} \quad (\text{A.23})$$

na qual $\tilde{C}_{i\gamma}$ corresponde ao desvio espacial da concentração pontual. Substituído a Equação (A.23) na Equação (A.22), obtém-se

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{G}_{i\gamma} \left(\varepsilon_{\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} + \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} \nabla \varepsilon_{\gamma} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} dA} + \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA} \right) \right] \\ + \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \delta_i R_i dA}. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Nota-se que para obter a equação diferencial com variável dependente a concentração média intrínseca $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$, ou equação diferencial na sua forma fechada, deve-se ainda sanar os seguintes empecilhos:

1. A presença do desvio espacial da concentração, $\tilde{C}_{i\gamma}$, incorporada na integral sobre área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$;
2. A presença da concentração média intrínseca $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ incorporada na integral sobre área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$;
3. A presença do termo de reação R_i , incorporada na integral sobre área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$.

O primeiro empecilho será tratado mais adiante quando se desenvolver o chamado Problema de Fechamento.

Quanto ao segundo problema, o termo da integral da concentração média intrínseca incorporada na integral sobre área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$, é um termo não local, porque envolve outros volumes que não o centrado em \mathbf{x} . Inicia-se fazendo uma expansão em série de Taylor da variável $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$, numa vizinhança do centroide \mathbf{x} , obtendo-se a expressão,

$$\begin{aligned} \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma &= \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots, \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

sendo que $\mathbf{y}_\gamma = \mathbf{r} - \mathbf{x}$. Substituindo a Equação (A.25) na Equação (A.24), tem-se

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right. \right. \\ &+ \frac{1}{\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA + \frac{1}{\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA \\ &\left. \left. + \frac{1}{\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA + \dots \right) \right] + \frac{1}{\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \delta_i R_i dA. \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Os termos $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x$, $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x$ e $\nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x$ estão aplicados no ponto \mathbf{x} , logo estes termos são constantes em cada volume de controle, isto é, em relação a integral em eles estão incorporados, assim reescreve-se a Equação (A.26) da forma

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left\{ \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right. \right. \\ & + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right) + \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \cdot \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma dA \right) \\ & \left. \left. + \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x : \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma dA \right) + \dots \right] + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \delta_i R_\gamma dA. \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Os termos geométricos do lado direito da Equação (A.27) estão relacionados à estrutura do meio poroso (Whitaker, 1999). As identidades apresentadas nas Equações (A.28) a (A.30) e sucessivas identidades são os resultados de um desenvolvimento baseado na teoria geométrica, apresentadas por Quintard e Whitaker (1994b).

$$\left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right\} = -\nabla \langle 1 \rangle \quad (\text{A.28})$$

$$\left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma dA \right\} = -\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \quad (\text{A.29})$$

$$\left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma dA \right\} = -\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle \quad (\text{A.30})$$

$$\left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \dots \mathbf{y}_\gamma dA \right\} = -\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \dots \mathbf{y}_\gamma \rangle \quad (\text{A.31})$$

É fácil ver que a identidade da Equação (A.28) é obtida com a aplicação do Teorema da Média Volumétrica, isto é,

$$\begin{aligned} \langle \nabla 1 \rangle = \nabla \langle 1 \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} 1 dA & \Rightarrow 0 = \nabla \langle 1 \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} 1 dA \\ \Rightarrow \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA = -\nabla \langle 1 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Também é fácil verificar que

$$\langle 1 \rangle = \frac{1}{\int_{\omega} \int_{V_{\gamma}} 1 dV} = \frac{V_{\gamma}}{\int_{\omega}} = \varepsilon_{\gamma}, \quad (\text{A.33})$$

então a Equação (A.28) pode ser reescrita da forma

$$\left\{ \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right\} = -\nabla \varepsilon_{\gamma}. \quad (\text{A.34})$$

Substituindo as identidades Geométricas na Equação (A.27), chega-se a

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{E}_{i\gamma} \left(\varepsilon_{\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} + \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} \nabla \varepsilon_{\gamma} - \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} \nabla \varepsilon_{\gamma} \right. \right. \\ \left. \left. - \nabla \langle \mathbf{y}_{\gamma} \rangle \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} - \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} : \nabla \langle \mathbf{y}_{\gamma} \mathbf{y}_{\gamma} \rangle - \dots + \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \delta_i R_i dA \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

e reescrevendo a Equação (A.35), chega-se a

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{E}_{i\gamma} \left(\varepsilon_{\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} - \nabla \langle \mathbf{y}_{\gamma} \rangle \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} : \nabla \langle \mathbf{y}_{\gamma} \mathbf{y}_{\gamma} \rangle - \dots + \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] + \frac{1}{\int_{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \delta_i R_i dA. \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

É possível fazer uma análise da ordem de grandeza dos termos que formam a equação governante, dada na Equação (A.36). O objetivo desta análise de ordem de grandeza é verificar a possibilidade de negligenciar os termos de menor ordem.

O primeiro termo a ser avaliado é $\nabla \langle \mathbf{y}_{\gamma} \rangle \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}$ frente ao termo $\varepsilon_{\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}$. A avaliação deste termo é feita baseada na definição de meio desordenado, apresentada no estudo de Quintard e Whitaker (1994b), neste estudo é definido que um meio poroso é desordenado com respeito a um volume médio \int_{ω} , quando $\nabla \langle \mathbf{y}_{\gamma} \rangle \ll 1$. Então, para sistemas desordenados, tem-se

$$\nabla \langle \mathbf{y}_{\gamma} \rangle \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} \ll \varepsilon_{\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}, \quad (\text{A.37})$$

quando a restrição de comprimento de escala $\ell_\gamma \ll r_o$ é imposta. Então a Equação (A.36) é rescrita na forma

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma - \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma : \nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle - \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \delta_i R_i dA. \quad (\text{A.38})$$

Agora usando o Operador de Ordem de Grandeza, denotado por \mathcal{O} , faz-se uma avaliação de ordem de grandeza de alguns termos da Equação (A.38). Portanto a derivada de primeira ordem da concentração média intrínseca, pode ser estimada de acordo com a definição de derivada, isto é,

$$\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = \mathcal{O} \left(\frac{\Delta \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\Delta L} \right) = \mathcal{O} \left(\frac{\Delta \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{L_c} \right). \quad (\text{A.39})$$

sendo que $\Delta \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ representa a variação na concentração média intrínseca da espécie i ao longo da distância ΔL , que se pode também ser representado pelo comprimento característico L_c . O comprimento característico L_c pode, neste caso, corresponder ao diâmetro médio da partícula porosa.

A derivada de segunda ordem da concentração média intrínseca pode ser estimada como

$$\nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = \mathcal{O} \left[\frac{\Delta (\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma)}{\Delta L} \right] = \mathcal{O} \left[\frac{\Delta (\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma)}{L_{c1}} \right], \quad (\text{A.40})$$

sendo que $\Delta (\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma)$ representa a variação no gradiente da concentração média da espécie i ao longo da distância ΔL , que se pode também ser representado pelo comprimento característico L_{c1} .

Pode-se escrever as Equações (A.39) e (A.40) na forma das Equações (A.41) e (A.42), visto que em muitos problemas a diferença da grandeza considerada é da ordem de magnitude da própria grandeza.

$$\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = O \left[\frac{\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{L_c} \right] \quad (\text{A.41})$$

$$\nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = O \left[\frac{\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{L_{c1}} \right]. \quad (\text{A.42})$$

Verifica-se que o termo $\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle$ originado da expansão em série de Taylor pode ser avaliado como

$$\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle = O \left[\frac{\varepsilon_\gamma r_o^2}{L_\varepsilon} \right] \quad (\text{A.43})$$

pois,

$$\langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle = \frac{1}{\int_{\omega} dV} \int_{\omega} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma dV \leq \frac{1}{\int_{\omega} dV} \int_{\omega} r_o r_o dV = r_o^2 \frac{1}{\int_{\omega} dV} \int_{\omega} 1 dV = O[\varepsilon_\gamma r_o^2], \quad (\text{A.44})$$

$$\nabla \varepsilon_\gamma = O \left[\frac{\varepsilon_\gamma}{L_\varepsilon} \right]. \quad (\text{A.45})$$

Sendo que L_ε representa o comprimento característico associado à porosidade. Então, tem-se

$$\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle : \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = O \left[\left(\frac{r_o^2}{L_\varepsilon L_{c1}} \right) \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right] \quad (\text{A.46})$$

$$\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = O \left[\frac{\varepsilon_\gamma \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{L_c} \right] \quad (\text{A.47})$$

Comparando-se a ordem de grandeza das Equações (A.46) e (A.47), conclui-se que

$$\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle : \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \ll \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma, \quad (\text{A.48})$$

desde que

$$\left(\frac{r_o^2}{L_\varepsilon L_{c1}} \right) \ll 1. \quad (\text{A.49})$$

Portanto os outros termos originados da expansão em série de Taylor, que aparecem na Equação (A.38), também podem ser

negligenciados da equação governante, obtendo a Equação (3.15), dada por

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \delta_i R_i dA \quad (\text{A.50})$$

Agora é tratado o terceiro empecilho, em que a condição de contorno interfacial é introduzida na equação governante através da integral do escoamento, conforme visto na Equação (3.12). A velocidade de reação em termos de variável pontual aparece dentro da integral na área. A definição da concentração média na área e dada por

$$\langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} C_{i\gamma} dA \quad (\text{A.51})$$

Então pode se escrever o termo de reação da forma

$$\langle R_i \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_i dA, \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A.52})$$

e rearranjando, tem-se

$$\frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \delta_i R_i dA = \frac{\delta_i a_v |_{\gamma\kappa}}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_i dA = a_v |_{\gamma\kappa} \delta_i \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} R_i dA = a_v |_{\gamma\kappa} \delta_i \langle R_i \rangle_{\gamma\kappa}, \quad (\text{A.53})$$

sendo que $a_v |_{\gamma\kappa} = \frac{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}}{\omega}$ é a área interfacial $\gamma - \kappa$ por unidade de volume.

Então a Equação (3.15) é escrita da forma da Equação

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] + \delta_i a_v |_{\gamma\kappa} \langle R_i \rangle_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.54})$$

Agora será mostrado que a concentração média na área pode ser escrita com concentração média intrínseca avaliada no centroide \mathbf{x} , isto é

$$\langle R_i \rangle_{\gamma\kappa} = \langle R_i \rangle^\gamma, \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A.55})$$

Mostra-se que vale para $i=1$ e será análogo para $i=2$ e $i=3$. Inicia-se substituindo a Equação (3.8) na Equação (A.52), isto é,

$$\langle R_1 \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \left[(k_3 + k_{-2}) C_1 - k_2 C_2 - k_{-3} C_3 \right] dA \quad (\text{A.56})$$

Substituindo a decomposição espacial $C_{i\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma}$ na Equação (A.56) e rearranjando, obtém-se

$$\begin{aligned} \langle R_1 \rangle_{\gamma\kappa} &= \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa} \mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int \left[(k_3 + k_{-2}) (\langle C_1 \rangle^\gamma + \tilde{C}_1) - k_2 (\langle C_2 \rangle^\gamma + \tilde{C}_2) \right] dA \\ &- \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa} \mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int \left[k_{-3} (\langle C_3 \rangle^\gamma + \tilde{C}_3) \right] dA = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa} \mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int \left[(k_3 + k_{-2}) \langle C_1 \rangle^\gamma \left(1 + \frac{\tilde{C}_1}{\langle C_1 \rangle^\gamma} \right) \right] dA \\ &- \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa} \mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int \left[k_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \left(1 + \frac{\tilde{C}_2}{\langle C_2 \rangle^\gamma} \right) - k_{-3} \langle C_3 \rangle^\gamma \left(1 + \frac{\tilde{C}_3}{\langle C_3 \rangle^\gamma} \right) \right] dA \end{aligned} \quad (\text{A.57})$$

Nota-se que a região de integração é sobre a área interfacial $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$. Para todos os problemas práticos de difusão de fluidos e reação em meios porosos, o desvio espacial da concentração, \tilde{C}_A , é pequeno quando comparado à concentração média intrínseca, conforme Whitaker (1999), isto é,

$$\tilde{C}_{i\gamma} \ll \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma. \quad (\text{A.58})$$

Portanto, considerando a restrição (A.58), é possível negligenciar alguns termos da Equação (A.57), obtendo-se a forma

$$\langle R_1 \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa} \mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int \left[(k_3 + k_{-2}) \langle C_1 \rangle^\gamma - k_2 \langle C_2 \rangle^\gamma - k_{-3} \langle C_3 \rangle^\gamma \right] dA. \quad (\text{A.59})$$

Agora usando a propriedade de soma de integrais e considerando k_{-2} , k_2 , k_{-3} e k_3 constantes, tem-se

$$\begin{aligned} \langle R_1 \rangle_{\gamma\kappa} &= \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa} \mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int \left[(k_3 + k_{-2}) \langle C_1 \rangle^\gamma - k_2 \langle C_2 \rangle^\gamma - k_{-3} \langle C_3 \rangle^\gamma \right] dA \\ &= (k_3 + k_{-2}) \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa} \mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int \langle C_1 \rangle^\gamma dA - k_2 \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa} \mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int \langle C_2 \rangle^\gamma dA \\ &- k_{-3} \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa} \mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int \langle C_3 \rangle^\gamma dA, \end{aligned} \quad (\text{A.60})$$

então reescrevendo e usando a definição de concentração média na área, chega-se a

$$\langle R_1 \rangle_{\gamma\kappa} = (k_3 + k_{-2}) \langle \langle C_1 \rangle^\gamma \rangle_{\gamma\kappa} - k_2 \langle \langle C_2 \rangle^\gamma \rangle_{\gamma\kappa} - k_{-3} \langle \langle C_3 \rangle^\gamma \rangle_{\gamma\kappa}. \quad (\text{A.61})$$

Agora, deve-se mostrar a validade das identidades:

$$\left\langle \langle C_1 \rangle^\gamma \right\rangle_{\gamma k} = \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x \quad (\text{A.62})$$

$$\left\langle \langle C_2 \rangle^\gamma \right\rangle_{\gamma k} = \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x \quad (\text{A.63})$$

$$\left\langle \langle C_3 \rangle^\gamma \right\rangle_{\gamma k} = \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x. \quad (\text{A.64})$$

De fato, pois estendendo o termo $\langle C_1 \rangle^\gamma$ por série de Taylor em uma vizinhança do centroide \mathbf{x} , tem-se,

$$\begin{aligned} \langle C_1 \rangle^\gamma &= \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.65})$$

Realizando uma análise da ordem de grandeza dos termos da série da Equação (A.65), verifica-se que

$$\begin{aligned} \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} &= \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + \mathcal{O} \left(\frac{r_0 \langle C_A \rangle^\gamma}{L_c} \right) + \frac{1}{2} \mathcal{O} \left(\frac{r_0^2 \nabla \langle C_A \rangle^\gamma}{L_c} \right) + \dots \\ &= \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + \mathcal{O} \left[\left(\frac{r_0}{L_c} \right) \langle C_A \rangle^\gamma \right] + \frac{1}{2} \mathcal{O} \left[\left(\frac{r_0^2}{L_c L_{c1}} \right) \langle C_A \rangle^\gamma \right] + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.66})$$

Então, considerando as restrições de comprimento de escala

$$\left(\frac{r_0}{L_c} \right) \ll 1 \text{ e } \left(\frac{r_0^2}{L_c L_{c1}} \right) \ll 1, \quad (\text{A.67})$$

pode-se negligenciar todos os termos da série da Equação (A.66), exceto o primeiro termo. Então, reescreve-se a Equação (A.66) da forma

$$\langle C_1 \rangle^\gamma = \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x. \quad (\text{A.68})$$

Portanto a identidade da Equação (A.62) é da forma

$$\left\langle \langle C_1 \rangle^\gamma \right\rangle_{\gamma k} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma k}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma k}} \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x dA \quad (\text{A.69})$$

e considerando que a concentração média intrínseca é constante em relação a integral, tem-se

$$\langle \langle C_1 \rangle^\gamma \rangle_{\gamma k} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma k}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma k}} \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x dA = \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma k}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma k}} dA = \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x . \quad (\text{A.70})$$

Analogamente, a partir das Equações (A.63) e (A.64), a Equação (A.61) pode ser escrita da forma

$$\langle R_1 \rangle_{\gamma k} = (k_3 + k_{-2}) \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x - k_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-3} \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x . \quad (\text{A.71})$$

Por praticidade na notação, pode-se escrever a Equação (A.71) da forma

$$\langle R_1 \rangle_{\gamma k} = \langle R_1 \rangle^\gamma \Big|_x . \quad (\text{A.72})$$

De maneira análoga mostra-se que as Equações (3.9) e (3.10), podem ser escritas na forma das Equações (A.73) e (A.74),

$$\langle R_2 \rangle_{\gamma k} = (k_2 + k_{-1}) \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_1 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-2} \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x \quad (\text{A.73})$$

$$\langle R_3 \rangle_{\gamma k} = (k_1 + k_{-3}) \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-1} \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_3 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x . \quad (\text{A.74})$$

Isto é,

$$\langle R_2 \rangle_{\gamma k} = \langle R_2 \rangle^\gamma \Big|_x \quad (\text{A.75})$$

$$\langle R_3 \rangle_{\gamma k} = \langle R_3 \rangle^\gamma \Big|_x . \quad (\text{A.76})$$

Portanto pode-se reescrever a Equação (A.54) da forma geral

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{E}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] + \delta_i a_v \Big|_{\gamma k} \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x . \quad (\text{A.77})$$

Para um melhor entendimento, a cada termo de reação, tem-se as Equações (A.78), (A.79) e (A.80), isto é,

Para $i=1$,

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{E}_{1\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma k}} \mathbf{n}_{\gamma k} \tilde{C}_{1\gamma} dA \right) \right] \quad (\text{A.78})$$

$$+ \delta_1 a_v \Big|_{\gamma k} \left[(k_3 + k_{-2}) \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x - k_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-3} \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x \right] .$$

Para $i=2$,

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{Q}_{2\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{2\gamma} dA \right) \right] \quad (\text{A.79})$$

$$+ \delta_2 a_v|_{\gamma\kappa} \left[(k_2 + k_{-1}) \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_1 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-2} \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x \right].$$

Para $i=3$,

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{Q}_{3\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{3\gamma} dA \right) \right] \quad (\text{A.80})$$

$$+ \delta_3 a_v|_{\gamma\kappa} \left[(k_1 + k_{-3}) \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-1} \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_3 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x \right].$$

Nota-se que para ter a equação governante como variável dependente $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ deve-se atacar o primeiro empecilho, isto é, encontrar uma representação matemática de $\tilde{C}_{i\gamma}$ em termos da concentração média intrínseca. Para finalmente se obter a forma fechada da equação governante para a microescala. Então se desenvolve o chamado Problema de Fechamento.

Problema de Fechamento na Microescala

O chamado problema de fechamento neste caso resume-se a atacar o primeiro empecilho, supracitado. O problema de fechamento é obtido subtraindo-se a Equação (A.1) da Equação (A.77) e pela aplicação da definição de decomposição espacial da concentração pontual, dada na Equação (A.23), obtendo-se

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_{i\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma})}_{\text{Termo Difusivo}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{Termo Fonte Difusivo}} \quad (\text{A.81})$$

$$- \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{Q}_{i\gamma}}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right)}_{\text{Termo Não Local}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \delta_i a_v|_{\gamma\kappa} \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x}_{\text{Termo de Reação}}$$

Agora faz-se algumas estimativas de ordem de grandeza para simplificar a Equação (A.81). Inicialmente, faz-se uma estimativa de ordem de grandeza para o termo não local. Chama-se “termo não local”

por este termo envolver valores de C_{iy} associados com outros pontos que o centroide do volume médio. Então,

$$\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{Q}_{iy}}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{iy} dA \right) = O \left[\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} a_v|_{\gamma\kappa} \mathcal{Q}_{iy} \tilde{C}_{iy}}{L} \right] = O \left[\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} \mathcal{Q}_{iy} \tilde{C}_{iy}}{\ell_\gamma L} \right], \quad (\text{A.82})$$

sendo que L é o comprimento característico associado ao divergente e a área interfacial por unidade de volume é estimada por

$$a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}}{\omega} = O \left[\frac{\ell_\gamma^2}{\ell_\gamma^3} \right] = O \left[\ell_\gamma^{-1} \right]. \quad (\text{A.83})$$

O termo de difusão presente na Equação (A.81) pode ser estimado da forma

$$\nabla \cdot \left(\mathcal{Q}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy} \right) = O \left[\frac{\mathcal{Q}_{iy} \tilde{C}_{iy}}{\ell_\gamma^2} \right] \quad (\text{A.84})$$

reconhecendo que o comprimento de escala associado ao desvio espacial da concentração \tilde{C}_{iy} varia na microescala, ou seja, no comprimento de escala ℓ_γ . Então, ℓ_γ é o comprimento característico associado com o gradiente de \tilde{C}_{iy} . Portanto considerando $\ell_\gamma \ll L$, tem-se que

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{Q}_{iy}}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{iy} dA \right) &= O \left[\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} \mathcal{Q}_{iy} \tilde{C}_{iy}}{\ell_\gamma L} \right] \\ &\ll O \left[\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} \mathcal{Q}_{iy} \tilde{C}_{iy}}{\ell_\gamma \ell_\gamma} \right] < O \left[\frac{\mathcal{Q}_{iy} \tilde{C}_{iy}}{\ell_\gamma^2} \right] \\ &= \nabla \cdot \left(\mathcal{Q}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.85})$$

Então a partir dessa análise de ordem de grandeza é possível negligenciar o termo não local presente na Equação (A.81), considerando a restrição de comprimento de escala $\ell_\gamma \ll L$, isto é,

$$\underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{Q}_{iy}}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{iy} dA \right)}_{\text{Termo Não Local}} \ll \underbrace{\nabla \cdot \left(\mathcal{Q}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy} \right)}_{\text{Termo Difusivo}} \quad (\text{A.86})$$

Analisando agora a ordem de grandeza do termo de acúmulo em relação à do termo difusivo, pode-se considerar o problema de fechamento como quasi-estacionário. Isto é,

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_{iy}}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} \ll \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{S}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy})}_{\text{Termo Difusivo}} \quad (\text{A.87})$$

quando satisfeita a restrição de escala de tempo

$$\frac{\mathcal{S}_{iy} t^*}{\ell_\gamma^2} \gg 1, \quad (\text{A.88})$$

sendo que t^* é o tempo característico do processo.

A condição de contorno para \tilde{C}_{iy} , obtém-se substituindo a Equação (A.23) e a Equação (A.5) na Equação (3.2), então para espécie química $i=L$, tem-se:

$$\begin{aligned} \text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy} - \delta_i \left[(k_3 + k_{-2}) \tilde{C}_{1\gamma} - k_2 \tilde{C}_{2\gamma} - k_{-3} \tilde{C}_{3\gamma} \right] = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{iy} \nabla \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma \\ + \delta_i \left[(k_3 + k_{-2}) \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma - k_2 \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma - k_{-3} \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma \right], \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \end{aligned} \quad (\text{A.89})$$

Por uma questão de praticidade define-se

$$\delta_i \tilde{R}_1 = \delta_i (k_3 + k_{-2}) \tilde{C}_1 - k_2 \tilde{C}_2 - k_{-3} \tilde{C}_3 \quad (\text{A.90})$$

Então rearranjando a Equação (A.89) é possível reescrevê-la da forma

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy} - \delta_i \tilde{R}_1 = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{iy} \nabla \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma + \delta_i \langle R_1 \rangle^\gamma, \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.91})$$

Da mesma forma que foi realizada na Equação (A.57) e considerando a restrição $\tilde{C}_{iy} \ll \langle C_{iy} \rangle^\gamma$, trata-se melhor a condição de contorno chegando-se na forma

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy} + \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{iy} \nabla \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma = \\ + \delta_i \left[(k_3 + k_{-2}) \left(\langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{1\gamma} \right) - k_2 \left(\langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{2\gamma} \right) - k_{-3} \left(\langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{3\gamma} \right) \right] \\ \Rightarrow \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy} + \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{iy} \nabla \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma = \\ + \delta_i \left[(k_3 + k_{-2}) \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{1\gamma}}{\langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma} \right) - k_2 \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{2\gamma}}{\langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma} \right) - k_{-3} \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{3\gamma}}{\langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma} \right) \right] \\ \Rightarrow \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy} + \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{iy} \nabla \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma = \\ + \delta_i \left[(k_3 + k_{-2}) \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma - k_2 \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma - k_{-3} \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma \right] \\ \Rightarrow \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{iy} \nabla \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma + \delta_i \langle R_1 \rangle^\gamma \end{aligned} \quad (\text{A.92})$$

De maneira análoga para as espécies químicas $i= 2$ e $i=3$, verifica-se as Equações:

$$\begin{aligned} \text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{2\gamma} \nabla \tilde{C}_{2\gamma} - \delta_2 \left[(k_2 + k_{-1}) \tilde{C}_{2\gamma} - k_1 \tilde{C}_{3\gamma} - k_{-2} \tilde{C}_{1\gamma} \right] = -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{2\gamma} \nabla \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma \\ + \delta_2 \left[(k_2 + k_{-1}) \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma - k_1 \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma - k_{-2} \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma \right], \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma k} \end{aligned} \quad (\text{A.93})$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{3\gamma} \nabla \tilde{C}_{3\gamma} - \delta_2 \left[(k_1 + k_{-3}) \tilde{C}_{3\gamma} - k_{-1} \tilde{C}_{2\gamma} - k_3 \tilde{C}_{1\gamma} \right] = -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{3\gamma} \nabla \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma \\ + \delta_2 \left[(k_1 + k_{-3}) \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma - k_{-1} \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma - k_3 \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma \right], \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma k} \end{aligned} \quad (\text{A.94})$$

Reescrevendo as Equações (A.93) e (A.94) na forma da Equação (A.91), tem-se

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{2\gamma} \nabla \tilde{C}_{2\gamma} - \delta_2 \tilde{R}_2 = -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{2\gamma} \nabla \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma + \delta_2 \langle R_2 \rangle^\gamma, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma k} \quad (\text{A.95})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{3\gamma} \nabla \tilde{C}_{3\gamma} - \delta_3 \tilde{R}_3 = -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{3\gamma} \nabla \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma + \delta_3 \langle R_3 \rangle^\gamma, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma k} \quad (\text{A.96})$$

De maneira análoga ao tratamento realizado na Equação (A.92), pode-se reescrever as Equações (A.95) e (A.96) na forma

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{2\gamma} \nabla \tilde{C}_{2\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{2\gamma} \nabla \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma + \delta_2 \langle R_2 \rangle^\gamma, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma k} \quad (\text{A.97})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{3\gamma} \nabla \tilde{C}_{3\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{3\gamma} \nabla \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma + \delta_3 \langle R_3 \rangle^\gamma, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma k} \quad (\text{A.98})$$

Portanto é possível expressar a C.C.1 de maneira geral pela Equação (A.99) dada por

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \delta_i \langle R_i \rangle^\gamma, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma k} \quad (\text{A.99})$$

Para completar o problema de valor de contorno para $\tilde{C}_{i\gamma}$, representa-se a condição de contorno e inicial, sugeridas pelas Equações (3.3) e (3.4), como

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{H}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{A.100})$$

$$\text{C.I } \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{I}(r), \quad \text{em } t=0 \quad (\text{A.101})$$

sendo que

$$\mathcal{H}(r, t) = \mathcal{F}(r, t) - \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \quad (\text{A.102})$$

$$\mathcal{I}(r) = \mathcal{G}_{i\gamma}(r) - \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \quad (\text{A.103})$$

No entanto se a condição de regime quasi-estacionário é satisfeita, a condição inicial do problema pode ser descartada. Portanto o problema de fechamento, com as simplificações efetuadas, pode ser reescrito da forma

$$\nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right) = \varepsilon_\gamma^{-1} \left(\nabla \mathcal{E}_\gamma \right) \cdot \left(\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) + \varepsilon_\gamma^{-1} \delta_i a_v \Big|_{\gamma k} \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x \quad (\text{A.104})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \delta_i \langle R_i \rangle^\gamma, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.105})$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{F}(r,t) - \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = \mathcal{H}_i(r,t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\epsilon} \quad (\text{A.106})$$

Nota-se que neste problema de valor de contorno, denominado problema de fechamento, existem termos como $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ que tornam o problema impossível de resolução já que se tem duas variáveis dependentes e uma única equação. Então se verifica a possibilidade de simplificações deste problema, avaliado a influência destes termos, através de estimativa da magnitude da contribuição.

Inicialmente faz-se uma análise de ordem de grandeza dos termos presentes na Equação (A.104), isto é,

$$\nabla \tilde{C}_{i\gamma} = O \left[\frac{\tilde{C}_{i\gamma}}{\ell_\gamma} \right]. \quad (\text{A.107})$$

Então,

$$\nabla \cdot (\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma}) = O \left[\frac{\mathcal{E}_{i\gamma} \tilde{C}_{i\gamma}}{\ell_\gamma^2} \right]. \quad (\text{A.108})$$

Também se tem,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma) + \varepsilon_\gamma^{-1} a_{v|\gamma\kappa} \delta_i \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x &= O \left[\left(\frac{1}{L_\varepsilon} \right) \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right] \\ &+ O \left[\frac{\delta_i a_{v|\gamma\kappa} \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x}{\varepsilon_\gamma} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.109})$$

tal que,

$$\nabla \varepsilon_\gamma = O \left[\frac{\varepsilon_\gamma}{L_\varepsilon} \right] \text{ e } O[\delta_i] = O[1]. \quad (\text{A.110})$$

Portanto pode se escrever a estimativa

$$\tilde{C}_{i\gamma} \Big|_{\text{Volume}} = O \left[\left(\frac{\ell_\gamma}{L_\varepsilon} \right) \ell_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma, \frac{\ell_\gamma^2}{\varepsilon_\gamma} \left(\frac{a_{v|\gamma\kappa}}{\mathcal{E}_{i\gamma}} \right) \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x \right]. \quad (\text{A.111})$$

Para espécie química $i=1$,

$$\tilde{C}_{1\gamma} \Big|_{Volume} = O \left[\begin{array}{l} \left(\frac{\ell_\gamma}{L_e} \right) \ell_\gamma \nabla \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma, \\ \frac{\ell_\gamma^2}{\varepsilon_\gamma} \left(\frac{a_v |_{\gamma x}}{\mathcal{Q}_{1\gamma}} \right) \left((k_3 + k_{-2}) \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x - k_2 \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-3} \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right) \end{array} \right] \quad (\text{A.112})$$

Para espécie química $i=2$,

$$\tilde{C}_{2\gamma} \Big|_{Volume} = O \left[\begin{array}{l} \left(\frac{\ell_\gamma}{L_e} \right) \ell_\gamma \nabla \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma, \\ \frac{\ell_\gamma^2}{\varepsilon_\gamma} \left(\frac{a_v |_{\gamma x}}{\mathcal{Q}_{2\gamma}} \right) \left((k_2 + k_{-1}) \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x - k_1 \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-2} \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right) \end{array} \right] \quad (\text{A.113})$$

Para espécie química $i=3$,

$$\tilde{C}_{3\gamma} \Big|_{Volume} = O \left[\begin{array}{l} \left(\frac{\ell_\gamma}{L_e} \right) \ell_\gamma \nabla \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma, \\ \frac{\ell_\gamma^2}{\varepsilon_\gamma} \left(\frac{a_v |_{\gamma x}}{\mathcal{Q}_{3\gamma}} \right) \left((k_1 + k_{-3}) \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-1} \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x - k_3 \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right) \end{array} \right] \quad (\text{A.114})$$

Analogamente faz-se uma análise de ordem de grandeza dos termos da condição de contorno dada pela Equação (A.105), isto é,

$$\tilde{C}_{i\gamma} \Big|_{Superficie} = O \left[\left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right) \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma, \left(\frac{\ell_\gamma}{\mathcal{Q}_{i\gamma}} \right) \langle R_i \rangle^\gamma \right] \quad (\text{A.115})$$

Para espécie química $i=1$,

$$\tilde{C}_{1\gamma} \Big|_{Superficie} = O \left[\begin{array}{l} \left(\frac{\ell_\gamma}{L_c} \right) \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma, \\ \left(\frac{\ell_\gamma}{\mathcal{Q}_{1\gamma}} \right) \left((k_3 + k_{-2}) \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma - k_2 \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma - k_{-3} \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma \right) \end{array} \right] \quad (\text{A.116})$$

Para espécie química $i=2$,

$$\tilde{C}_{2\gamma} \Big|_{Superficie} = O \left[\begin{array}{l} \left(\frac{\ell_\gamma}{L_c} \right) \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma, \\ \left(\frac{\ell_\gamma}{\mathcal{Q}_{2\gamma}} \right) \left((k_2 + k_{-1}) \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma - k_1 \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma - k_{-2} \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma \right) \end{array} \right] \quad (\text{A.117})$$

Para espécie química $i=3$,

$$\tilde{C}_{3\gamma} \Big|_{\text{Superfície}} = O \left[\begin{array}{l} \left(\frac{\ell_\gamma}{L_c} \right) \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma, \\ \left(\frac{\ell_\gamma}{\mathcal{Q}_{3\gamma}} \right) \left((k_1 + k_{-3}) \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma - k_{-1} \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma - k_3 \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma \right) \end{array} \right] \quad (\text{A.118})$$

Então é fácil ver na Equação (A.115) que o termo $\left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right) \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \ll 1$,

pois $\ell_\gamma \ll L$. Também é possível verificar que

$$\left(\frac{\ell_\gamma}{\mathcal{Q}_{i\gamma}} \right) \langle R_i \rangle^\gamma \ll 1, \quad i = 1, 2, 3. \quad (\text{A.119})$$

De fato, pois:

para espécie química $i=1$

$$\left(\frac{\ell_\gamma (k_3 + k_{-2})}{\mathcal{Q}_{1\gamma}} \right) = \phi_{11}^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2, \quad (\text{A.120})$$

$$\left(\frac{\ell_\gamma k_2}{\mathcal{Q}_{1\gamma}} \right) = \phi_{12}^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2, \quad (\text{A.121})$$

$$\left(\frac{\ell_\gamma k_{-3}}{\mathcal{Q}_{1\gamma}} \right) = \phi_{13}^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2; \quad (\text{A.122})$$

para espécie química $i=2$

$$\left(\frac{\ell_\gamma (k_2 + k_{-1})}{\mathcal{Q}_{2\gamma}} \right) = \phi_{21}^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2, \quad (\text{A.123})$$

$$\left(\frac{\ell_\gamma k_1}{\mathcal{Q}_{2\gamma}} \right) = \phi_{22}^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2, \quad (\text{A.124})$$

$$\left(\frac{\ell_\gamma k_{-2}}{\mathcal{Q}_{2\gamma}} \right) = \phi_{23}^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2; \quad (\text{A.125})$$

para espécie química $i=3$

$$\left(\frac{\ell_\gamma (k_1 + k_{-3})}{\mathcal{Q}_{3\gamma}} \right) = \phi_{31}^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2, \quad (\text{A.126})$$

$$\left(\frac{\ell_\gamma k_{-1}}{\mathcal{Q}_{3\gamma}} \right) = \phi_{32}^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2, \quad (\text{A.127})$$

$$\left(\frac{\ell_\gamma k_3}{\mathcal{Q}_{3\gamma}} \right) = \phi_{33}^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2. \quad (\text{A.128})$$

sendo que ϕ_{11} , ϕ_{12} , ϕ_{13} , ϕ_{21} , ϕ_{22} , ϕ_{23} , ϕ_{31} , ϕ_{32} e ϕ_{33} representam módulos de Thiele, dados por:

para espécie química $i=1$

$$\phi_{11} = L \sqrt{\frac{a_v (k_3 + k_{-2})}{\mathcal{Q}_{1\gamma}}}, \quad (\text{A.129})$$

$$\phi_{12} = L \sqrt{\frac{a_v k_2}{\mathcal{Q}_{1\gamma}}}, \quad (\text{A.130})$$

$$\phi_{13} = \sqrt{\frac{a_v k_{-3}}{\mathcal{Q}_{1\gamma}}}; \quad (\text{A.131})$$

para espécie química $i=2$

$$\phi_{21} = L \sqrt{\frac{a_v (k_2 + k_{-1})}{\mathcal{Q}_{2\gamma}}}, \quad (\text{A.132})$$

$$\phi_{22} = L \sqrt{\frac{a_v k_1}{\mathcal{Q}_{2\gamma}}}, \quad (\text{A.133})$$

$$\phi_{23} = L \sqrt{\frac{a_v k_{-2}}{\mathcal{Q}_{2\gamma}}}; \quad (\text{A.134})$$

para espécie química $i=3$

$$\phi_{31} = L \sqrt{\frac{a_v (k_1 + k_{-3})}{\mathcal{Q}_{3\gamma}}}, \quad (\text{A.135})$$

$$\phi_{32} = L \sqrt{\frac{a_v k_{-1}}{\mathcal{Q}_{3\gamma}}}, \quad (\text{A.136})$$

$$\phi_{33} = L \sqrt{\frac{a_v k_3}{\mathcal{Q}_{3\gamma}}}. \quad (\text{A.137})$$

Nesta representação o comprimento característico macroscópico, L , pode ser o diâmetro da partícula (CARBERRY, 1976), e a menor escala de comprimento, ℓ_γ , é da $a_v = \ell_\gamma^{-1}$. Segundo Whitaker (1999) para problemas práticos de projeto de reator, o módulo de Thiele é usualmente menor que 10, isto é, $\phi_{ij}^2 = 100$, $i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, 3$, então considerando restrição de magnitude $\ell_\gamma \ll L$, tem-se

$$\frac{\ell_\gamma}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \ll 1. \quad (\text{A.138})$$

Logo é fácil verificar a estimativa (A.119). Portanto pode-se concluir a afirmação feita em (A.58) de que, sobre a interface, o desvio espacial da concentração $\tilde{C}_{i\gamma}$ é muito menor do que a concentração média intrínseca $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$. E pela restrição $\ell_\gamma \ll L_c$, para meios porosos ordenados ou desordenados, mostra-se que a contribuição para o campo de $\tilde{C}_{i\gamma}$ do termo fonte de $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na Equação (A.111) é muito menor do que a contribuição do termo fonte de $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na condição de contorno, Equação (A.115). Também é possível verificar que o termo $\varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right)$ da Equação (A.104) pode ser negligenciado.

Aqui pode se concluir a afirmação feita em (A.58) de que, sobre a interface, o desvio espacial da concentração $\tilde{C}_{i\gamma}$ é muito menor do que a concentração média intrínseca $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$.

Portanto a restrição $\ell_\gamma \ll L_c$, para meios porosos ordenados ou desordenados, mostra que a contribuição para o campo de $\tilde{C}_{i\gamma}$ do termo fonte de $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na Equação (A.111) é muito menor do que a contribuição do termo fonte de $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na condição de contorno, Equação (A.115). Também é possível verificar que o termo $\varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right)$ da Equação (A.104) pode ser negligenciado.

Portanto o problema de valor de contorno para o desvio da

concentração é reescrito da forma

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = \left(\frac{\delta_i a_v |_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{Q}_{i\gamma}} \right) \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x \quad (\text{A.139})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \delta_i \langle R_i \rangle^\gamma, \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.140})$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{H}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_e. \quad (\text{A.141})$$

mas nota-se que ainda não é possível determinar uma solução para este problema de valor de contorno, pois não se conhece a função $\mathcal{H}_i(r, t)$. Por isso trata-se com um problema local.

Problema de Fechamento Local

Conforme já foi visto na secção 3.1.1, pelos estudos de Ryan *et al.*, (1981) e Quintard e Whitaker, (1993) pode-se propor a solução do problema de fechamento em uma região representativa (Figura 3.5) e substituir as condições de contorno que não são conhecidas por condições periódicas, chegando ao problema de fechamento:

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = \left(\frac{\delta_i a_v |_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{Q}_{i\gamma}} \right) \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x \quad (\text{A.142})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \delta_i \langle R_i \rangle^\gamma, \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.143})$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma}(r + \ell_j) = \tilde{C}_{i\gamma}(r), \quad \text{em } \mathcal{A}_e \quad (\text{A.144})$$

sendo que ℓ_j , $j=1, 2, 3$ representam os vetores “lattice” que descrevem um meio poroso periódico espacialmente (WHITAKER, 1999). Verifica-se a consistência da condição de periodicidade com as Equações (A.142) e (A.143) se a geometria da região representativa for periódica espacialmente e os termos fontes dentro da célula unitária forem ou constantes ou também periódicos espacialmente. No entanto $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ é constante se $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ for zero, então há algumas aproximações a serem feitas para garantir a condição periódica espacialmente sobre $\tilde{C}_{i\gamma}$. Estas aproximações são feitas através de expansões em série de Taylor das variáveis $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ em uma vizinhança do centro \mathbf{x} da região representativa, obtendo-se as expressões

$$\begin{aligned} \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma &= \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.145})$$

$$\begin{aligned} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma &= \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.146})$$

sendo que \mathbf{x} representa o centroide do volume de controle e \mathbf{y}_γ corresponde ao vetor localização dos diversos pontos na fase γ relativos ao centroide. Consideram-se as ordens de grandeza dos termos das Equações (A.145) e (A.146),

$$\mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = O \left[\left(\frac{r_o}{L_c} \right) \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right] \quad (\text{A.147})$$

$$\mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = O \left[\left(\frac{r_o}{L_{c1}} \right) \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right], \quad (\text{A.148})$$

sendo que o vetor \mathbf{y}_γ é da ordem de magnitude do raio do volume de controle da microescala (r_0), e L_c e L_{c1} são os comprimentos característicos associados com a primeira e segunda derivada, sendo estes aproximadamente iguais e correspondentes ao diâmetro médio da região porosa.

Nota-se que impondo as restrições de comprimento de escala,

$$\frac{r_o}{L_c} \ll 1; \quad \frac{r_o}{L_{c1}} \ll 1; \quad \frac{r_o^2}{L_{c1}L_c} \ll 1; \quad (\text{A.149})$$

é possível negligenciar todos os termos de derivadas das Equações (A.145) e (A.146).

Finalmente o problema de fechamento tem a forma

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = \left(\frac{\delta_i a_v}{\varepsilon_\gamma \mathcal{L}_{i\gamma}} \Big|_{\gamma\kappa} \right) \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \quad (\text{A.150})$$

$$\text{C.C.1} \quad n_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{L}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = -n_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{L}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \delta_i \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}, \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.151})$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad \text{em } \mathcal{S}_\gamma \quad (\text{A.152})$$

sendo que $\langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x$ para $i = 1, 2, 3$ e da forma:

$$\langle R_1 \rangle^\gamma = (k_3 + k_{-2}) \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x - k_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-3} \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x \quad (\text{A.153})$$

$$\langle R_2 \rangle^\gamma = (k_2 + k_{-1}) \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_1 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-2} \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x \quad (\text{A.154})$$

$$\langle R_3 \rangle^\gamma = (k_1 + k_{-3}) \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-1} \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_3 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x \quad (\text{A.155})$$

Então pelo Princípio da Superposição, propõe-se a uma solução do Problema de Fechamento Local na forma

$$\tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{b}_{i\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x + s_{i\gamma} \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x + \psi_{i\gamma}. \quad (\text{A.156})$$

As variáveis $\mathbf{b}_{i\gamma}$, $s_{i\gamma}$ e $\psi_{i\gamma}$ são referenciadas como variáveis de fechamento e são soluções dos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{i\gamma} = 0 \quad (\text{A.157})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.158})$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{A.159})$$

Problema II

$$\nabla^2 s_{i\gamma} = \left(\frac{\delta_i a_v \Big|_{\gamma\kappa}}{\mathcal{E}_\gamma \mathcal{S}_{i\gamma}} \right) \quad (\text{A.160})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = \left(\frac{\delta_i}{\mathcal{S}_{i\gamma}} \right), \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.161})$$

$$\text{Periodicidade: } s_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = s_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{A.162})$$

Problema III

$$\nabla^2 \psi_{i\gamma} = 0 \quad (\text{A.163})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi_{i\gamma} = 0, \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \quad (\text{A.164})$$

$$\text{Periodicidade: } \psi_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \psi_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{A.165})$$

No terceiro problema de fechamento pode-se verificar que uma solução válida para o problema é a variável $\psi_{i\gamma}$ igual a uma constante. Visto que, para a resolução do campo de desvio da concentração, emprega-se um modelo de meio poroso periódico espacialmente, a contribuição de $\psi_{i\gamma}$ para a forma fechada da equação governante para microescala é nula.

Forma Fechada da Equação para Microescala

Substituindo a solução do problema de fechamento para o desvio $\tilde{C}_{i\gamma}$, dada na Equação (3.44), na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca na Equação (3.21), tem-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \mathcal{D}_{i\gamma} \frac{\varepsilon_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x dA \right. \\ \left. + \mathcal{D}_{i\gamma} \frac{\varepsilon_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_{i\gamma} \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x dA + \mathcal{D}_{i\gamma} \frac{\varepsilon_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \psi_{i\gamma} dA \right] \\ + \delta_i a_v \Big|_{\gamma\kappa} \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x \end{aligned} \quad (\text{A.166})$$

sendo que $\varepsilon_\gamma = \frac{\mathcal{V}_\gamma}{\mathcal{V}_\omega} \Rightarrow \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} = \frac{\varepsilon_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma}$.

Considerando que a contribuição de $\psi_{i\gamma}$ para a forma fechada da equação governante para microescala é nula e rearranjando a Equação (A.166), tem-se a forma fechada da equação de transporte para a fase γ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} dA \right) \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right] \right\} \\ + \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_{i\gamma} dA \right) \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x \right] \right\} + \delta_i a_v \Big|_{\gamma\kappa} \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x \end{aligned} \quad (\text{A.167})$$

Nota-se que $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x$, pois a expansão em série de Taylor foi realizada em uma vizinhança da origem do volume de controle (centroide \mathbf{x}) e o termo $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x$ só foi considerado constante perante

a região de integração, conforme pode-se verificar na ilustração da Figura 2.15. Então define-se,

$$\mathbf{D}_{eff\ i} |_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_{\gamma}} \int_{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} dA \right) \quad (\text{A.168})$$

e

$$\mathbf{u}_{i\gamma} = \frac{1}{\mathcal{V}_{\gamma}} \int_{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma} s_{i\gamma}}{\delta_i} \right) dA \quad (\text{A.169})$$

a Equação (A.167) fica da forma,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\varepsilon_{\gamma} \mathbf{D}_{eff\ i} |_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} \right) + \nabla \cdot \left(\varepsilon_{\gamma} \mathbf{u}_i \delta_i \langle R_i \rangle^{\gamma} |_x \right) \\ & + a_v |_{\gamma\kappa} \delta_i \langle R_i \rangle^{\gamma} |_x \end{aligned} \quad (\text{A.170})$$

sendo que $\mathbf{D}_{eff\ i} |_{\gamma\kappa}$ é o tensor difusividade efetiva da espécie i .

O termo $\nabla \cdot \left(\varepsilon_{\gamma} \mathbf{u}_i \delta_i \langle R_i \rangle^{\gamma} |_x \right)$ da Equação (A.170) pode ter um tratamento da mesma forma de um termo semelhante que aparece na teoria da difusão e reação heterogênea em um meio poroso do estudo de Ryan *et al.* (1981). Trata-se de um termo de transporte convectivo causado pela reação heterogênea. A seguir mostra-se que este termo tem uma contribuição ao campo de $\langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}$ muito pequena comparada ao termo fonte gerador.

Para obter a ordem de grandeza do termo $\mathbf{u}_{i\gamma}$ pode-se usar a primeira condição de contorno do problema de valor de contorno dado pela Equação (3.49), já que no termo $\mathbf{u}_{i\gamma}$ consta a integral sobre $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$, isto é,

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = \frac{\delta_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \Rightarrow \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla s_{i\gamma}}{\delta_i} \right) = 1 \quad (\text{A.171})$$

Como,

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla s_{i\gamma}}{\delta_i} \right) = O \left[\frac{\mathcal{D}_{i\gamma} s_{i\gamma}}{\delta_i \ell_{\gamma}} \right] \quad (\text{A.172})$$

$$\Rightarrow O \left[\frac{\mathcal{D}_{i\gamma} s_{i\gamma}}{\delta_i \ell_{\gamma}} \right] = O[1] \Rightarrow O \left[\frac{\mathcal{D}_{i\gamma} s_{i\gamma}}{\delta_i} \right] = O[\ell_{\gamma}]$$

Então,

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{i\gamma} &= \frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathcal{Q}_{i\gamma} S_{i\gamma}}{\delta_i} \right) dA = O \left[\ell_\gamma \frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right] \\ &= O \left[\frac{\ell_\gamma}{\mathcal{E}_\gamma} \frac{1}{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right] = O \left[-\nabla \mathcal{E}_\gamma \frac{\ell_\gamma}{\mathcal{E}_\gamma} \right] = O \left[\frac{\ell_\gamma}{L_\varepsilon} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.173})$$

Portanto as ordens de grandeza nos termos que envolvem \mathbf{u}_γ

são:

Para a espécie química $i=1$,

$$\begin{aligned} &\nabla \cdot \left(\mathcal{E}_\gamma \mathbf{u}_{1\gamma} \delta_1 \langle R_1 \rangle^\gamma \Big|_x \right) \\ &= O \left[\left(\frac{\ell_\gamma}{LL_\varepsilon} \right) \mathcal{E}_\gamma \left((k_3 + k_{-2}) \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x - k_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-3} \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.174})$$

Para a espécie química $i=2$,

$$\begin{aligned} &\nabla \cdot \left(\mathcal{E}_\gamma \mathbf{u}_{2\gamma} \delta_2 \langle R_2 \rangle^\gamma \Big|_x \right) \\ &= O \left[\left(\frac{\ell_\gamma}{LL_\varepsilon} \right) \mathcal{E}_\gamma \left((k_2 + k_{-1}) \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_1 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-2} \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.175})$$

Para a espécie química $i=3$,

$$\begin{aligned} &\nabla \cdot \left(\mathcal{E}_\gamma \mathbf{u}_{3\gamma} \delta_3 \langle R_3 \rangle^\gamma \Big|_x \right) \\ &= O \left[\left(\frac{\ell_\gamma}{LL_\varepsilon} \right) \mathcal{E}_\gamma \left((k_1 + k_{-3}) \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-1} \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_3 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.176})$$

As ordens de grandeza do último termo da Equação (A.170) são:

Para a espécie química $i=1$,

$$a_v \Big|_{\gamma\kappa} \delta_1 \langle R_1 \rangle^\gamma \Big|_x = O \left[\frac{1}{\ell_\gamma} \left((k_3 + k_{-2}) \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x - k_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-3} \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x \right) \right] \quad (\text{A.177})$$

Para a espécie química $i=2$,

$$a_v \Big|_{\gamma\kappa} \delta_2 \langle R_2 \rangle^\gamma \Big|_x = O \left[\frac{1}{\ell_\gamma} \left((k_2 + k_{-1}) \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_1 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-2} \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x \right) \right] \quad (\text{A.178})$$

Para a espécie química $i=3$,

$$a_v|_{\gamma\kappa} \delta_3 \langle R_3 \rangle^\gamma \Big|_x = O \left[\frac{1}{\ell_\gamma} \left((k_1 + k_{-3}) \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x - k_{-1} \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x - k_3 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x \right) \right] \quad (\text{A.179})$$

Considerando que o comprimento de escala característico dos poros ℓ_γ é muito menor que o comprimento característico L , o qual pode corresponder ao diâmetro da região porosa, isto é, $\ell_\gamma \ll LL_\varepsilon$. Então, pode se concluir a seguinte estimativa

$$\nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mu_i \delta_i \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x) \ll a_v|_{\gamma\kappa} \delta_i \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x, \text{ para } i=1, 2, 3 \quad (\text{A.180})$$

Por fim reescrevendo a Equação (A.170), tem-se a equação governante para a microescala que descreve a transferência das espécies da fase fluida para a superfície dos microporos da partícula de catalisador.

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma) + a_v|_{\gamma\kappa} \delta_i \langle R_i \rangle^\gamma \Big|_x \quad (\text{A.181})$$

APÊNDICE A.2 - MODELAGEM MATEMÁTICA DA MACROESCALA DO CATALISADOR

O problema de difusão e convecção para macroescala do catalisador pode ser descrito pelas seguintes equações diferenciais e condições de contorno interfaciais, na forma de concentração pontual das espécies nas fases,

$$\frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (v_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{A.182})$$

$$\text{C.C.1 } -n_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} = n_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.183})$$

$$\text{C.C.2 } n_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{i\sigma} = k_T (C_{i\sigma} - C_{i\beta}), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma\beta} \quad (\text{A.184})$$

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{i\sigma}) + a_v|_{\gamma\kappa} \delta_i R_{i\sigma}^*, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{A.185})$$

$$\text{C.C.3 } C_{i\beta} = \mathcal{A}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (\text{A.186})$$

$$\text{C.C.4 } C_{i\sigma} = \mathcal{G}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (\text{A.187})$$

$$\text{C.I.1 } C_{i\beta} = \mathcal{Z}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{A.188})$$

$$\text{C.I.2 } C_{i\sigma} = \mathcal{A}_i(r), \quad \text{em } t = 0. \quad (\text{A.189})$$

sendo que $R_{i\sigma}^n = \langle R_i \rangle_x^\gamma$, isto é,

$$(k_3 + k_{-2})C_{1\sigma} - k_2 C_{2\sigma} - k_{-3} C_{3\sigma} = (k_3 + k_{-2}) \langle C_1 \rangle_x^\gamma - k_2 \langle C_2 \rangle_x^\gamma - k_{-3} \langle C_3 \rangle_x^\gamma \quad (\text{A.190})$$

$$(k_2 + k_{-1})C_{2\sigma} - k_1 C_{3\sigma} - k_{-2} C_{1\sigma} = (k_2 + k_{-1}) \langle C_2 \rangle_x^\gamma - k_1 \langle C_3 \rangle_x^\gamma - k_{-2} \langle C_1 \rangle_x^\gamma \quad (\text{A.191})$$

$$(k_1 + k_{-3})C_{3\sigma} - k_{-1} C_{2\sigma} - k_3 C_{1\sigma} = (k_1 + k_{-3}) \langle C_3 \rangle_x^\gamma - k_{-1} \langle C_2 \rangle_x^\gamma - k_3 \langle C_1 \rangle_x^\gamma \quad (\text{A.192})$$

O problema de valor de contorno referente às Equações (A.182) a (A.189) pode ser reescrito da forma:

$$\frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (v_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{L}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{A.193})$$

$$\text{C.C.1 } -n_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} = n_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \cdot \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.194})$$

$$\text{C.C.2 } n_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \cdot \nabla C_{i\sigma} = k_T (C_{i\sigma} - C_{i\beta}), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma\beta} \quad (\text{A.195})$$

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}_{\sigma i} \cdot \nabla C_{i\sigma}) + a_v |_{\gamma\kappa} R_{i\sigma}, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{A.196})$$

$$\text{C.C.3 } C_{i\beta} = \mathcal{F}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (\text{A.197})$$

$$\text{C.C.4 } C_{i\sigma} = \mathcal{G}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (\text{A.198})$$

$$\text{C.I.1 } C_{i\beta} = \mathcal{H}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{A.199})$$

$$\text{C.I.2 } C_{i\sigma} = \mathcal{I}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{A.200})$$

sendo que por uma questão de praticidade será utilizada a notação

$$R_{i\sigma}^n = \delta_i R_{i\sigma}^n \quad \text{e} \quad \mathbf{D}_{i\sigma} = \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef i} |_{\gamma\kappa}.$$

De maneira análoga a modelagem matemática da microescala da seção catalítica, aplica-se o Método da Média no Volume na equação pontual do campo de concentração para fase β e posteriormente substituindo pela definição da Concentração Média Volumétrica Superficial, tem-se

$$\left\langle \frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} \right\rangle + \langle \nabla \cdot (v_\beta C_{i\beta}) \rangle = \langle \nabla \cdot (\mathcal{L}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}) \rangle. \quad (\text{A.201})$$

Assumido que o sistema é tal que \mathcal{V}_β não varia com tempo e usando a relação da Equação (2.24), reescreve-se o termo transiente da forma

$$\left\langle \frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle}{\partial t} = \frac{\partial (\varepsilon_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta)}{\partial t} = \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t}. \quad (\text{A.202})$$

No termo de transporte convectivo, aplica-se o Teorema da Média Espacial, obtendo

$$\langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta}) \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{i\beta} \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_\beta C_{i\beta} dA. \quad (\text{A.203})$$

Considerando que a fase σ é tratada como um sólido rígido e a difusão domina esta fase, tem-se que

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_\beta = 0. \quad (\text{A.204})$$

Assim, a Equação (A.203) é reduzida para

$$\langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta}) \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{i\beta} \rangle. \quad (\text{A.205})$$

Nota-se que o termo de transporte convectivo continua em função da velocidade e da concentração pontual, mas o termo do lado direito da Equação (A.205) pode ser escrito da forma

$$\langle \mathbf{v}_\beta C_{i\beta} \rangle = \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta. \quad (\text{A.206})$$

De fato, pois usando as decomposições espaciais

$$C_{i\beta} = \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{i\beta}, \quad (\text{A.207})$$

$$\mathbf{v}_\beta = \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \quad (\text{A.208})$$

e com a relação dada pela Equação (2.24), verifica-se a relação

$$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle = \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta. \quad (\text{A.209})$$

Então aplicando estas relações, a definição de média intrínseca e substituindo as Equações (3.72) e (3.73) no termo $\langle \mathbf{v}_\beta C_{i\beta} \rangle$, tem-se:

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{v}_\beta C_{i\beta} \rangle &= \varepsilon_\beta \left\langle \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \right\rangle^\beta \\
&= \varepsilon_\beta \left(\left\langle \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right\rangle^\beta + \left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right\rangle^\beta + \left\langle \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{i\beta} \right\rangle^\beta + \left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \right\rangle^\beta \right) \\
&= \varepsilon_\beta \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{\mathcal{V}_\beta} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta dV + \frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{\mathcal{V}_\beta} \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta dV \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{\mathcal{V}_\beta} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{i\beta} dV + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) = \varepsilon_\beta \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int 1 dV \right. \\
&\quad \left. + \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int \tilde{\mathbf{v}}_\beta dV + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int \tilde{C}_{i\beta} dV + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) = \\
&= \varepsilon_\beta \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right).
\end{aligned} \tag{A.210}$$

É fácil ver que,

$$\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle^\beta = 0 \tag{A.211}$$

$$\langle \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta = 0 \tag{A.212}$$

De fato, pois

$$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta = \langle \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle^\beta = \langle \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \rangle^\beta + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle^\beta = \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle^\beta \tag{A.213}$$

$$\Rightarrow \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta = \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle^\beta \Rightarrow \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle^\beta = 0.$$

Analogamente verifica-se a Equação (A.212). Sendo assim o termo convectivo é escrito da forma

$$\langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta}) \rangle = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right). \tag{A.214}$$

Agora aplicando o Teorema da Média Espacial no termo difusivo da Equação (A.201) tem-se,

$$\langle \nabla \cdot (\mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}) \rangle = \nabla \cdot \langle \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA. \tag{A.215}$$

Desconsiderando as variações das propriedades físicas dentro do volume de controle \mathcal{V} , pode-se aplicar novamente o Teorema da Média Espacial no termo difusivo permitindo expressá-lo como,

$$\langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{A\beta}) \rangle = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\beta} \left(\nabla \langle C_{i\beta} \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} C_{i\beta} dA \right) \right]. \quad (\text{A.216})$$

Usando a relação da Equação (2.24) para ter como variável dependente a Concentração Média Intrínseca, chega-se a

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}) \rangle = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\beta} \left(\boldsymbol{\varepsilon}_\beta \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} C_{i\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA. \end{aligned} \quad (\text{A.217})$$

Substituindo a decomposição espacial na Equação (A.217), tem-se,

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}) \rangle = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\beta} \left(\boldsymbol{\varepsilon}_\beta \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \langle C_{i\beta} \rangle^\beta dA + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA. \end{aligned} \quad (\text{A.218})$$

Aqui nota-se uma semelhança dos termos entre parênteses da Equação (A.218) ao do escoamento difusivo da Equação (A.24), e este termo pode ser convenientemente simplificado se uma representação local desta forma não-local for aplicada. Para obter a forma local da Equação (A.218), emprega-se um procedimento similar ao adotado para se encontrar na microescala da seção catalítica. Portanto a presença da concentração média intrínseca $\langle C_{i\beta} \rangle^\beta$ incorporada na integral sobre área $\mathcal{S}_{\beta\sigma}$ é tratada como foi tratado segundo empecilho da microescala da seção catalítica. Assim para obter o problema com a variável $\langle C_{i\beta} \rangle^\beta$ considera-se a identidade

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \langle C_{i\beta} \rangle^\beta dA = - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta. \quad (\text{A.219})$$

Neste desenvolvimento, as seguintes restrições devem ser satisfeitas:

$$\ell_\beta \ll \tau_1 \ll L_{B1} \quad (\text{A.220})$$

$$\left(\frac{r_1^2}{L_{\varepsilon_\beta} L_{B1}} \right) \ll 1. \quad (\text{A.221})$$

Analogamente ao desenvolvido na microescala da seção catalítica os comprimentos de escala característicos L_{ε_β} e L_{B1} são decorrentes da estimativas

$$\nabla \varepsilon_\beta = O \left[\frac{\varepsilon_\beta}{L_{\varepsilon_\beta}} \right] \quad (\text{A.222})$$

$$\nabla \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = O \left[\frac{\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{L_{B1}} \right]. \quad (\text{A.223})$$

Substituindo a Equação (A.219) na Equação (A.218) o termo difusivo pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}) \rangle &= \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\beta} \left(\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \\ &+ \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA. \end{aligned} \quad (\text{A.224})$$

Portanto substituindo os termos dados pelas Equações (A.202), (A.214) e (A.224) na Equação (A.201), chega-se a forma,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\beta} \left(\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \\ &+ \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA - \nabla \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ &- \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \end{aligned} \quad (\text{A.225})$$

Nota-se que a forma fechada da equação governante para fase β deve ser alcançada após tratamento dos seguintes termos:

- o termo do escoamento interfacial, escrito em termos de variável pontual;
- a integral na área contendo o desvio da concentração, $\tilde{C}_{i\beta}$;

No termo do escoamento interfacial, escrito em termos de variável pontual, pode-se empregar as condições de contorno (C.C.1 e C.C.2), dadas pelas Equações (3.57) e (3.58). Também aplicando o desvio espacial da concentração dada pela Equação (3.72), tem-se a identidade

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA &= -\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \\
 &= -\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} k_T (C_{i\sigma} - C_{i\beta}) dA \\
 &= -a_v|_{\beta\sigma} k_T \frac{1}{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} (C_{i\sigma} - C_{i\beta}) dA \tag{A.226} \\
 &= -a_v|_{\beta\sigma} k_T \frac{1}{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \left[\left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{i\sigma} \right) - \left(\langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{i\beta} \right) \right] dA,
 \end{aligned}$$

sendo que $a_v|_{\beta\sigma} = \frac{\mathcal{A}_{\beta\sigma}}{\mathcal{V}}$ é a área interfacial $\beta - \sigma$ por unidade de volume \mathcal{V} . Considerando que $\tilde{C}_{i\beta} \ll \langle C_{i\beta} \rangle^\beta$, conforme já visto na Equação (A.58) e análogo a obtenção das identidades dadas pelas Equações (A.62), (A.63) e (A.64), rearranjando a Equação (3.77) obtém-se

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA &= -a_v|_{\beta\sigma} k_T \frac{1}{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{i\sigma}}{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right) dA \\
 &+ a_v|_{\beta\sigma} k_T \frac{1}{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \left(1 + \frac{\tilde{C}_{i\beta}}{\langle C_{i\beta} \rangle^\beta} \right) dA \\
 &= -a_v|_{\beta\sigma} k_T \left[\frac{1}{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma dA - \frac{1}{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \langle C_{i\beta} \rangle^\beta dA \right] \tag{A.227} \\
 &= -a_v|_{\beta\sigma} k_T \left(\left\langle \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right\rangle_{\beta\sigma} - \left\langle \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right\rangle_{\beta\sigma} \right) \\
 &= -a_v|_{\beta\sigma} k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle_x^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle_x^\beta \right).
 \end{aligned}$$

Nota-se que as identidades

$$\left\langle \left\langle C_{i\sigma} \right\rangle^\sigma \right\rangle_{\beta\sigma} = \left\langle C_{i\sigma} \right\rangle^\sigma \Big|_x \quad (\text{A.228})$$

e

$$\left\langle \left\langle C_{i\beta} \right\rangle^\beta \right\rangle_{\beta\sigma} = \left\langle C_{i\beta} \right\rangle^\beta \Big|_x, \quad (\text{A.229})$$

usadas em (A.227), são válidas desde que sejam satisfeitas as restrições

$$\left(\frac{r_1}{L_B} \right) \ll 1, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_B L_{B1}} \right) \ll 1 \text{ e } \tilde{C}_{i\beta} \ll \left\langle C_{i\beta} \right\rangle^\beta \quad (\text{A.230})$$

e

$$\left(\frac{r_1}{L_\Sigma} \right) \ll 1, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1 \text{ e } \tilde{C}_{i\sigma} \ll \left\langle C_{i\sigma} \right\rangle^\sigma \quad (\text{A.231})$$

respectivamente.

Então, a Equação (A.225) é reescrita na forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left\langle C_{i\beta} \right\rangle^\beta}{\partial t} = & \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\beta} \left(\nabla \left\langle C_{i\beta} \right\rangle^\beta + \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \\ & - \varepsilon_\beta^{-1} a_v \Big|_{\beta\sigma} k_T \left(\left\langle C_{i\sigma} \right\rangle^\sigma \Big|_x - \left\langle C_{i\beta} \right\rangle^\beta \Big|_x \right) - \nabla \cdot \left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \right\rangle^\beta \\ & - \nabla \cdot \left(\left\langle \mathbf{v}_{\beta i} \right\rangle^\beta \left\langle C_{i\beta} \right\rangle^\beta \right). \end{aligned} \quad (\text{A.232})$$

Quanto ao problema da integral na área, contendo o desvio da concentração $\left(\tilde{C}_{i\beta} \right)$, tratar-se-á mais adiante. Agora se faz o processo de suavização espacial da Equação (3.59) referente à região σ , iniciando com a integração da mesma no volume \mathcal{V} e multiplicamos ambos os lados da igualdade por $\frac{1}{\mathcal{V}}$, a fim de obter a equação de transporte em

termos de média

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} \varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} dV = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma}) dV + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{i\sigma} dV. \quad (\text{A.233})$$

Considerado invariáveis os termos $\mathbf{D}_{i\sigma} = \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef i} \Big|_{\gamma\kappa}$ e ε_γ , também aplicando a definição de Concentração Média Volumétrica Superficial, tem-se

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \left\langle C_{i\sigma} \right\rangle}{\partial t} = \left\langle \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma}) \right\rangle + a_v \Big|_{\gamma\kappa} \left\langle R_{i\sigma} \right\rangle. \quad (\text{A.234})$$

Aplicando o Teorema da Média Espacial, obtém-se,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \left(\nabla \langle C_{i\sigma} \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} C_{i\sigma} dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} \langle R_{i\sigma} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.235})$$

A equação de decomposição espacial da concentração para a região σ é dada por

$$C_{i\sigma} = \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{i\sigma}. \quad (\text{A.236})$$

Aplicando a relação da Equação (2.7) e a Equação (A.236) da decomposição espacial da concentração para a região σ , obtém-se a Equação (A.237), dada por

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \nabla \varepsilon_\sigma \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma dA + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} \langle R_{i\sigma} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.237})$$

De maneira análoga à obtenção da Equação (A.219) para equação de transporte governante da fase β , obtém-se agora para a equação de transporte governante da fase σ , a identidade

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma dA = - \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \nabla \varepsilon_\sigma, \quad (\text{A.238})$$

desde que sejam válidas as restrições

$$\ell_\sigma \ll r_1 \ll L_{\Sigma 1} \text{ e } \left(\frac{r_1^2}{L_{\varepsilon_\sigma} L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1. \quad (\text{A.239})$$

Substituindo a Equação (A.238) na Equação (A.237), tem-se

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} \langle R_{i\sigma} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.240})$$

De maneira análoga a obtenção da Equação (A.227), chega-se a identidade dada pela Equação (A.241)

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA = -a_v|_{\sigma\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) \quad (\text{A.241})$$

desde que sejam satisfeitas as restrições

$$\left(\frac{r_1}{L_B} \right) \ll 1, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_B L_{B1}} \right) \ll 1 \text{ e } \tilde{C}_{i\beta} \ll \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \quad (\text{A.242})$$

e

$$\left(\frac{r_1}{L_\Sigma} \right) \ll 1, \quad \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1 \text{ e } \tilde{C}_{i\sigma} \ll \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma. \quad (\text{A.243})$$

Portanto substituindo a Equação (A.241) na Equação (A.240), chega-se a forma

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\ - a_v|_{\sigma\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + a_v|_{\gamma\kappa} \langle R_{i\sigma} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.244})$$

Como último procedimento para obter a forma fechada da Equação (3.81) e da Equação (3.70), trata-se o Problema de Fechamento das referidas equações, este procedimento consiste em encontrar expressões para os desvios da concentração ($\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$) em função das concentrações média intrínseca.

Problema de Fechamento da Macroescala

O processo de desenvolvimento das equações para os desvios da concentração, $\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$, segue um procedimento análogo ao realizado na formulação para microescala.

Inicia-se subtraindo a equação de transporte na forma de concentração média intrínseca da fase β , Equação (A.225), com a

equação de transporte em termos de concentração pontual, Equação (3.56), este procedimento fornece:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \tilde{C}_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta} - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) - (\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta = \\ & \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta}) - (\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta - \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \quad (\text{A.245}) \\ & + \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \nabla \cdot (\boldsymbol{\varepsilon}_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta) - \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA. \end{aligned}$$

O termo referente ao escoamento interfacial da Equação (3.82) pode ser reescrito aplicando a decomposição espacial dada na Equação (3.72) e fazendo a expansão em série de Taylor, análoga a realizada na Equação (A.146). Obtendo,

$$\begin{aligned} \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA &= \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \mathcal{D}_{i\beta} \left(\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA \right. \\ & \left. + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta dA \right) \quad (\text{A.246}) \\ &= \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \mathcal{D}_{i\beta} \left(\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA - \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right), \end{aligned}$$

desde que sejam válidas as restrições

$$r_1 \ll L_{B1} \text{ e } \left(\frac{r_1^2}{L_\varepsilon L_{B1}} \right) \ll 1. \quad (\text{A.247})$$

Substituindo a Equação (3.83) na Equação (3.82) chega-se a

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \tilde{C}_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta} - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) - (\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \\ &= \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta}) - \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \quad (\text{A.248}) \\ &+ \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \nabla \cdot (\boldsymbol{\varepsilon}_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta) - \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA. \end{aligned}$$

Fazendo uso das decomposições espacial dadas pelas Equações (3.72), (3.73) e a equação de conservação da massa $\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta = 0$, o termo de transporte convectivo da Equação (A.248), pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
& \nabla \cdot \left(\mathbf{v}_\beta C_{i\beta} - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) = \\
& = \nabla \cdot \left[\left(\tilde{\mathbf{v}}_\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) \left(\tilde{C}_{i\beta} + \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right] \\
& = \nabla \cdot \left(\tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{i\beta} + \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) \\
& = \nabla \cdot \left(\tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{i\beta} \right) \\
& = \nabla \cdot \left[\tilde{C}_{i\beta} \left(\tilde{\mathbf{v}}_\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right] \\
& = \nabla \cdot \left[\tilde{C}_{i\beta} \mathbf{v}_\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right] \\
& = \nabla \cdot \left(\tilde{C}_{i\beta} \mathbf{v}_\beta \right) + \nabla \cdot \left(\tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\
& = \nabla \cdot \left(\tilde{C}_{i\beta} \mathbf{v}_\beta \right) + \nabla \cdot \left[\left(\mathbf{v}_\beta - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right] \\
& = \nabla \cdot \left(\tilde{C}_{i\beta} \mathbf{v}_\beta \right) + \nabla \cdot \left(\mathbf{v}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \nabla \cdot \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\
& = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{C}_{i\beta} \left(\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta \right) + \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \left(\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta \right) + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \\
& \quad - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \nabla \cdot \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \tag{A.249} \\
& = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \nabla \cdot \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \\
& = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \left(\mathbf{v}_\beta - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \\
& = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta .
\end{aligned}$$

Considerando a identidade

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta = -\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \tag{A.250}$$

tem-se

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \left(\mathbf{v}_\beta C_{i\beta} - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) & = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \\
& \quad + \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta .
\end{aligned} \tag{A.251}$$

Logo, substituindo a Equação (3.85) na Equação (A.248), chaga-se a

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_{i\beta}}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta &= \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) \\ -\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) & \quad (\text{A.252}) \\ -\frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA. & \end{aligned}$$

É possível fazer algumas estimativas de ordem de grandeza para simplificar a Equação (3.86). Primeiramente, toma-se o quinto termo desta equação, identificado como termo “*não-local*”. Esta expressão é usada devido o termo envolver valores de $\tilde{C}_{i\beta}$ associados com pontos outros que o centroide do volume médio. Este termo é estimado pela ordem de grandeza

$$-\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) = O \left[\frac{\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_{i\beta} \tilde{C}_{i\beta}}{\ell_\beta L} \right] \quad (\text{A.253})$$

sendo que L é o comprimento característico associado ao divergente e a área interfacial por unidade de volume é estimada conforme Whitaker (1999),

$$a_v|_{\beta\sigma} = O \left[\ell_\beta^{-1} \right]. \quad (\text{A.254})$$

Considerando a estimativa de ordem de grandeza do termo difusivo da Equação (3.86) dada por

$$\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) = O \left[\frac{\mathcal{D}_{i\beta} \tilde{C}_{i\beta}}{\ell_\beta^2} \right], \quad (\text{A.255})$$

pode-se concluir que

$$-\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \ll \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) \quad (\text{A.256})$$

desde que seja satisfeita a restrição $\ell_\beta \ll L$.

Com esta simplificação, a Equação (3.86) fica,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_{i\beta}}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta &= \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) \\ &+ \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA \end{aligned} \quad (\text{A.257})$$

De acordo com Whitaker (1986b) pode-se assumir a condição de quasi-estacionário no termo de acúmulo. Isto é possível devido à restrição de tempo de escala dada por

$$\frac{\mathcal{D}_{i\beta} t^*}{\ell_\beta^2} \ll 1, \quad (\text{A.258})$$

sendo que t^* é o tempo característico do processo. Então a Equação (A.257) fica da forma

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta &= \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ &- \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA \end{aligned} \quad (\text{A.259})$$

O termo de transporte convectivo e o termo de transporte dispersivo não-local na Equação (A.259) podem ser estimados de acordo com

$$\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) = \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle = O \left[\frac{\tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta}}{\varepsilon_\beta L_D} \right] \quad (\text{A.260})$$

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} = O \left[\frac{\tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta}}{\ell_\beta} \right]. \quad (\text{A.261})$$

Observadas as estimativas dadas pelas Equações (3.89) e (A.261), pode-se negligenciar o termo de transporte dispersivo não-local sempre que a restrição de comprimento de escala $\ell_\beta \ll L_D$ for satisfeita.

Considerando as simplificações efetuadas, a equação de transporte para o desvio da concentração para fase β , pode ser expressa como,

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA. \quad (\text{A.262})$$

Agora subtraindo a equação de transporte na forma de concentração média intrínseca da fase σ , Equação (A.240), com a equação de transporte em termos de concentração pontual, Equação (3.59), este procedimento fornece:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) - \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma \\ &\quad - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \quad (\text{A.263}) \\ &\quad + a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{i\sigma} - \varepsilon_\sigma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \langle R_{i\sigma} \rangle \end{aligned}$$

Considerando a restrição $\tilde{C}_{i\sigma} \ll \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma$ e ao que é feito nos estudos de Wood e Whitaker (1998), Wood e Whitaker (2000) e Golfier *et al.* (2009), é possível mostrar que

$$a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{i\sigma} - \varepsilon_\sigma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \langle R_{i\sigma} \rangle = 0. \quad (\text{A.264})$$

De fato, pois para $i = 1$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \langle R_{1\sigma} \rangle &= \varepsilon_\sigma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \delta_1 \langle (k_3 + k_{-2}) C_{1\sigma} - k_2 C_{2\sigma} - k_{-3} C_{3\sigma} \rangle \\ &= \varepsilon_\sigma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \delta_1 \left[(k_3 + k_{-2}) \langle C_{1\sigma} \rangle - k_2 \langle C_{2\sigma} \rangle - k_{-3} \langle C_{3\sigma} \rangle \right] \\ &= \varepsilon_\sigma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \delta_1 \left[(k_3 + k_{-2}) \varepsilon_\sigma \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma - k_2 \varepsilon_\sigma \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma - k_{-3} \varepsilon_\sigma \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma \right] \\ &= a_v \Big|_{\gamma\kappa} \delta_1 \left[(k_3 + k_{-2}) \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma - k_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma - k_{-3} \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.265})$$

Então, ainda para $i = 1$, estima-se

$$\begin{aligned} a_v \Big|_{\gamma\kappa} R_{1\sigma} - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \varepsilon_\sigma^{-1} \langle R_{1\sigma} \rangle &= a_v \Big|_{\gamma\kappa} \delta_1 \left[(k_3 + k_{-2}) C_{1\sigma} - k_2 C_{2\sigma} - k_{-3} C_{3\sigma} \right] \\ &\quad - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \delta_1 \left[(k_3 + k_{-2}) \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma - k_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma - k_{-3} \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma \right] \\ &= a_v \Big|_{\gamma\kappa} \delta_1 \left[(k_3 + k_{-2}) \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{1\sigma}}{\langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma} \right) - k_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{2\sigma}}{\langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma} \right) \right. \\ &\quad \left. - k_{-3} \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{3\sigma}}{\langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} \right) \right] \\ &= a_v \Big|_{\gamma\kappa} \delta_1 \left[(k_3 + k_{-2}) \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma - k_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma - k_{-3} \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma \right] \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.266})$$

Então a Equação (3.91) para $i = 1$ fica da forma

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{1\sigma}}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{1\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{1\sigma}) - \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{1\sigma} \cdot \nabla \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma \\ & - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{1\sigma}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{1\sigma} dA \right] - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{1\sigma} \cdot \nabla C_{1\sigma} dA \end{aligned} \quad (\text{A.267})$$

De maneira análoga verifica-se para $i = 2$ e $i = 3$. Portanto a Equação (3.91) pode ser representada por

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) - \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma \\ & - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \end{aligned} \quad (\text{A.268})$$

Analogamente aos procedimentos feitos na microescala da fase γ e o problema de fechamento da macroescala da fase β , verifica-se a seguinte estimativa para alguns termos da Equação (3.93)

$$- \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] \ll \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) \quad (\text{A.269})$$

desde que seja válida a restrição de comprimento de escala $\ell_\sigma \ll L$. A partir desta análise de ordem de grandeza é possível negligenciar o termo não local presente na Equação (3.93). Então o problema de fechamento para região σ pode ser dado da forma,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) - \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma \\ & - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA. \end{aligned} \quad (\text{A.270})$$

O termo transiente da Equação (A.270) também pode ser descartado desde que a condição de tempo de escala

$$\frac{\mathbf{D}_{i\sigma} \varepsilon_\sigma^{-1} t^*}{\ell_\sigma^2} \gg 1, \quad (\text{A.271})$$

seja satisfeita. A variável t^* é o tempo característico do processo.

Então o problema de fechamento da Equação (A.270) é reescrito da forma

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA. \quad (\text{A.272})$$

Agora utilizando a decomposição espacial, reescreve-se a Equação (A.272) na forma

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) &= \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma \\ &+ \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA + \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma dA. \end{aligned} \quad (\text{A.273})$$

Analogamente a obtenção da identidade (3.83), verifica-se que

$$\frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma dA = -\varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma. \quad (\text{A.274})$$

Então a forma final do problema de fechamento para região σ é:

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA. \quad (\text{A.275})$$

As condições de contorno para as equações diferenciais dos desvios espaciais de concentração das fases são requeridas para completar o desenvolvimento do problema do fechamento das fases β e σ . Ao se introduzir as definições dadas pelas Equações (3.72) e (A.236) nas condições de contorno pontuais dadas pelas equações (3.57) e (3.58), obtém-se finalmente o problema de fechamento da macroescala, dado por,

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta &= \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta}) \\ &- \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \end{aligned} \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{A.276})$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} &=, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.277}) \\ &= \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} &=, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.278}) \\ &= h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{i\sigma} - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta - \tilde{C}_{i\beta} \right) \end{aligned}$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{A.279})$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta} = f_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.280})$$

$$\text{C.C.4 } \tilde{C}_{i\sigma} = g_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} . \quad (\text{A.281})$$

Considerando as restrições $\tilde{C}_{i\sigma} \ll \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma$ e $\tilde{C}_{i\beta} \ll \langle C_{i\beta} \rangle^\beta$ reescreve-se o Problema de Fechamento na forma:

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{A.282})$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} &=, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.283}) \\ &= \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} &=, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.284}) \\ &= k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \end{aligned}$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{A.285})$$

$$\text{C.C.3 } \tilde{C}_{i\beta} = f_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (\text{A.286})$$

$$\text{C.C.4 } \tilde{C}_{i\sigma} = g_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (\text{A.287})$$

Problema de Fechamento Local

Considerando que a região representativa é uma célula unitária em um modelo de meio poroso periódico espacialmente, o problema de fechamento das fases β e σ , aplicando a condição de periodicidade, pode ser expresso como,

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{A.288})$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} &=, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.289}) \\ &= \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad & \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = \\ & = k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.290}) \end{aligned}$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{A.291})$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (\text{A.292})$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (\text{A.293})$$

sendo que ℓ_j , $j=1, 2, 3$ representam os vetores “lattice” que descrevem um meio poroso periódico espacialmente (Whitaker, 1999). Verifica-se a consistência das condições de periodicidade com as Equações (A.288) a (A.291) se a geometria da região representativa for periódica espacialmente e os termos fontes dentro da célula unitária forem constantes ou também periódicos espacialmente. No entanto $\langle C_{i\beta} \rangle^\beta$ e $\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma$ são constantes se $\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ forem zero, respectivamente. Então há algumas aproximações a serem feitas para garantir a condição periódica espacialmente sobre $\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$. Estas aproximações são feitas através de expansões em série de Taylor das variáveis $\langle C_{i\beta} \rangle^\beta$, $\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma$, $\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ em uma vizinhança do centro \mathbf{x} da região representativa, isto é,

$$\begin{aligned} \langle C_{i\beta} \rangle^\beta &= \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\beta} = \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\beta \mathbf{y}_\beta : \nabla \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.294})$$

$$\begin{aligned} \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma &= \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\sigma} = \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\sigma \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\sigma \mathbf{y}_\sigma : \nabla \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.295})$$

$$\begin{aligned} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta &= \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\beta} = \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\beta \cdot \nabla \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\beta \mathbf{y}_\beta : \nabla \nabla \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.296})$$

$$\begin{aligned} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma &= \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\sigma} = \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\sigma \cdot \nabla \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\sigma \mathbf{y}_\sigma : \nabla \nabla \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.297})$$

sendo que \mathbf{x} representa o centroide do volume de controle, \mathbf{y}_β e \mathbf{y}_σ correspondem aos vetores localização dos diversos pontos na fase β e região σ relativos ao centroide. Consideram-se as ordens de grandeza dos termos das Equações (A.294), (A.295), (A.296) e (A.297),

$$\mathbf{y}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = O \left[\left(\frac{r_1}{L_B} \right) \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right] \quad (\text{A.298})$$

$$\mathbf{y}_\sigma \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma = O \left[\left(\frac{r_1}{L_\Sigma} \right) \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right] \quad (\text{A.299})$$

$$\mathbf{y}_\beta \cdot \nabla \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = O \left[\left(\frac{r_1}{L_{B1}} \right) \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right] \quad (\text{A.300})$$

$$\mathbf{y}_\sigma \cdot \nabla \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma = O \left[\left(\frac{r_1}{L_{\Sigma 1}} \right) \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right]. \quad (\text{A.301})$$

Sendo que os vetores \mathbf{y}_β e \mathbf{y}_σ são da ordem de magnitude do raio do volume de controle da macroescala (r_1) e $L_\Sigma, L_{\Sigma 1}, L_B$ e L_{B1} são os comprimentos característicos associados com a primeira e segunda derivada, sendo estes aproximadamente iguais e correspondentes ao diâmetro médio da região porosa.

Nota-se que impondo as restrições de comprimento de escala,

$$\frac{r_1}{L_B} \ll 1, \quad \frac{r_1}{L_{B1}} \ll 1, \quad \frac{r_1^2}{L_{B1}L_B} \ll 1 \quad (\text{A.302})$$

e

$$\frac{r_1}{L_\Sigma} \ll 1, \quad \frac{r_1}{L_{\Sigma 1}} \ll 1, \quad \frac{r_1^2}{L_{\Sigma 1}L_\Sigma} \ll 1 \quad (\text{A.303})$$

é possível negligenciar todos os termos de derivadas das Equações (A.294) a (A.297).

Portanto o problema de fechamento toma a forma:

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) \quad , \text{ na fase } \beta \quad (\text{A.304})$$

$$- \frac{\mathcal{E}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA$$

$$\text{C.C.1} \quad \begin{aligned} & -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} = \\ & = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \end{aligned} \quad , \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.305})$$

$$\text{C.C.2} \quad \begin{aligned} & \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = \\ & = k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) \end{aligned} \quad , \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{A.306})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) = \frac{\mathcal{E}_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{A.307})$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{A.308})$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{A.309})$$

E pelo Princípio da Superposição, propõem-se a solução do Problema de Fechamento Local da forma:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{i\beta} &= \mathbf{b}_{i\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x \\ &+ t_{i\beta} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\beta} \end{aligned} \quad (\text{A.310})$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{i\sigma} &= \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x \\ &+ t_{i\sigma} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\sigma} \end{aligned} \quad (\text{A.311})$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\sigma\sigma}$, $\mathbf{b}_{i\beta\sigma}$, $\mathbf{b}_{i\sigma\beta}$, $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$, $t_{i\sigma}$, $t_{i\beta}$, $\varphi_{i\sigma}$ e $\varphi_{i\beta}$ são denominadas variáveis de fechamento para os produtos na macroescala. Estas variáveis devem ser especificadas pelos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (\text{A.312})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} = 0 \quad (\text{A.313})$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \quad (\text{A.314})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{A.315})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{A.316})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{A.317})$$

Problema II

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (\text{A.318})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} = 0 \quad (\text{A.319})$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \quad (\text{A.320})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{A.321})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{A.322})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{A.323})$$

Problema III

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla t_{i\beta} = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (\text{A.324})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla t_{i\sigma} = k_T \quad (\text{A.325})$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \quad (\text{A.326})$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\beta}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{A.327})$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\beta}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{A.328})$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3. \quad (\text{A.329})$$

Forma Fechada

Para a fase β , a substituição da Equação (3.112) na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca descrita pela Equação (3.70) leva à seguinte forma fechada da equação de transporte dos produtos na fase β :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\beta} \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}) + \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}) \\ &+ \nabla \cdot \left[\mathbf{u}_{i\beta} k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \Big|_x \right) \right] + a_v \Big|_{\beta\sigma} k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \Big|_x \right) \\ &- \nabla \cdot (\varepsilon_{\beta} \langle \mathbf{v}_{\beta i} \rangle^{\beta} \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}). \end{aligned} \quad (\text{A.330})$$

sendo que

$$\mathbf{D}_{i\beta\beta}^* = \mathcal{D}_{i\beta} \varepsilon_{\beta} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_{\beta}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \mathbf{b}_{i\beta\beta} \rangle, \quad (\text{A.331})$$

$$\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* = \mathcal{D}_{i\beta} \varepsilon_{\beta} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_{\beta}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \rangle \quad (\text{A.332})$$

e

$$\mathbf{u}_{i\beta} = \frac{\mathcal{D}_{i\beta} \varepsilon_{\beta}}{k_T} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_{\beta}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} t_{i\beta} dA \right) - \frac{1}{k_T} \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} t_{i\beta} \rangle. \quad (\text{A.333})$$

Para a região σ , a substituição da Equação (3.113) pode ser substituída na equação de transporte descrita pela Equação (3.81) fornecendo a seguinte forma fechada da equação de transporte dos produtos na região σ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right) + \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ &+ \nabla \cdot \left[\mathbf{u}_{i\sigma} k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \right] + a_{\nu|_{\gamma\kappa}} \varepsilon_\sigma \langle R_{i\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (\text{A.334})$$

ou

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right) + \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ &+ \nabla \cdot \left[\mathbf{u}_{i\sigma} k_T \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \right] + a_{\nu|_{\gamma\kappa}} \varepsilon_\sigma \delta_i \langle R_{i\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (\text{A.335})$$

sendo que

$$\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* = \varepsilon_\sigma \left(\mathbf{D}_{i\sigma} + \frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\beta} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA \right), \quad (\text{A.336})$$

$$\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* = \varepsilon_\sigma \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA \right) \quad (\text{A.337})$$

e

$$\mathbf{u}_{i\sigma} = \frac{\varepsilon_\sigma}{k_T} \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} t_{i\sigma} dA \right) \quad (\text{A.338})$$

APÊNDICE B - MODELAGEM MATEMÁTICA DA SEÇÃO ADSORVENTE

Neste apêndice são apresentados detalhadamente os procedimentos matemáticos da modelagem matemática da seção adsorvente de uma unidade de RLMS, aplicando o Método da Média no Volume.

Considerando que tanto a modelagem matemática do reator de leito fixo catalítico quanto a modelagem matemática do reator de leito fixo de adsorção são realizadas sobre volumes de controles da microescala e da macroescala. Sendo assim, para um melhor entendimento e praticidade adotou-se a mesma notação da modelagem matemática da seção do catalisador. Mas deve-se ficar claro que esta notação, aqui na seção do adsorvente, tem propriedades físicas da seção do adsorvente.

APÊNDICE B.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA MICROESCALA DO ADSORVENTE

A modelagem matemática da microescala da partícula do adsorvente será realizada a partir de um dado volume de controle \mathcal{V}_ω da microescala, conforme ilustrado na Figura 3.8, referente à fase fluida e à fase sólida. Considerando que a microescala é a menor escala do adsorvente, esta é formada pela fase sólida do adsorvente impermeável, denominada de fase κ , e pela fase fluida contida nos poros do adsorvente, denominada de fase γ . É possível visualizar no volume de controle (\mathcal{V}_ω), ilustrado na Figura 3.9, o vetor posição \mathbf{x} que determina o centroide do \mathcal{V}_ω , o vetor \mathbf{r} que localiza qualquer ponto no espaço tridimensional (R^3) de \mathcal{V}_ω , o vetor \mathbf{r}_o é o raio de \mathcal{V}_ω , o vetor posição \mathbf{y}_γ que localiza os pontos na fase γ em relação ao centroide do \mathcal{V}_ω , l_γ e l_κ representam os comprimentos característicos das fases. A interface $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ é a superfície das paredes impermeáveis do adsorvente, em que a adsorção das espécies pode ocorrer e a interface \mathcal{A}_γ e \mathcal{A}_κ são as superfícies das entradas e saídas da fase contínua. A Figura 3.9 ilustra a estrutura da microescala.

Apêndice B.1.1 Modelagem Matemática da Microescala usando isoterma Linear

As equações de transporte governantes e condições de contorno interfaciais que representam o processo de adsorção das espécies químicas i no volume de controle \mathcal{V}_ω são dadas por:

$$\frac{\partial C_{i\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}), \quad \text{na fase } \gamma \quad (\text{B.1})$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} = \frac{\partial C_{Si}}{\partial t}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.2})$$

$$\text{C.C.2} \quad C_{i\gamma} = \mathcal{F}_{i\gamma}(t, r), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{B.3})$$

$$\text{C.I.} \quad C_{i\gamma} = \mathcal{G}_{i\gamma}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{B.4})$$

Método da Média no Volume

Analogamente a aplicação do Método da Média no Volume na microescala do catalisador, busca-se transformar a concentração pontual em uma concentração média válida para todo o volume de controle da microescala (\mathcal{V}_ω). O volume de controle da microescala (\mathcal{V}_ω) é a soma do volume da fase γ (\mathcal{V}_γ) e o volume da fase κ (\mathcal{V}_κ), isto é,

$$\mathcal{V}_\omega = \mathcal{V}_\gamma + \mathcal{V}_\kappa. \quad (\text{B.5})$$

Inicia-se o processo de suavização espacial com a Concentração Média Volumétrica Superficial. Para isso integra-se a Equação (3.140) no volume \mathcal{V}_γ e multiplicam-se ambos os lados da mesma equação por $1/\mathcal{V}_\omega$, a fim de obter a seguinte equação de transporte em termos de média:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{V}_\gamma} \frac{\partial C_{i\gamma}}{\partial t} dV = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{V}_\gamma} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) dV. \quad (\text{B.6})$$

Já que \mathcal{V}_γ não depende do tempo “ t ”, pode-se reescrever a Equação (B.6) da forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{V}_\gamma} C_{i\gamma} dV \right) = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{V}_\gamma} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) dV. \quad (\text{B.7})$$

Considerando as definições de Concentração Média Volumétrica Superficial e Concentração Média Intrínseca, dadas nas Equações (2.22) e (2.23), e a relação entre estas, dada na Equação (2.24), pode-se escrever a Equação (B.7) da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle C_{i\gamma} \rangle = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) \rangle \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\gamma \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma) = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) \rangle. \quad (\text{B.8})$$

Quanto ao primeiro termo, desde que ε_γ seja independente do tempo, pode-se escrever,

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma}) \rangle. \quad (\text{B.9})$$

Quanto ao segundo termo da Equação (B.9), termo de transporte difusivo, aplica-se o Teorema da Média Espacial (HOWES e WHITAKER, 1985) dado pela Equação (2.25), pois se tem uma média aplicada ao divergente da difusividade molecular multiplicada ao gradiente da concentração.

Portanto aplicando o Teorema da Média Espacial sobre o termo difusivo da Equação (B.9), obtém-se

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \langle \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} \rangle + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA. \quad (\text{B.10})$$

Aplicando novamente o Teorema da Média Espacial, agora o apresentado na Equação (2.26), completa-se o procedimento de média volumétrica sobre o termo difusivo. Embora em muitos problemas de importância prática não se pode considerar a difusividade molecular ($\mathcal{D}_{i\gamma}$) constante na região do volume de controle (ω). Neste estudo será considerada a hipótese que a difusividade molecular não varia de modo significativo dentro do volume de controle para pequenas variações de temperatura e pressão. Desta forma, a Equação (B.10) fica

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle + \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_{i\gamma} dA \right) + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA. \quad (\text{B.11})$$

Substituindo a relação apresentada na Equação (2.24) e rearranjando tem-se:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{G}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_{i\gamma} dA \right) \right] \quad (\text{B.12})$$

$$+ \frac{1}{\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{G}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA.$$

O termo $\frac{1}{\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{G}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA$ é oriundo da aplicação do Teorema

do Método da Média no Volume e ilustra um aspecto fundamental do processo de suavização espacial, em que a condição de contorno interfacial é introduzida na equação governante através da integral do escoamento. Isto é,

$$\frac{1}{\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{G}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA = - \frac{1}{\omega} \int_{\omega} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA. \quad (\text{B.13})$$

Mais a diante dar-se-á um tratamento apropriado a este termo. Antes disso, substitui-se a Equação (B.13) na Equação (B.12), chegando-se a Equação (B.14), dada por

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{G}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_{i\gamma} dA \right) \right]$$

$$- \frac{1}{\omega} \int_{\omega} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA. \quad (\text{B.14})$$

Nota-se na Equação (B.14) que para a variável dependente da equação diferencial governante ser $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$, deve-se expressar $C_{i\gamma}$ em termos de $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$. Ataca-se esta dificuldade usando a sugestão de Gray (1975), conforme efetuado na modelagem da seção catalítica, dada pela Equação (3.14) da decomposição espacial da concentração pontual.

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{G}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma \right) \right] \quad (\text{B.15})$$

$$+ \frac{1}{\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma dA + \frac{1}{\omega} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \left. \right] + \frac{1}{\omega} \int_{\omega} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA.$$

Nota-se que para obter a equação diferencial com variável dependente a concentração média intrínseca $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$, ou equação diferencial na sua forma fechada, deve-se ainda sanar os seguintes empecilhos:

1. A presença do desvio espacial da concentração $\tilde{C}_{i\gamma}$ incorporada na integral sobre área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$;
2. A presença da concentração média intrínseca $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ incorporada na integral sobre área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$;
3. A presença do termo de adsorção $\frac{\partial C_{Si}}{\partial t}$, incorporada na integral sobre área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$.

O primeiro problema será tratado mais adiante quando se desenvolver o chamado problema de fechamento.

Quanto ao segundo problema, o termo da integral da concentração média intrínseca incorporada na integral sobre área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$, é um termo não local, porque envolve outros volumes que não o centrado em \mathbf{x} . A variável $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na integral é computada ao longo de todos os centroides definidos por um vetor posição \mathbf{r} , o qual é o vetor resultante do somatório do vetor \mathbf{x} (centroide) e um vetor \mathbf{y}_γ , conforme Figura 3.2. Os seguintes trabalhos na literatura abordam este estudo: Carbonell e Whitaker (1984), Quintard e Whitaker (1990), Quintard e Whitaker (1994b), Ochoa-Tapia *et al.* (1993), Quintard e Whitaker (1993a) e Whitaker (1999). Isto motivou a obtenção de uma teoria local para $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$.

Inicia-se fazendo uma expansão em série de Taylor da variável $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$, numa vizinhança do centroide \mathbf{x} , obtendo-se a expressão,

$$\begin{aligned} \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma &= \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

sendo que $\mathbf{y}_\gamma = \mathbf{r} - \mathbf{x}$. Substituindo a Equação (B.16) na Equação (B.15), tem-se

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right. \right. \\
&+ \left. \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA \right. \\
&+ \left. \left. \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA + \dots \right) \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA.
\end{aligned} \tag{B.17}$$

Os termos $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}$, $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}$ e $\nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}$ estão aplicados no ponto \mathbf{x} , logo estes termos são constantes em cada volume de controle, isto é, em relação a integral em eles estão incorporados, assim reescreve-se a Equação (B.17) da forma

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left\{ \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right. \right. \\
&+ \left. \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right) + \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \cdot \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma dA \right) \right. \\
&+ \left. \left. \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} : \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma dA \right) + \dots \right\} \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA.
\end{aligned} \tag{B.18}$$

De maneira análoga à modelagem matemática da seção catalítica, aparecem os termos geométricos do lado direito da Equação (B.18), e as identidades apresentadas nas Equações (A.28) a (A.30) são substituídas na Equação (B.18), chegando-se a

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma - \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma \right. \right. \\
&- \left. \left. \nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma - \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma : \nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle - \dots + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\
&- \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA.
\end{aligned} \tag{B.19}$$

Reescrevendo a Equação (B.19), chega-se a

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{Q}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma - \nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right. \right. \\
\left. \left. - \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma : \nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle - \dots + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\
- \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA.
\end{aligned} \tag{B.20}$$

É possível fazer uma análise da ordem de grandeza de alguns termos que formam a equação governante, dada na Equação (B.20). O objetivo desta análise de ordem de grandeza é verificar a possibilidade de negligenciar os termos de menor ordem da equação.

O primeiro termo a ser avaliado é $\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ frente ao termo $\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$. A avaliação deste termo é feita baseada na definição de meio desordenado, apresentada no estudo de Quintard e Whitaker (1994b), neste estudo é definido que um meio poroso é desordenado com respeito a um volume médio \mathcal{V}_ω quando $\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \ll 1$. Então, para sistemas desordenados, tem-se

$$\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \ll \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \tag{B.21}$$

quando a restrição de comprimento de escala $\ell_\gamma \ll r_o$ é imposta. Então a Equação (B.20) é rescrita na forma

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{Q}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma - \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma : \nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle - \dots \right. \right. \\
\left. \left. \dots + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA.
\end{aligned} \tag{B.22}$$

De maneira análoga ao realizado na modelagem matemática da seção catalítica, no procedimento para chegar à estimativa (A.48), chega-se a

$$\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle : \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \ll \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma, \tag{B.23}$$

desde que

$$\left(\frac{r_o^2}{L_\varepsilon L_{cl}} \right) \ll 1. \quad (\text{B.24})$$

Portanto os outros termos originados da expansão em série de Taylor, que aparecem na Equação (B.16), também podem ser negligenciados da equação governante, obtendo a Equação (B.25), dada por

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] - \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA \quad (\text{B.25})$$

Agora será tratado o terceiro empecilho, em que a condição de contorno interfacial é introduzida na equação governante, através da integral do escoamento, conforme já substituída a Equação (B.13). A isoterma de adsorção $C_{Si} = K_i C_{i\gamma}$ em termos da variável pontual aparece dentro da integral do último termo da Equação (B.25). Usando a definição da concentração média na área, dada por

$$\langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} C_{i\gamma} dA, \quad (\text{B.26})$$

pode-se escrever o termo de adsorção da forma

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA &= -\frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA = -\frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial K_i C_{i\gamma}}{\partial t} dA \\ &= -\frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa} / a_v|_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial K_i C_{i\gamma}}{\partial t} dA = -a_v|_{\gamma\kappa} K_i \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{i\gamma}}{\partial t} dA \\ &= -a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} C_{i\gamma} dA \right) = -a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa} \right)}{\partial t}, \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

sendo que $a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}}{\omega}$ é a área interfacial $\gamma - \kappa$ por unidade de volume. Então a Equação (B.25) é escrita da forma

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{G}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa} \right)}{\partial t}. \quad (\text{B.28})$$

Agora se mostra que a concentração média na área pode ser escrita com concentração média intrínseca avaliada no centroide \mathbf{x} , isto é

$$\langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma. \quad (\text{B.29})$$

Para mostrar a Equação (3.149), inicia-se substituindo a decomposição espacial dada da Equação (3.14) na Equação (3.147), isto é,

$$\begin{aligned} \langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa} &= \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma} \right) dA \\ &= \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \left[\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{i\gamma}}{\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma} \right) \right] dA. \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

Nota-se que a região de integração é sobre a área interfacial $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$. Mais a diante no tratamento do problema de fechamento, verificar-se-á que em problemas práticos de difusão de fluidos em meios porosos, o desvio espacial da concentração é pequeno em comparação à concentração média intrínseca (WHITAKER, 1999). Então,

$$\tilde{C}_{i\gamma} \ll \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma. \quad (\text{B.31})$$

Logo, é possível negligenciar um termo da Equação (B.30), chegando-se a forma

$$\langle C_{i\gamma} \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma dA = \left\langle \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right\rangle_{\gamma\kappa}. \quad (\text{B.32})$$

Usando a série de Taylor é possível mostrar que

$$\left\langle \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right\rangle_{\gamma\kappa} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma. \quad (\text{B.33})$$

De fato, pois estendendo o termo $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ por série de Taylor em uma vizinhança do centroide \mathbf{x} , tem-se,

$$\begin{aligned} \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma &= \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{x+y_\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x + y_\gamma \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \\ &+ \frac{1}{2} y_\gamma y_\gamma : \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x + \dots \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

Realizando uma análise da ordem de grandeza dos termos da série da Equação (B.34), verifica-se que

$$\begin{aligned} \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{x+y_\gamma} &= \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x + \mathcal{O} \left(\frac{r_0 \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{L_c} \right) + \frac{1}{2} \mathcal{O} \left(\frac{r_0^2 \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{L_c} \right) + \dots \\ &= \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x + \mathcal{O} \left[\left(\frac{r_0}{L_c} \right) \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right] + \frac{1}{2} \mathcal{O} \left[\left(\frac{r_0^2}{L_c L_{c1}} \right) \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right] + \dots \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

Então, considerando as restrições de comprimento de escala

$$\left(\frac{r_0}{L_c} \right) \ll 1 \text{ e } \left(\frac{r_0^2}{L_c L_{c1}} \right) \ll 1 \quad (\text{B.36})$$

pode-se negligenciar “ $n-1$ ” termos da série da Equação (B.35), escrevendo-a da forma

$$\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{x+y_\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x. \quad (\text{B.37})$$

Portanto pode-se reescrever a Equação (B.28) da forma geral

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\ &- a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

Problema de Fechamento na Microescala

O problema de fechamento é obtido subtraindo-se a Equação (3.140) da Equação (3.145) e pela aplicação da definição de decomposição espacial da concentração pontual, dada na Equação (3.14), obtendo

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_{i\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} &= \underbrace{\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right)}_{\text{Termo Difusivo}} - \underbrace{\varepsilon_{\gamma}^{-1} \left(\nabla \varepsilon_{\gamma} \right) \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} \right)}_{\text{Termo Fonte Difusivo}} \\
 &\quad - \underbrace{\varepsilon_{\gamma}^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right)}_{\text{Termo Não Local}} + \underbrace{\varepsilon_{\gamma}^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma} \Big|_x \right)}{\partial t}}_{\text{Termo de Adsorção}}.
 \end{aligned} \tag{B.39}$$

Analogamente a modelagem matemática da seção catalítica é possível fazer algumas estimativas de ordem de grandeza para simplificar a Equação (3.151). Assim como efetuado nas desigualdades (A.86) e (A.87) têm-se as estimativas

$$\underbrace{\varepsilon_{\gamma}^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right)}_{\text{Termo Não Local}} \ll \underbrace{\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right)}_{\text{Termo Difusivo}} \tag{B.40}$$

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_{i\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} \ll \underbrace{\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right)}_{\text{Termo Difusivo}} \tag{B.41}$$

desde que satisfeitas as restrições $\ell_{\gamma} \ll L$ e $\frac{\mathcal{D}_{i\gamma} t^*}{\ell_{\gamma}^2} \gg 1$, sendo que t^* é

o tempo característico do processo.

A condição de contorno para $\tilde{C}_{i\gamma}$, obtém-se substituindo a Equação (3.14) na Equação (3.141), então

$$\begin{aligned}
-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} &= \frac{\partial C_{\tilde{s}_i}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (K_i C_{i\gamma}) \\
\Rightarrow -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma} \right) &= \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma} \right) \right) \\
\text{C.C.1} \Rightarrow -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma} \right) &= \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{i\gamma}}{\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma} \right) \right) \quad (\text{B.42}) \\
\Rightarrow -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \\
\Rightarrow -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{\partial}{\partial t} &\left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right)
\end{aligned}$$

em $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$.

Para completar o problema de valor de contorno para $\tilde{C}_{i\gamma}$, representa-se a condição de contorno e inicial, sugeridas pelas Equações (3.142) e (3.143), como

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{H}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_e \quad (\text{B.43})$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{F}(r), \quad \text{em } t=0 \quad (\text{B.44})$$

sendo que

$$\mathcal{H}(r, t) = \mathcal{F}(r, t) - \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \quad (\text{B.45})$$

$$\mathcal{F}(r) = \mathcal{G}_{i\gamma}(r) - \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma. \quad (\text{B.46})$$

No entanto se a condição de quasi-estacionário é satisfeita, a condição inicial do problema pode ser descartada. Portanto o problema de fechamento, com as simplificações efetuadas, pode ser reescrito da forma

$$\nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right) = \varepsilon_\gamma^{-1} \left(\nabla \varepsilon_\gamma \right) \cdot \left(\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) - \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right) \quad (\text{B.47})$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.48})$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{F}(r, t) - \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = \mathcal{H}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_e. \quad (\text{B.49})$$

Nota-se que neste problema de valor de contorno, denominado problema de fechamento, existem termos como $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ e $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ que tornam o problema impossível de resolução já que se tem duas variáveis

dependentes e uma única equação. Então verifica-se a possibilidade de simplificações deste problema, avaliado a influência destes termos, através de estimativa da magnitude da contribuição.

Inicialmente faz-se uma análise de ordem de grandeza dos termos presentes na Equação (B.47), isto é,

$$\nabla \tilde{C}_{i\gamma} = O \left[\frac{\tilde{C}_{i\gamma}}{\ell_\gamma} \right]. \quad (\text{B.50})$$

Então,

$$\nabla \cdot (\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma}) = O \left[\frac{\mathcal{E}_{i\gamma} \tilde{C}_{i\gamma}}{\ell_\gamma^2} \right]. \quad (\text{B.51})$$

Também tem-se,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma) - \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right)}{\partial t} \\ = O \left[\left(\frac{1}{L_\varepsilon} \right) \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right] - O \left[\frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma t^*} \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right] \end{aligned} \quad (\text{B.52})$$

tal que,

$$\nabla \varepsilon_\gamma = O \left[\frac{\varepsilon_\gamma}{L_\varepsilon} \right]. \quad (\text{B.53})$$

Portanto pode se escrever a estimativa

$$\tilde{C}_{i\gamma} \Big|_{No\ Volume} = O \left[\left(\frac{\ell_\gamma}{L_\varepsilon} \right) \ell_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma, \frac{\ell_\gamma^2}{t^*} \left(\frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma \mathcal{E}_{i\gamma}} \right) \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right]. \quad (\text{B.54})$$

Analogamente faz-se uma análise de ordem de grandeza dos termos da condição de contorno dada pela Equação (B.48), isto é,

$$\tilde{C}_{i\gamma} \Big|_{Na\ Superficie} = O \left[\ell_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma, \frac{\ell_\gamma}{\mathcal{E}_{i\gamma}} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \right] \quad (\text{B.55})$$

ou

$$\tilde{C}_{i\gamma} \Big|_{Na\ Superficie} = O \left[\left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right) \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma, \frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{E}_{i\gamma} t^*} \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right]. \quad (\text{B.56})$$

É possível verificar que

$$\frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}^*} \ll 1, \quad (\text{B.57})$$

de fato, pois

$$\frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \phi^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2, \quad (\text{B.58})$$

sendo que ϕ representa o modulo de Thiele (WHITAKER, 2009) que é dado por

$$\phi^2 = L \sqrt{\frac{a_v K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}}}. \quad (\text{B.59})$$

Nesta representação o comprimento característico macroscópico, L , pode ser o diâmetro da partícula (CARBERRY, 1976), e a menor escala de comprimento, ℓ_γ , é da $a_v = \ell_\gamma^{-1}$. Segundo Whitaker (1999) para problemas práticos de projeto de reator, o módulo de Thiele é usualmente menor que 10, isto é, $\phi^2 = 100$, então considerando restrição de magnitude $\ell_\gamma \ll L$, tem-se

$$\frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \ll 1. \quad (\text{B.60})$$

Logo é fácil verificar a estimativa (B.57). Portanto pode-se concluir a afirmação feita em (B.31) de que, sobre a interface, o desvio espacial da concentração $\tilde{C}_{i\gamma}$ é muito menor do que a concentração média intrínseca $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$. E pela restrição $\ell_\gamma \ll L_c$, para meios porosos ordenados ou desordenados, mostra-se que a contribuição para o campo de $\tilde{C}_{i\gamma}$ do termo fonte de $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na Equação (B.54) é muito menor do que a contribuição do termo fonte de $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na condição de contorno, Equação (B.55). Também é possível verificar que o termo $\varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right)$ da Equação (B.47) pode ser negligenciado.

Portanto o problema de valor de contorno para o desvio da concentração pode ser rescrito da forma

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma \mathcal{Q}_{i\gamma}} \right) \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma |_x}{\partial t} \quad (\text{B.61})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma - \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.62})$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{H}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_e \quad (\text{B.63})$$

mas nota-se que ainda não é possível determinar uma solução para este problema de valor de contorno, pois não se conhece a função $\mathcal{H}_i(r, t)$. Por isso trata-se com um problema local.

Problema de Fechamento Local

Da mesma forma como foi feito na modelagem matemática da seção catalítica, propõem-se a solução do problema de fechamento em uma região representativa, tal como a ilustrada na Figura 3.10, e substitui-se a condição de contorno dada pela Equação (B.63) por condições periódicas. Assim o problema de fechamento, aplicando a condição de periodicidade, é expresso da forma

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma \mathcal{Q}_{i\gamma}} \right) \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma |_x}{\partial t} \quad (\text{B.64})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma - \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.65})$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma}(r + \ell_j) = \tilde{C}_{i\gamma}(r), \quad \text{em } \mathcal{A}_e \quad (\text{B.66})$$

Verifica-se a consistência da condição de periodicidade com as Equações (B.64) e (B.65) se a geometria da região representativa for periódica espacialmente e os termos fontes dentro da célula unitária forem ou constantes ou também periódicos espacialmente. No entanto $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ é constante se $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ for zero, então há algumas aproximações a serem feitas para garantir a condição periódica espacialmente sobre $\tilde{C}_{i\gamma}$. Estas aproximações são feitas através de expansões em série de Taylor das variáveis $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ em uma vizinhança do centro \mathbf{x} da região representativa, obtendo-se as expressões,

$$\begin{aligned} \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma &= \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{B.67})$$

$$\begin{aligned} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma &= \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{B.68})$$

sendo que \mathbf{x} representa o centroide do volume de controle mostrado na Figura 3.10 e \mathbf{y}_γ corresponde ao vetor localização dos diversos pontos na fase γ relativos ao centroide. De maneira análoga a modelagem matemática da microescala da seção catalítica, através da análise de ordem de grandeza é possível negligenciar todos os termos de derivadas das Equações (3.160) e (B.68), desde que sejam válidas as restrições de comprimento de escala

$$\frac{r_o}{L_c} \ll 1; \quad \frac{r_o}{L_{c1}} \ll 1; \quad \frac{r_o^2}{L_{c1}L_c} \ll 1; \quad (\text{B.69})$$

Finalmente o problema de fechamento tem a forma

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = - \left(\frac{a_{v|\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma \mathcal{S}_{i\gamma}} \right) \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}}{\partial t} \quad (\text{B.70})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} - \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.71})$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma}(r + \ell_j) = \tilde{C}_{i\gamma}(r), \quad j = 1, 2, 3 \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e}. \quad (\text{B.72})$$

Pelo Princípio da Superposição, propõe-se uma solução do Problema de Fechamento Local dado pelas Equações (3.162) a (3.164) da forma.

$$\tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{b}_{i\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + s_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \right) + \psi_{i\gamma}, \quad (\text{B.73})$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\gamma}$, $s_{i\gamma}$ e $\psi_{i\gamma}$ são referenciadas como variáveis de fechamento e são soluções dos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{i\gamma} = 0 \quad (\text{B.74})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.75})$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.76})$$

Problema II

$$\nabla^2 s_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_{\gamma} \mathcal{S}_{i\gamma}} \right) \quad (\text{B.77})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = \left(\frac{K_i}{\mathcal{S}_{i\gamma}} \right), \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.78})$$

$$\text{Periodicidade: } s_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = s_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.79})$$

Problema III

$$\nabla^2 \psi_{i\gamma} = 0 \quad (\text{B.80})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi_{i\gamma} = 0, \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.81})$$

$$\text{Periodicidade: } \psi_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \psi_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3. \quad (\text{B.82})$$

No terceiro problema de fechamento pode-se verificar que uma solução válida para o problema é a variável $\psi_{i\gamma}$ igual a uma constante. Visto que, para a resolução do campo de desvio da concentração, emprega-se um modelo de meio poroso periódico espacialmente, a contribuição de $\psi_{i\gamma}$ para a forma fechada da equação governante para microescala é nula.

Forma Fechada da Equação para Microescala

Substituindo a solução do problema de fechamento para o desvio $\tilde{C}_{i\gamma}$, dada na Equação (3.165), na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca na Equação (3.145), tem-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \mathcal{D}_{i\gamma} \frac{\varepsilon_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x dA \right. \\ \left. + \mathcal{D}_{i\gamma} \frac{\varepsilon_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right) dA + \mathcal{D}_{i\gamma} \frac{\varepsilon_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \psi_{i\gamma} dA \right] \quad (\text{B.83}) \\ - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right)}{\partial t} \end{aligned}$$

sendo que $\varepsilon_\gamma = \frac{\mathcal{V}_\gamma}{\mathcal{V}_\omega} \Rightarrow \frac{1}{\omega} = \frac{\varepsilon_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma}$.

Considerando que a contribuição de $\psi_{i\gamma}$ para a forma fechada da equação governante para microescala é nula e rearranjando a Equação (B.83), tem-se a forma fechada da equação de transporte para a fase γ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} dA \right) \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right] \right\} \\ + \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_{i\gamma} dA \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right) \right] \right\} \quad (\text{B.84}) \\ - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \end{aligned}$$

Definindo-se,

$$\mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} dA \right) \quad (\text{B.85})$$

e

$$\mathbf{u}_{i\gamma} = \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_{i\gamma} dA \quad (\text{B.86})$$

a Equação (B.84) fica da forma

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right) \right) \\ & - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right)}{\partial t}, \end{aligned} \quad (\text{B.87})$$

sendo que $\mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa}$ é o tensor difusividade efetiva da espécie i .

Por uma questão de conveniência é possível definir $\mathbf{u}_{i\gamma}$ da forma

$$\mathbf{u}_{i\gamma} = \frac{\mathcal{S}_{i\gamma}}{K_i} \frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_i dA. \quad (\text{B.88})$$

Para isso reescreve-se a Equação (B.87) da forma

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right) \right) \\ & - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (\text{B.89})$$

O termo $\nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right) \right)$ da Equação (B.87) é um

termo de transporte convectivo causado pela adsorção das espécies na superfície. Este termo de convecção normalmente é desprezado na microescala, pois dentro dos poros o processo de difusão tem maior importância. Para confirmar esta teoria são feitas análises da ordem de grandeza destes termos e comparadas aos respectivos termos de reação e adsorção.

Para obter a ordem de grandeza do termo $\mathbf{u}_{i\gamma}$ pode-se usar a primeira condição de contorno do problema de valor de contorno dado pela Equação (3.170), já que no termo $\mathbf{u}_{i\gamma}$ consta a integral sobre $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$, isto é, se

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = \frac{K_i}{\mathcal{S}_{i\gamma}} \Rightarrow \left(\frac{\mathcal{S}_{i\gamma}}{K_i} \right) \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = 1. \quad (\text{B.90})$$

Então,

$$\left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{K_i}\right) \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = O\left[\frac{\mathcal{D}_{i\gamma} s_{i\gamma}}{K_i \ell_\gamma}\right] = 1 = O[1] \quad (\text{B.91})$$

$$\Rightarrow O\left[\frac{\mathcal{D}_{i\gamma} s_{i\gamma}}{K_i}\right] = O[\ell_\gamma]$$

Logo,

$$\mathbf{u}_{i\gamma} = \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{K_i} \frac{1}{\omega_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_{i\gamma} dA = O\left[\ell_\gamma \frac{1}{\omega_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA\right] \quad (\text{B.92})$$

$$= O\left[\frac{\ell_\gamma}{\varepsilon_\gamma} \frac{1}{\omega_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA\right] = O\left[-\frac{\ell_\gamma}{\varepsilon_\gamma} \nabla \varepsilon_\gamma\right] = O\left[\frac{\ell_\gamma}{L_\varepsilon}\right] \cong O[1]$$

Portanto a ordem de grandeza do termo que envolve $\mathbf{u}_{i\gamma}$ é

$$\nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} K_i \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} \right) = O\left[\frac{K_i \varepsilon_\gamma \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{L t^*} \right] \quad (\text{B.93})$$

e a ordem de grandeza do termo

$$a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) = O\left[\frac{K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\ell_\gamma t^*} \right] \quad (\text{B.94})$$

Considerando que o comprimento de escala característico dos poros ℓ_γ é muito menor que o comprimento característico L , o qual pode corresponder ao diâmetro da região porosa ($\ell_\gamma \ll L$), conclui-se a seguinte estimativa:

$$\nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} K_i \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} \right) \ll a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \quad (\text{B.95})$$

Por fim reescrevendo a Equação (B.89), tem-se a equação governante para a microescala que descreve a transferência das espécies da fase fluida para a superfície dos microporos da partícula do adsorvente,

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} |_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right). \quad (\text{B.96})$$

Rearranjando a Equação (3.175) de maneira conveniente, chega-se a

$$\varepsilon_\gamma \left(1 + \frac{a_v |_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma} \right) \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} |_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \quad (\text{B.97})$$

Apêndice B.1.2 Modelagem Matemática da Microescala usando isoterma de Langmuir

Neste item é realizada a modelagem matemática da microescala do adsorvente usando a isoterma de Langmuir, isto é, a C.C.1 do problema dada pela Equação (3.141), terá uma isoterma não linear ao invés da isoterma linear $C_{Si} = K_i C_{i\gamma}$, usada anteriormente. A isoterma de Langmuir, leva-se em conta a resistência do outro adsorbato (RODRIGUES e KERKHOFF, 1997), e é dada por

$$q_{ei} = \frac{q_{\max,i} b_{L,i} C_{e,i}}{1 + b_{L,i} C_{e,i}}. \quad (\text{B.98})$$

Reescrevendo-a na notação em que se tem usado nesta modelagem, fica da forma

$$C_{Si} = \frac{q_{\max,i} b_{L,i} C_{e,i}}{1 + b_{L,i} C_{e,i}} = \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \quad (\text{B.99})$$

sendo que nas subseções do adsorvente apresenta-se uma composição monocomponente das espécies químicas i .

No processo de suavização espacial, o termo

$$\frac{1}{\mathcal{V}_{\omega A_{\gamma\kappa}}} \int \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA \quad \text{é oriundo da aplicação do Teorema do}$$

Método da Média no Volume e ilustra um aspecto fundamental, em que a condição de contorno interfacial é introduzida na equação governante através da integral do escoamento. Isto é,

$$\frac{1}{\mathcal{V}_{\omega A_{\gamma\kappa}}} \int \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA = - \frac{1}{\mathcal{V}_{\omega A_{\gamma\kappa}}} \int \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA. \quad (\text{B.100})$$

Então considerando que as demais condições de contorno do problema (3.140) a (3.143) permanecem as mesmas, então de maneira idêntica ao que foi efetuado na modelagem matemática da microescala da seção do adsorvente, chega-se a Equação (B.25), dada por

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA \quad (\text{B.101})$$

Portanto partindo do tratamento ao terceiro empecilho, em que se tem a presença do termo de adsorção $\frac{\partial C_{Si}}{\partial t}$, incorporada na integral sobre área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$. Usando a definição da concentração média na área, pode-se escrever o termo de adsorção da forma

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA &= -\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA = -\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \right) dA \\ &= -\frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa} / a_v|_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \right) dA = -a_v|_{\gamma\kappa} \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \right) dA \\ &= -a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \left(\frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \right) dA \right) = -a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \right\rangle_{\gamma\kappa}, \end{aligned} \quad (\text{B.102})$$

sendo que $a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega}$ é a área interfacial $\gamma-\kappa$ por unidade de volume para microescala do meio adsorvente. Então a Equação (B.101) é reescrita na forma

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \right\rangle_{\gamma\kappa}. \quad (\text{B.103})$$

Por uma questão de praticidade de notação pode-se também reescrever a Equação (B.103) na forma

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \quad (\text{B.104})$$

$$- a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{Si} \rangle_{\gamma\kappa}.$$

Agora será mostrado que a concentração média na área pode ser escrita com concentração média intrínseca avaliada no centroide \mathbf{x} , isto é

$$\langle C_{Si} \rangle_{\gamma\kappa} = \langle C_{Si} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{B.105})$$

Inicia-se usando a definição da concentração média na área, isto é,

$$\langle C_{Si} \rangle_{\gamma\kappa} = \left\langle \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \right\rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \left(\frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \right) dA. \quad (\text{B.106})$$

Substituindo a decomposição espacial $C_{i\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma}$ na Equação (B.106) e rearranjando, obtém-se

$$\langle C_{Si} \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \left(\frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \right) dA = \left\langle \frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \left(1 + \frac{\tilde{C}_i}{\langle C_i \rangle^\gamma} \right)}{(1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma)} \times \frac{1}{\left(1 + \frac{b_i \tilde{C}_i}{(1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma)} \right)} \right\rangle_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.107})$$

Conforme já mostrado anteriormente, tem-se a restrição (B.31) $(\tilde{C}_{i\gamma} \ll \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma)$ (WHITAKER, 1999). Então é possível negligenciar alguns termos da Equação (B.107), obtendo-se a forma

$$\langle C_{Si} \rangle_{\gamma\kappa} = \left\langle \frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma} \right\rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma} \right) dA \quad (\text{B.108})$$

Agora fazendo uma expansão em série de Taylor do termo $\langle C_i \rangle^\gamma$ para $i = 1, 2, 3$ em uma vizinhança do centroide \mathbf{x} , tem-se,

$$\langle C_i \rangle^\gamma = \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} = \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \quad (\text{B.109})$$

$$+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \cdot \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots$$

Realizando uma análise da ordem de grandeza dos termos da série da Equação (B.109), verifica-se que

$$\begin{aligned} \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{x+y_\gamma} &= \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x + \mathcal{O} \left(\frac{r_0 \langle C_i \rangle^\gamma}{L_c} \right) + \frac{1}{2} \mathcal{O} \left(\frac{r_0^2 \nabla \langle C_i \rangle^\gamma}{L_c} \right) + \dots \\ &= \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x + \mathcal{O} \left[\left(\frac{r_0}{L_c} \right) \langle C_i \rangle^\gamma \right] + \frac{1}{2} \mathcal{O} \left[\left(\frac{r_0^2}{L_c L_{c1}} \right) \nabla \langle C_i \rangle^\gamma \right] + \dots \end{aligned} \quad (\text{B.110})$$

Então, conforme já considerando anteriormente as restrições de comprimento de escala

$$\left(\frac{r_0}{L_c} \right) \ll 1 \text{ e } \left(\frac{r_0^2}{L_c L_{c1}} \right) \ll 1 \quad (\text{B.111})$$

pode-se negligenciar todos os termos da série da Equação (B.110), exceto o termo $\langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x$, isto é,

$$\langle C_i \rangle^\gamma = \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{x+y_\gamma} = \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x. \quad (\text{B.112})$$

Então a Equação (B.108) é reescrita da forma

$$\begin{aligned} \langle C_{Si} \rangle_{\gamma\kappa} &= \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) dA = \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} dA \\ &= \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) = \langle C_{Si} \rangle^\gamma \Big|_x \end{aligned} \quad (\text{B.113})$$

Portanto pode-se reescrever a Equação (B.104) da forma geral

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathcal{E}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \int_{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\ &\quad - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.114})$$

ou de forma geral

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \int \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \quad (\text{B.115})$$

$$- a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{Si} \rangle^\gamma \Big|_x \right)$$

Nota-se que para ter a equação governante como variável dependente $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ deve-se atacar o primeiro empecilho, isto é, encontrar uma representação matemática de $\tilde{C}_{i\gamma}$ em termos da concentração media intrínseca. Para finalmente se obter a forma fechada da equação governante para a microescala. Então desenvolve-se o chamado problema de fechamento.

Problema de Fechamento na Microescala

De maneira análoga a obtenção do problema de fechamento na subseção anterior, chega-se a

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_{i\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma})}_{\text{Termo Difusivo}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{Termo Fonte Difusivo}} \quad (\text{B.116})$$

$$- \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\omega_{A_{\gamma\kappa}}} \int \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right)}_{\text{Termo Não Local}} + \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right)}_{\text{Termo de Adsorção}}$$

Idêntica ao que foi efetuado na modelagem matemática da seção do adsorvente anteriormente usam-se as estimativas (3.155) e (3.157) de forma que a Equação (3.185) fique na forma

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma}) = \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma) - \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right). \quad (\text{B.117})$$

A condição de contorno para $\tilde{C}_{i\gamma}$, é obtida substituindo-se a Equação (3.178) na Equação (3.141) e aplicando o desvio espacial dado na Equação (3.14), isto é,

$$\begin{aligned}
 -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} &= \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \right) \\
 \Rightarrow -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma} \right) &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma} \right)}{1 + b_i \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma} \right)} \right)
 \end{aligned} \tag{B.118}$$

De maneira análoga a obtenção da condição de contorno da microescala do adsorvente para isoterma linear e considerando a restrição

$$\begin{aligned}
 \tilde{C}_{i\gamma} \ll \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma, \\
 -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{1 + b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma} \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma k}.
 \end{aligned} \tag{B.119}$$

Para completar o problema de valor de contorno para $\tilde{C}_{i\gamma}$, representa-se a condição de contorno e inicial, sugeridas pelas Equações (B.120) e (B.121), como

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{H}(r, t), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma e} \tag{B.120}$$

$$\text{C.I } \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{I}(r), \text{ em } t=0 \tag{B.121}$$

sendo que

$$\mathcal{H}(r, t) = \mathcal{F}(r, t) - \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \tag{B.122}$$

$$\mathcal{I}(r) = \mathcal{G}_{i\gamma}(r) - \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \tag{B.123}$$

No entanto se a condição de quasi-estacionário é satisfeita, a condição inicial do problema pode ser descartada. Portanto o problema de fechamento, com as simplificações efetuadas, pode ser reescrito da forma

$$\nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right) = \varepsilon_\gamma^{-1} \left(\nabla \varepsilon_\gamma \right) \cdot \left(\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) - \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma k} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \tag{B.124}$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{1 + b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma} \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma k} \tag{B.125}$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{F}(r, t) - \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = \mathcal{H}_i(r, t), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma e} \tag{B.126}$$

Nota-se que neste problema de valor de contorno, denominado problema de fechamento, existem termos como $\nabla\langle C_{i\gamma}\rangle^\gamma$ e $\langle C_{i\gamma}\rangle^\gamma$ que tornam o problema impossível de resolução já que se têm duas variáveis dependentes e uma única equação. Então verifica-se a possibilidade de simplificações deste problema, avaliado a influência destes termos, através de estimativa da magnitude da contribuição.

Inicialmente faz-se uma análise de ordem de grandeza dos termos presentes na Equação (B.124), isto é,

$$\nabla\tilde{C}_{i\gamma} = O\left[\frac{\tilde{C}_{i\gamma}}{\ell_\gamma}\right] \quad (\text{B.127})$$

Então,

$$\nabla\cdot(\mathcal{D}_{i\gamma}\nabla\tilde{C}_{i\gamma}) = O\left[\frac{\mathcal{D}_{i\gamma}\tilde{C}_{i\gamma}}{\ell_\gamma^2}\right] \quad (\text{B.128})$$

Também tem-se,

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\gamma^{-1}(\nabla\varepsilon_\gamma)\cdot(\mathcal{D}_{i\gamma}\nabla\langle C_{i\gamma}\rangle^\gamma) - \varepsilon_\gamma^{-1}a_v|_{\gamma\kappa}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{K_i b_i\langle C_i\rangle^\gamma|_x}{1+b_i\langle C_i\rangle^\gamma|_x}\right) \\ & = O\left[\left(\frac{1}{L_\varepsilon}\right)\mathcal{D}_{i\gamma}\nabla\langle C_{i\gamma}\rangle^\gamma\right] - O\left[\frac{a_v|_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\gamma t^*}\left(\frac{K_i b_i\langle C_i\rangle^\gamma|_x}{1+b_i\langle C_i\rangle^\gamma|_x}\right)\right] \end{aligned} \quad (\text{B.129})$$

tal que,

$$\nabla\varepsilon_\gamma = O\left[\frac{\varepsilon_\gamma}{L_\varepsilon}\right] \quad (\text{B.130})$$

Portanto pode se escrever a estimativa

$$\tilde{C}_{i\gamma}\Big|_{No\ Volume} = O\left[\left(\frac{\ell_\gamma}{L_\varepsilon}\right)\ell_\gamma\nabla\langle C_{i\gamma}\rangle^\gamma, \frac{\ell_\gamma^2}{t^*}\left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\gamma\mathcal{D}_{i\gamma}}\right)\left(\frac{K_i b_i\langle C_i\rangle^\gamma|_x}{1+b_i\langle C_i\rangle^\gamma|_x}\right)\right] \quad (\text{B.131})$$

Analogamente faz-se uma análise de ordem de grandeza dos termos da condição de contorno dada pela Equação (B.125), isto é,

$$\tilde{C}_{i\gamma}\Big|_{Na\ Superfície} = O\left[\ell_\gamma\nabla\langle C_{i\gamma}\rangle^\gamma, \frac{\ell_\gamma}{\mathcal{D}_{i\gamma}}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{K_i b_i\langle C_{i\gamma}\rangle^\gamma}{1+b_i\langle C_{i\gamma}\rangle^\gamma}\right)\right] \quad (\text{B.132})$$

ou

$$\tilde{C}_{i\gamma} \Big|_{Na\ Superficie} = O \left[\left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right) \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma, \frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma} t^*} \left(\frac{b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{1 + b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma} \right) \right] \quad (B.133)$$

É possível verificar que

$$\frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma} t^*} \ll 1 \quad (B.134)$$

De fato, pois

$$\frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} = \phi^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2 \quad (B.135)$$

sendo que ϕ representa o modulo de Thiele (WHITAKER, 1999) que é dado por

$$\phi^2 = L \sqrt{\frac{a_v K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}}} \quad (B.136)$$

Nesta representação o comprimento característico macroscópico, L , pode ser o diâmetro da partícula (CARBERRY, 1976), e a menor escala de comprimento, ℓ_γ , é da $a_v = \ell_\gamma^{-1}$. Segundo Whitaker (1999) para problemas práticos de projeto de reator, o módulo de Thiele é usualmente menor que 10, isto é, $\phi^2 = 100$, então considerando restrição de magnitude $\ell_\gamma \ll L$, tem-se

$$\frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \ll 1 \quad (B.137)$$

Logo é fácil verificar a estimativa (B.134). Portanto pode-se concluir a afirmação feita de que, sobre a interface, o desvio espacial da concentração $\tilde{C}_{i\gamma}$ é muito menor do que a concentração média intrínseca $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$. E pela restrição $\ell_\gamma \ll L_c$, para meios porosos ordenados ou desordenados, mostra-se que a contribuição para o campo de $\tilde{C}_{i\gamma}$ do termo fonte de $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na Equação (B.131) é muito menor do que a contribuição do termo fonte de $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na condição de contorno, Equação (B.132). Também é possível verificar que o termo

$\varepsilon_\gamma^{-1}(\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot \left(\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right)$ da Equação (B.124) pode ser negligenciado.

Portanto o problema de valor de contorno para o desvio da concentração pode ser rescrito da forma

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{E}_{i\gamma}} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \quad (\text{B.138})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{1 + b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma} \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.139})$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{H}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{B.140})$$

mas nota-se que ainda não é possível determinar uma solução para este problema de valor de contorno, pois não se conhece a função $\mathcal{H}_i(r, t)$. Por isso trata-se como um problema local.

Problema de Fechamento Local

De maneira idêntica ao efetuado no item anterior, propõem-se a solução do problema de fechamento em uma região representativa, e substitui-se a condição de contorno dada pela Equação (B.140) por condições periódicas.

O problema de fechamento, aplicando a condição de periodicidade é expresso da forma

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{E}_{i\gamma}} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \quad (\text{B.141})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{1 + b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma} \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.142})$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma}(r + \ell_j) = \tilde{C}_{i\gamma}(r), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{B.143})$$

sendo que ℓ_j , $j=1, 2, 3$ representam os vetores “lattice” que descrevem um meio poroso periódico espacialmente (WHITAKER, 1999). Verifica-se a consistência da condição de periodicidade com as

Equações (B.141) e (B.142) se a geometria da região representativa for periódica espacialmente e os termos fontes dentro da célula unitária forem ou constantes ou também periódicos espacialmente. No entanto $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ é constante se $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ for zero, então há algumas aproximações a serem feitas para garantir a condição periódica espacialmente sobre $\tilde{C}_{i\gamma}$. Estas aproximações são feitas através de expansões em série de Taylor das variáveis $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ em uma vizinhança do centro \mathbf{x} da região representativa, da mesma maneira que foi feito anteriormente.

Portanto, desde que sejam validas as restrições de comprimento de escala

$$\frac{r_o}{L_c} \ll 1; \quad \frac{r_o}{L_{c1}} \ll 1; \quad \frac{r_o^2}{L_{c1}L_c} \ll 1; \quad (\text{B.144})$$

O problema de fechamento final fica da forma

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma \mathcal{S}_{i\gamma}} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}} \right) \quad (\text{B.145})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{i\gamma} \nabla \langle C_i \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}} \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.146})$$

$$\text{C.C.2 } \tilde{C}_{i\gamma}(r + \ell_j) = \tilde{C}_{i\gamma}(r), \quad j = 1, 2, 3 \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{B.147})$$

Pelo Princípio da Superposição, propõe-se uma solução do Problema de Fechamento Local dado pelas Equações (3.187) a (3.189) da forma:

$$\tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{b}_{i\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} + s_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}}} \right) + \psi_{i\gamma} \quad (\text{B.148})$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\gamma}$, $s_{i\gamma}$ e $\psi_{i\gamma}$ são referenciadas como variáveis de fechamento e são soluções dos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{i\gamma} = 0 \quad (\text{B.149})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.150})$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.151})$$

Problema II

$$\nabla^2 s_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_{\gamma\mathcal{S}_{i\gamma}}} \right) \quad (\text{B.152})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = \left(\frac{K_i}{\mathcal{S}_{i\gamma}} \right), \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.153})$$

$$\text{Periodicidade: } s_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = s_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.154})$$

Problema III

$$\nabla^2 \psi_{i\gamma} = 0 \quad (\text{B.155})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi_{i\gamma} = 0, \quad \text{em } \mathcal{S}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.156})$$

$$\text{Periodicidade: } \psi_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \psi_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.157})$$

No terceiro problema de fechamento pode-se verificar que uma solução válida para o problema é a variável $\psi_{i\gamma}$ igual a uma constante. Visto que, para a resolução do campo de desvio da concentração, emprega-se um modelo de meio poroso periódico espacialmente, a contribuição de $\psi_{i\gamma}$ para a forma fechada da equação governante para microescala é nula.

Forma Fechada da Equação para Microescala

Substituindo a solução do problema de fechamento para o desvio $\tilde{C}_{i\gamma}$, dada na Equação (3.192), na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca na Equação (3.183), tem-se:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \mathcal{D}_{i\gamma} \frac{\varepsilon_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x dA \right. \\
\left. + \mathcal{D}_{i\gamma} \frac{\varepsilon_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) dA + \mathcal{D}_{i\gamma} \frac{\varepsilon_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \psi_{i\gamma} dA \right] \\
- a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right)
\end{aligned} \quad (\text{B.158})$$

sendo que $\varepsilon_\gamma = \frac{\mathcal{V}_\gamma}{\mathcal{V}_\omega} \Rightarrow \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} = \frac{\varepsilon_\gamma}{\mathcal{V}_\gamma}$.

Considerando que a contribuição de $\psi_{i\gamma}$ para a forma fechada da equação governante para microescala é nula e rearranjando a Equação (B.158), tem-se a forma fechada da equação de transporte para a fase γ :

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} dA \right) \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right] \right\} \\
+ \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_{i\gamma} dA \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right] \right\} \\
- a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right).
\end{aligned} \quad (\text{B.159})$$

Definindo-se,

$$\mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} dA \right) \quad (\text{B.160})$$

e

$$\mathbf{u}_{i\gamma} = \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_{i\gamma} dA \quad (\text{B.161})$$

a Equação (B.159) fica da forma,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) + \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right] \\ & - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.162})$$

sendo que $\mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa}$ é o tensor difusividade efetiva da espécie i .

Por uma questão de conveniência é possível definir $\mathbf{u}_{i\gamma}$ da forma

$$\mathbf{u}_{i\gamma} = \frac{\mathcal{Q}_{i\gamma}}{K_i} \frac{1}{\mathcal{V}_{\gamma A_{\gamma\kappa}}} \int \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_i dA. \quad (\text{B.163})$$

Para isso reescreve-se a Equação (B.162) da forma

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \\ & + \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right] - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.164})$$

Nota-se que o terceiro termo da Equação (B.164) é um termo de transporte convectivo causado pela adsorção das espécies na superfície. Este termo de convecção normalmente é desprezado na microescala, pois dentro dos poros o processo de difusão tem maior importância. Para confirmar esta teoria são feitas análises da ordem de grandeza destes termos e comparadas aos respectivos termos de adsorção.

Para obter a ordem de grandeza do termo $\mathbf{u}_{i\gamma}$ pode-se usar a primeira condição de contorno do problema de valor de contorno dado pela Equação (3.197), já que no termo $\mathbf{u}_{i\gamma}$ consta a integral sobre $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$, isto é, se

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = \frac{K_i}{\mathcal{Q}_{i\gamma}} \Rightarrow \left(\frac{\mathcal{Q}_{i\gamma}}{K_i} \right) \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = 1. \quad (\text{B.165})$$

Então,

$$\left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{K_i}\right) \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = O\left[\frac{\mathcal{D}_{i\gamma} s_{i\gamma}}{K_i \ell_\gamma}\right] = O[1] \quad (\text{B.166})$$

$$\Rightarrow O\left[\frac{\mathcal{D}_{i\gamma} s_{i\gamma}}{K_i}\right] = O[\ell_\gamma]$$

Logo,

$$\mathbf{u}_{i\gamma} = \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{K_i} \frac{1}{\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_i dA = O\left[\ell_\gamma \frac{1}{\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA\right] \quad (\text{B.167})$$

$$= O\left[\frac{\ell_\gamma}{\varepsilon_\gamma} \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA\right] = O\left[-\frac{\ell_\gamma}{\varepsilon_\gamma} \nabla \varepsilon_\gamma\right] = O[1]$$

OU

$$\mathbf{u}_{i\gamma} = \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{K_i} \frac{1}{\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_i dA = O\left[\ell_\gamma \frac{1}{\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA\right]$$

$$= O\left[\frac{\ell_\gamma}{\varepsilon_\gamma} \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA\right] = O\left[-\frac{\ell_\gamma}{\varepsilon_\gamma} \nabla \varepsilon_\gamma\right] = O\left[\frac{\ell_\gamma}{L_\varepsilon}\right] \cong O[1]$$

Portanto a ordem de grandeza do termo que envolve $\mathbf{u}_{i\gamma}$ é

$$\nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right] = O \left[\frac{K_i \varepsilon_\gamma}{L t^*} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right] \quad (\text{B.168})$$

e a ordem de grandeza do termo

$$a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) = O \left[\frac{K_i}{\ell_\gamma t^*} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right]. \quad (\text{B.169})$$

Considerando que o comprimento de escala característico dos poros ℓ_γ é muito menor que o comprimento característico L , o qual pode corresponder ao diâmetro da região porosa ($\ell_\gamma \ll L$) e $0 < \varepsilon_\gamma < 1$, conclui-se a seguinte estimativa

$$\nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right] \ll a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right). \quad (\text{B.170})$$

Por fim reescrevendo a Equação (B.164), tem-se a equação governante para a microescala que descreve a transferência das espécies da fase fluida para a superfície dos microporos da partícula do adsorvente,

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) - a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x} \right). \quad (\text{B.171})$$

Apêndice B.1.3 Modelagem Matemática da Microescala usando isoterma de Langmuir Competitiva

Conforme visto a isoterma de Langmuir multicomponente, Equação 2.3, neste trabalho é dada por

$$C_{Si} = \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \quad (\text{B.172})$$

No processo de suavização espacial, o termo $\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA$ é oriundo da aplicação do Teorema do

Método da Média no Volume e ilustra um aspecto fundamental, em que a condição de contorno interfacial é introduzida na equação governante através da integral do escoamento. Isto é,

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\omega} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{S}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA = - \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\omega} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA. \quad (\text{B.173})$$

Então considerando que as demais condições de contorno do problema (3.140) a (3.143) permanecem as mesmas, então de maneira idêntica ao que foi efetuado na modelagem matemática da microescala da seção do adsorvente, chega-se a Equação (B.25), dada por

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA \quad (\text{B.174})$$

Portanto partindo do tratamento ao terceiro empecilho, em que se tem a presença do termo de adsorção $\frac{\partial C_{Si}}{\partial t}$, incorporada na integral sobre área $A_{\gamma\kappa}$. Usando a definição da concentração média na área, pode-se escrever o termo de adsorção da forma

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} dA &= -\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} dA \\ &= -\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \right) dA \\ &= -\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \right) dA \\ &= -a_v|_{\gamma\kappa} K_i b_i \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \right) dA \\ &= -a_v|_{\gamma\kappa} K_i b_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \left(\frac{C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \right) dA \right) \\ &= -a_v|_{\gamma\kappa} K_i b_i \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \frac{C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \right\rangle_{\gamma\kappa}, \end{aligned} \quad (\text{B.175})$$

sendo que $a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\omega}$ é a área interfacial $\gamma - \kappa$ por unidade de volume para microescala do meio adsorvente. Então a Equação (B.174) é reescrita na forma

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathcal{Q}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\ - a_v|_{\gamma\kappa} K_i b_i \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \frac{C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \right\rangle_{\gamma\kappa}. \end{aligned} \quad (\text{B.176})$$

Por uma questão de praticidade de notação pode-se também reescrever a Equação (B.176) na forma

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathcal{Q}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\ - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{Si} \rangle_{\gamma\kappa}. \end{aligned} \quad (\text{B.177})$$

Agora será mostrado que a concentração média na área pode ser escrita com concentração média intrínseca avaliada no centroide \mathbf{x} , isto é

$$\langle C_{Si} \rangle_{\gamma\kappa} = \langle C_{Si} \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{B.178})$$

Inicia-se usando a definição da concentração média na área, isto é,

$$\begin{aligned} \langle C_{Si} \rangle_{\gamma\kappa} &= \left\langle \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \right\rangle_{\gamma\kappa} \\ &= \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \left(\frac{K_i b_i C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \right) dA. \end{aligned} \quad (\text{B.179})$$

Substituindo a decomposição espacial $C_{i\gamma} = \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma}$ na Equação (B.179) e rearranjando, obtém-se

$$\begin{aligned}
\langle C_{si} \rangle_{\mathcal{V}_k} &= \frac{1}{\mathcal{A}_{\mathcal{V}_k}} \int_{\mathcal{A}_{\mathcal{V}_k}} \left(\frac{K_i b_i C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \right) dA \\
&= \left\langle \frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \left(1 + \frac{\tilde{C}_i}{\langle C_i \rangle^\gamma} \right)}{\left(1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \right)^\gamma} \right\rangle_{\mathcal{V}_k} \\
&= \left\langle \frac{1}{\left(1 + \frac{b_1 \tilde{C}_1}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma} + \frac{b_2 \tilde{C}_2}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma} + \frac{b_3 \tilde{C}_3}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma} \right)} \right\rangle_{\mathcal{V}_k}. \quad (\text{B.180})
\end{aligned}$$

Conforme já mostrado anteriormente, tem-se a restrição (B.31) ($\tilde{C}_{i\gamma} \ll \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$) (WHITAKER, 1999). Então é possível negligenciar alguns termos da Equação (B.180), obtendo-se a forma

$$\begin{aligned}
\langle C_{Si} \rangle_{\mathcal{V}_k} &= \left\langle \frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma} \right\rangle_{\mathcal{V}_k} \\
&= \frac{1}{\mathcal{A}_{\mathcal{V}_k}} \int_{\mathcal{A}_{\mathcal{V}_k}} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma} \right) dA. \quad (\text{B.181})
\end{aligned}$$

Agora fazendo uma expansão em série de Taylor do termo $\langle C_i \rangle^\gamma$ para $i = 1, 2, 3$ em uma vizinhança do centroide \mathbf{x} , tem-se,

$$\begin{aligned}
\langle C_i \rangle^\gamma &= \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} = \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \\
&+ \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (\text{B.182})
\end{aligned}$$

Realizando uma análise da ordem de grandeza dos termos da série da Equação (B.182), verifica-se que

$$\begin{aligned}
\langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} &= \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathcal{O} \left(\frac{r_0 \langle C_i \rangle^\gamma}{L_c} \right) + \frac{1}{2} \mathcal{O} \left(\frac{r_0^2 \nabla \langle C_i \rangle^\gamma}{L_c} \right) + \dots \\
&= \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathcal{O} \left[\left(\frac{r_0}{L_c} \right) \langle C_i \rangle^\gamma \right] + \frac{1}{2} \mathcal{O} \left[\left(\frac{r_0^2}{L_c L_{c1}} \right) \nabla \langle C_i \rangle^\gamma \right] + \dots \quad (\text{B.183})
\end{aligned}$$

Então, conforme já considerando anteriormente as restrições de comprimento de escala

$$\left(\frac{r_0}{L_c}\right) \ll 1 \text{ e } \left(\frac{r_0^2}{L_c L_{c1}}\right) \ll 1 \quad (\text{B.184})$$

pode-se negligenciar todos os termos da série da Equação (B.183), exceto o termo $\langle C_i \rangle_x^\gamma$, isto é,

$$\langle C_i \rangle_x^\gamma = \langle C_i \rangle_{|x+y_\gamma}^\gamma = \langle C_i \rangle_x^\gamma. \quad (\text{B.185})$$

Então a Equação (B.181) e reescrita da forma

$$\begin{aligned} \langle C_{Si} \rangle_{\gamma\kappa} &= \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle_x^\gamma}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle_x^\gamma + b_2 \langle C_2 \rangle_x^\gamma + b_3 \langle C_3 \rangle_x^\gamma} \right) dA \\ &= \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle_x^\gamma}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle_x^\gamma + b_2 \langle C_2 \rangle_x^\gamma + b_3 \langle C_3 \rangle_x^\gamma} \right) \frac{1}{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} dA \\ &= \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle_x^\gamma}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle_x^\gamma + b_2 \langle C_2 \rangle_x^\gamma + b_3 \langle C_3 \rangle_x^\gamma} \right) \\ &= \langle C_{Si} \rangle_x^\gamma. \end{aligned} \quad (\text{B.186})$$

Portanto pode-se reescrever a Equação (B.177) da forma geral

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\ &\quad - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle_x^\gamma}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle_x^\gamma + b_2 \langle C_2 \rangle_x^\gamma + b_3 \langle C_3 \rangle_x^\gamma} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.187})$$

ou da forma geral

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\omega} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right) \right] \\ &\quad - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{Si} \rangle_x^\gamma \right). \end{aligned} \quad (\text{B.188})$$

Nota-se que para ter a equação governante como variável dependente $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ deve-se atacar o primeiro empecilho, isto é, encontrar uma representação matemática de $\tilde{C}_{i\gamma}$ em termos da concentração media intrínseca. Para finalmente se obter a forma fechada da equação governante para a microescala. Então desenvolve-se o chamado problema de fechamento.

Problema de Fechamento na Microescala

De maneira análoga a obtenção do problema de fechamento na subseção anterior, chega-se a

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_{i\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} = \underbrace{\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right)}_{\text{Termo Difusivo}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \left(\nabla \varepsilon_\gamma \right) \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right)}_{\text{Termo Fonte Difusivo}} \\ - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_{i\gamma} dA \right)}_{\text{Termo Não Local}} \quad (\text{B.189}) \\ + \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right)}_{\text{Termo de Adsorção}}.$$

Idêntica ao que foi efetuado na modelagem matemática da seção do adsorvente anteriormente, usam-se as estimativas (3.155) e (3.157) de forma que a Equação (3.211) fique na forma

$$\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right) = \varepsilon_\gamma^{-1} \left(\nabla \varepsilon_\gamma \right) \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \\ - \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right). \quad (\text{B.190})$$

A condição de contorno para $\tilde{C}_{i\gamma}$, é obtida substituindo-se a Equação (3.205) na Equação (3.141) e aplicando o desvio espacial dado na Equação (3.14), isto é,

$$\begin{aligned}
-\mathbf{n}_{\gamma^*} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla C_{i\gamma} &= \frac{\partial C_{Si}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \right) \\
\Rightarrow -\mathbf{n}_{\gamma^*} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma} \right) &= \\
&= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \left(\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{i\gamma} \right)}{1 + b_1 \left(\langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{1\gamma} \right) + b_2 \left(\langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{2\gamma} \right) + b_3 \left(\langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{C}_{3\gamma} \right)} \right).
\end{aligned} \tag{B.191}$$

De maneira análoga a obtenção da condição de contorno da microescala do adsorvente para isoterma linear e considerando a restrição

$$\tilde{C}_{i\gamma} \ll \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma,$$

$$\begin{aligned}
-\mathbf{n}_{\gamma^*} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} &= \mathbf{n}_{\gamma^*} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \\
+ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{1 + b_1 \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma + b_2 \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma + b_3 \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma} \right) &\text{ em } \mathcal{A}_{\gamma^*}.
\end{aligned} \tag{B.192}$$

Para completar o problema de valor de contorno para $\tilde{C}_{i\gamma}$, representa-se a condição de contorno e inicial, sugeridas pelas Equações (B.193) e (B.194), como

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{H}(r, t), \text{ em } \mathcal{A}_e \tag{B.193}$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{F}(r), \text{ em } t=0 \tag{B.194}$$

sendo que

$$\mathcal{H}(r, t) = \mathcal{F}(r, t) - \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \tag{B.195}$$

$$\mathcal{F}(r) = \mathcal{E}_{i\gamma}(r) - \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \tag{B.196}$$

No entanto se a condição de quasi-estacionário é satisfeita, a condição inicial do problema pode ser descartada. Portanto o problema de fechamento, com as simplificações efetuadas, pode ser reescrito da forma

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} \right) &= \varepsilon_\gamma^{-1} \left(\nabla \varepsilon_\gamma \right) \cdot \left(\mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \\
-\varepsilon_\gamma^{-1} a_\gamma \Big|_{\gamma^*} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) &\tag{B.197}
\end{aligned}$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{1 + b_1 \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma + b_2 \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma + b_3 \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.198})$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{F}(r, t) \cdot \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = \mathcal{H}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa}. \quad (\text{B.199})$$

Nota-se que neste problema de valor de contorno, denominado problema de fechamento, existem termos como $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ e $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ que tornam o problema impossível de resolução já que se têm duas variáveis dependentes e uma única equação. Então verifica-se a possibilidade de simplificações deste problema, avaliado a influência destes termos, através de estimativa da magnitude da contribuição.

Inicialmente faz-se uma análise de ordem de grandeza dos termos presentes na Equação (B.197), isto é,

$$\nabla \tilde{C}_{i\gamma} = O \left[\frac{\tilde{C}_{i\gamma}}{\ell_\gamma} \right]. \quad (\text{B.200})$$

Então,

$$\nabla \cdot (\mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma}) = O \left[\frac{\mathcal{Q}_{i\gamma} \tilde{C}_{i\gamma}}{\ell_\gamma^2} \right]. \quad (\text{B.201})$$

Também tem-se,

$$\begin{aligned} & \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma) \\ & - \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \\ & = O \left[\left(\frac{1}{L_e} \right) \mathcal{Q}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right] \\ & - O \left[\frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\gamma f^*} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.202})$$

tal que,

$$\nabla \varepsilon_\gamma = O \left[\frac{\varepsilon_\gamma}{L_\varepsilon} \right]. \quad (\text{B.203})$$

Portanto pode se escrever a estimativa

$$\tilde{C}_{i\gamma} \Big|_{\text{No Volume}} = O \left[\begin{aligned} & \left(\frac{\ell_\gamma}{L_\varepsilon} \right) \ell_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma, \\ & \frac{\ell_\gamma^2}{t^*} \left(\frac{a_v}{\varepsilon_\gamma \mathcal{S}_{i\gamma}} \right) \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{B.204})$$

Analogamente faz-se uma análise de ordem de grandeza dos termos da condição de contorno dada pela Equação (B.198), isto é,

$$\tilde{C}_{i\gamma} \Big|_{\text{Na Superfície}} = O \left[\begin{aligned} & \ell_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma, \\ & \frac{\ell_\gamma}{\mathcal{S}_{i\gamma}} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{1 + b_1 \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma + b_2 \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma + b_3 \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma} \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{B.205})$$

ou

$$\tilde{C}_{i\gamma} \Big|_{\text{Na Superfície}} = O \left[\begin{aligned} & \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right) \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma, \\ & \frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{S}_{i\gamma} t^*} \left(\frac{b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{1 + b_1 \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma + b_2 \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma + b_3 \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma} \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{B.206})$$

É possível verificar que

$$\frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{S}_{i\gamma} t^*} \ll 1. \quad (\text{B.207})$$

De fato, pois

$$\frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{S}_{i\gamma}} = \phi^2 \left(\frac{\ell_\gamma}{L} \right)^2 \quad (\text{B.208})$$

sendo que ϕ representa o modulo de Thiele (WHITAKER, 1999) que é dado por

$$\phi^2 = L \sqrt{\frac{a_v K_i}{\mathcal{S}_{i\gamma}}}. \quad (\text{B.209})$$

Nesta representação o comprimento característico macroscópico, L ,

pode ser o diâmetro da partícula (CARBERRY, 1976), e a menor escala de comprimento, ℓ_γ , é da $a_v = \ell_\gamma^{-1}$. Segundo Whitaker (1999) para problemas práticos de projeto de reator, o módulo de Thiele é usualmente menor que 10, isto é, $\phi^2 = 100$, então considerando restrição de magnitude $\ell_\gamma \ll L$, tem-se

$$\frac{\ell_\gamma K_i}{\mathcal{D}_{i\gamma}} \ll 1. \quad (\text{B.210})$$

Logo é fácil verificar a estimativa (B.207). Portanto pode-se concluir a afirmação feita de que, sobre a interface, o desvio espacial da concentração $\tilde{C}_{i\gamma}$ é muito menor do que a concentração média intrínseca $\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$. E pela restrição $\ell_\gamma \ll L_c$, para meios porosos ordenados ou desordenados, mostra-se que a contribuição para o campo de $\tilde{C}_{i\gamma}$ do termo fonte de $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na Equação (B.204) é muito menor do que a contribuição do termo fonte de $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ na condição de contorno, Equação (B.205). Também é possível verificar que o termo $\varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot \left(\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right)$ da Equação (B.197) pode ser negligenciado.

Portanto o problema de valor de contorno para o desvio da concentração pode ser rescrito da forma

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{i\gamma}} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \quad (\text{B.211})$$

$$\text{C.C.1} \quad n_{\gamma\kappa} \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = - n_{\gamma\kappa} \mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{1 + b_1 \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma + b_2 \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma + b_3 \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma} \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.212})$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{i\gamma} = \mathcal{H}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (\text{B.213})$$

mas nota-se que ainda não é possível determinar uma solução para este problema de valor de contorno, pois não se conhece a função $\mathcal{H}_i(r, t)$.

Por isso trata-se como um problema local.

Problema de Fechamento Local

De maneira idêntica ao efetuado no item anterior, propõem-se a solução do problema de fechamento em uma região representativa, e substitui-se a condição de contorno dada pela Equação (B.213) por condições periódicas.

O problema de fechamento, aplicando a condição de periodicidade é expresso da forma

$$\nabla^2 \tilde{C}_{iy} = - \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{E}_{iy}} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \quad (\text{B.214})$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{iy} \nabla \tilde{C}_{iy} = - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{iy} \nabla \langle C_{iy} \rangle^\gamma - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{iy} \rangle^\gamma}{1 + b_1 \langle C_{1\gamma} \rangle^\gamma + b_2 \langle C_{2\gamma} \rangle^\gamma + b_3 \langle C_{3\gamma} \rangle^\gamma} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.215})$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{iy}(r + \ell_j) = \tilde{C}_{iy}(r), \quad \text{em } \mathcal{A}_e \quad (\text{B.216})$$

sendo que ℓ_j , $j=1, 2, 3$ representam os vetores “lattice” que descrevem um meio poroso periódico espacialmente (WHITAKER, 1999). Verifica-se a consistência da condição de periodicidade com as Equações (B.214) e (B.215) se a geometria da região representativa for periódica espacialmente e os termos fontes dentro da célula unitária forem ou constantes ou também periódicos espacialmente. No entanto $\langle C_{iy} \rangle^\gamma$ é constante se $\nabla \langle C_{iy} \rangle^\gamma$ for zero, então há algumas aproximações a serem feitas para garantir a condição periódica espacialmente sobre \tilde{C}_{iy} . Estas aproximações são feitas através de expansões em série de Taylor das variáveis $\langle C_{iy} \rangle^\gamma$ e $\nabla \langle C_{iy} \rangle^\gamma$ em uma vizinhança do centro \mathbf{x} da região representativa, da mesma maneira que foi feito anteriormente.

Portanto, desde que sejam validas as restrições de comprimento de escala

$$\frac{r_o}{L_c} \ll 1; \quad \frac{r_o}{L_{c1}} \ll 1; \quad \frac{r_o^2}{L_{c1} L_c} \ll 1; \quad (\text{B.217})$$

O problema de fechamento final fica da forma

$$\nabla^2 \tilde{C}_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma \mathcal{E}_{i\gamma}} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma |_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma |_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma |_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma |_x} \right) \quad (\text{B.218})$$

$$\text{C.C.1} \quad n_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \tilde{C}_{i\gamma} = - n_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{E}_{i\gamma} \nabla \langle C_i \rangle^\gamma |_x - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma |_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma |_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma |_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma |_x} \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.219})$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa}. \quad (\text{B.220})$$

Então, pelo Princípio da Superposição, propõe-se uma solução do Problema de Fechamento Local dado pelas Equações (3.213) a (3.215) da forma:

$$\tilde{C}_{i\gamma} = \mathbf{b}_{i\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma |_x + s_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma |_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma |_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma |_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma |_x} \right) + \psi_{i\gamma} \quad (\text{B.221})$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\gamma}$, $s_{i\gamma}$ e $\psi_{i\gamma}$ são referenciadas como variáveis de fechamento e são soluções dos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{i\gamma} = 0 \quad (\text{B.222})$$

$$\text{C.C.1} \quad -n_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\gamma} = n_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.223})$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.224})$$

Problema II

$$\nabla^2 s_{i\gamma} = - \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} K_i}{\varepsilon_\gamma \mathcal{E}_{i\gamma}} \right) \quad (\text{B.225})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = \left(\frac{K_i}{\mathcal{L}_{i\gamma}} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.226})$$

$$\text{Periodicidade: } s_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = s_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.227})$$

Problema III

$$\nabla^2 \psi_{i\gamma} = 0 \quad (\text{B.228})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi_{i\gamma} = 0, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (\text{B.229})$$

$$\text{Periodicidade: } \psi_{i\gamma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \psi_{i\gamma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.230})$$

No terceiro problema de fechamento pode-se verificar que uma solução válida para o problema é a variável $\psi_{i\gamma}$ igual a uma constante. Visto que, para a resolução do campo de desvio da concentração, emprega-se um modelo de meio poroso periódico espacialmente, a contribuição de $\psi_{i\gamma}$ para a forma fechada da equação governante para microescala é nula.

Forma Fechada da Equação para Microescala

Substituindo a solução do problema de fechamento para o desvio $\tilde{C}_{i\gamma}$, dada na Equação (3.216), na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca na Equação (3.209), tem-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \mathcal{D}_{i\gamma} \frac{\varepsilon_\gamma}{\gamma} \int_{\gamma A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x dA \right. \\ \left. + \mathcal{D}_{i\gamma} \frac{\varepsilon_\gamma}{\gamma} \int_{\gamma A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) dA \right. \\ \left. + \mathcal{D}_{i\gamma} \frac{\varepsilon_\gamma}{\gamma} \int_{\gamma A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \psi_{i\gamma} dA \right] - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.231})$$

$$\text{sendo que } \varepsilon_\gamma = \frac{\mathcal{V}}{\omega} \Rightarrow \frac{1}{\mathcal{V}} = \frac{\varepsilon_\gamma}{\omega}.$$

Considerando que a contribuição de $\psi_{i\gamma}$ para a forma fechada da equação governante para microescala é nula e rearranjando a Equação (B.231), tem-se a forma fechada da equação de transporte para a fase γ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma + \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} dA \right) \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \Big|_x \right] \right\} \\ & + \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \left[\mathcal{D}_{i\gamma} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_{i\gamma} dA \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right] \right\} \\ & - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.232})$$

Definindo-se,

$$\mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_{i\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{i\gamma} dA \right) \quad (\text{B.233})$$

e

$$\mathbf{u}_{i\gamma} = \frac{\mathcal{D}_{i\gamma}}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_{i\gamma} dA \quad (\text{B.234})$$

a Equação (B.84) fica da forma,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \\ & + \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right] \\ & - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.235})$$

sendo que $\mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa}$ é o tensor difusividade efetiva da espécie i .

Por uma questão de conveniência é possível definir $\mathbf{u}_{i\gamma}$ da forma

$$\mathbf{u}_{i\gamma} = \frac{\mathcal{S}_{i\gamma}}{K_i} \frac{1}{\mathcal{S}_{i\gamma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_i dA \quad (\text{B.236})$$

Para isso reescreve-se a Equação (B.235) da forma

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{\text{eff } i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \\ & + \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right] \\ & - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.237})$$

Nota-se que o terceiro termo da Equação (B.237) é um termo de transporte convectivo causado pela adsorção das espécies na superfície. Este termo de convecção normalmente é desprezado na microescala, pois dentro dos poros o processo de difusão tem maior importância. Para confirmar esta teoria são feitas análises da ordem de grandeza destes termos e comparadas aos respectivos termos de adsorção.

Para obter a ordem de grandeza do termo $\mathbf{u}_{i\gamma}$ pode-se usar a primeira condição de contorno do problema de valor de contorno dado pela Equação (3.221), já que no termo $\mathbf{u}_{i\gamma}$ consta a integral sobre $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$, isto é, se

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = \frac{K_i}{\mathcal{S}_{i\gamma}} \Rightarrow \left(\frac{\mathcal{S}_{i\gamma}}{K_i} \right) \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = 1. \quad (\text{B.238})$$

Então,

$$\left(\frac{\mathcal{S}_{i\gamma}}{K_i} \right) \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s_{i\gamma} = O \left[\frac{\mathcal{S}_{i\gamma} s_{i\gamma}}{K_i \ell_\gamma} \right] = 1 = O[1] \quad (\text{B.239})$$

$$\Rightarrow O \left[\frac{\mathcal{S}_{i\gamma} s_{i\gamma}}{K_i} \right] = O[\ell_\gamma].$$

Logo,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{u}_{i\gamma} &= \frac{\mathcal{S}_{i\gamma}}{K_i} \frac{1}{\varepsilon_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_i dA = O \left[\ell_\gamma \frac{1}{\varepsilon_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right] \\
 &= O \left[\frac{\ell_\gamma}{\varepsilon_\gamma} \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right] = O \left[-\frac{\ell_\gamma}{\varepsilon_\gamma} \nabla \varepsilon_\gamma \right] = O[1]
 \end{aligned} \tag{B.240}$$

OU

$$\begin{aligned}
 \mathbf{u}_{i\gamma} &= \frac{\mathcal{S}_{i\gamma}}{K_i} \frac{1}{\varepsilon_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s_i dA = O \left[\ell_\gamma \frac{1}{\varepsilon_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right] \\
 &= O \left[\frac{\ell_\gamma}{\varepsilon_\gamma} \frac{1}{\omega} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right] = O \left[-\frac{\ell_\gamma}{\varepsilon_\gamma} \nabla \varepsilon_\gamma \right] = O \left[\frac{\ell_\gamma}{L_\varepsilon} \right] \cong O[1].
 \end{aligned}$$

Portanto a ordem de grandeza do termo que envolve $\mathbf{u}_{i\gamma}$ é

$$\begin{aligned}
 &\nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right] \\
 &= O \left[\frac{K_i}{L} \frac{\varepsilon_\gamma}{t^*} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{B.241}$$

e a ordem de grandeza do termo

$$\begin{aligned}
 &a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \\
 &= O \left[\frac{K_i}{\ell_\gamma t^*} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right].
 \end{aligned} \tag{B.242}$$

Considerando que o comprimento de escala característico dos poros ℓ_γ é muito menor que o comprimento característico L , o qual pode corresponder ao diâmetro da região porosa ($\ell_\gamma \ll L$) e $0 < \varepsilon_\gamma < 1$, conclui-se a seguinte estimativa

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathbf{u}_{i\gamma} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right) \right] \\ & \ll a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.243})$$

Por fim reescrevendo a Equação (B.237), tem-se a equação governante para a microescala que descreve a transferência das espécies da fase fluida para a superfície dos microporos da partícula do adsorvente,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff\ i} \Big|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma \right) \\ & - a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{b_i \langle C_i \rangle^\gamma \Big|_x}{1 + b_1 \langle C_1 \rangle^\gamma \Big|_x + b_2 \langle C_2 \rangle^\gamma \Big|_x + b_3 \langle C_3 \rangle^\gamma \Big|_x} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.244})$$

APÊNDICE B.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DA MACROESCALA DO ADSORVENTE

A Figura 3.11 mostra um volume de controle \mathcal{V} da coluna de leito fixo, empacotada com partículas de adsorvente. O raio de \mathcal{V} é representado por r_l e os símbolos ℓ_β e ℓ_σ são usados para representar os comprimentos característicos das fases β e σ .

Apêndice B.2.1 Modelagem Matemática da Macroescala usando isoterma Linear

O problema de difusão e adsorção pode ser descrito pelas seguintes equações diferenciais e condições de contorno interfaciais, na forma de concentração pontual das espécies nas fases,

$$\frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{B.245})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} = -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.246})$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \cdot \nabla C_{i\sigma} = -h(C_{i\sigma} - C_{i\beta}), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.247})$$

$$\varepsilon_\gamma (1 + K_i^*) \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma}) \quad , \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.248})$$

$$\text{C.C.3 } C_{i\beta} = \mathcal{A}_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (\text{B.249})$$

$$\text{C.C.4 } C_{i\sigma} = \mathcal{G}_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (\text{B.250})$$

$$\text{C.I.1 } C_{i\beta} = \mathcal{H}_i(\mathbf{r}), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{B.251})$$

$$\text{C.I.2 } C_{i\sigma} = \mathcal{A}_i(\mathbf{r}), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{B.252})$$

De maneira análoga, a forma de suavização que vem sendo feito, aplica-se o Método da Média no Volume na equação pontual do campo de concentração para fase β e posteriormente substituindo pela definição da Concentração Média Volumétrica Superficial, tem-se

$$\left\langle \frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} \right\rangle + \langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta}) \rangle = \langle \nabla \cdot (\mathcal{E}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}) \rangle. \quad (\text{B.253})$$

Assumido que o sistema é tal que \mathcal{V}_β não varia com tempo e usando a relação da Equação (2.24), reescreve-se o termo transiente da forma

$$\left\langle \frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle}{\partial t} = \frac{\partial (\varepsilon_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta)}{\partial t} = \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t}. \quad (\text{B.254})$$

No termo de transporte convectivo, aplica-se o Teorema da Média Espacial, obtendo

$$\langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta}) \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{i\beta} \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_\beta C_{i\beta} dA. \quad (\text{B.255})$$

Considerando que a fase σ é tratada como um sólido rígido e a difusão domina esta fase, tem-se que

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_\beta = 0. \quad (\text{B.256})$$

Assim, a Equação (B.255) é reduzida para

$$\langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta}) \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{i\beta} \rangle. \quad (\text{B.257})$$

Usando a Equação (3.71), já provada anteriormente, a Equação (B.257) pode ser escrita da forma

$$\langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta}) \rangle = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right). \quad (\text{B.258})$$

Agora aplicando o Teorema da Média Espacial no termo difusivo da Equação (B.253) tem-se,

$$\left\langle \nabla \cdot \left(\mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} \right) \right\rangle = \nabla \cdot \left\langle \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} \right\rangle + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA. \quad (\text{B.259})$$

Desconsiderando as variações das propriedades físicas dentro do volume de controle \mathcal{V} , pode-se aplicar novamente o Teorema da Média Espacial no termo difusivo permitindo expressá-lo como,

$$\left\langle \nabla \cdot \left(\mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{A\beta} \right) \right\rangle = \nabla \cdot \left[\mathcal{Q}_{i\beta} \left(\nabla \langle C_{i\beta} \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} C_{i\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA. \quad (\text{B.260})$$

Usando a relação entre a Concentração Média Volumétrica Superficial e a Concentração Média Intrínseca, chega-se a

$$\left\langle \nabla \cdot \left(\mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} \right) \right\rangle = \nabla \cdot \left[\mathcal{Q}_{i\beta} \left(\boldsymbol{\varepsilon}_{\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} + \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_{\beta} + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} C_{i\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA. \quad (\text{B.261})$$

Substituindo a decomposição espacial dada por

$$C_{i\beta} = \langle C_{i\beta} \rangle^{\gamma} + \tilde{C}_{i\beta}, \quad (\text{B.262})$$

exceto no termo $\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA$, pois será tratado mais

adiante com as condições de contorno, tem-se

$$\left\langle \nabla \cdot \left(\mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} \right) \right\rangle = \nabla \cdot \left[\mathcal{Q}_{i\beta} \left(\boldsymbol{\varepsilon}_{\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} + \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_{\beta} + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} dA + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA. \quad (\text{B.263})$$

Nota-se os termos entre parênteses são semelhantes ao do escoamento difusivo tratados na modelagem matemática da microescala das seções do catalisador e do adsorvente. Portanto analogamente, obtém-se

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \langle C_{i\beta} \rangle^\beta dA = -\langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \varepsilon_\beta, \quad (\text{B.264})$$

desde que as restrições

$$\ell_\beta \ll r_1 \text{ e } \left(\frac{r_1^2}{L_{\varepsilon_\beta} L_{B1}} \right) \ll 1 \quad (\text{B.265})$$

sejam satisfeitas. Aqui os comprimentos de escala característicos L_{ε_β} e

L_{B1} são decorrentes das estimativas

$$\nabla \varepsilon_\beta = O \left[\frac{\varepsilon_\beta}{L_{\varepsilon_\beta}} \right] \quad (\text{B.266})$$

$$\nabla \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = O \left[\frac{\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{L_{B1}} \right]. \quad (\text{B.267})$$

Então,

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot (\mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}) \rangle &= \nabla \cdot \left[\mathcal{Q}_{i\beta} \left(\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \\ &+ \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA. \end{aligned} \quad (\text{B.268})$$

Portanto substituindo os termos dados pelas Equações (B.254), (B.258) e (B.268) na Equação (B.253), chega-se a forma,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathcal{Q}_{i\beta} \left(\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \\ &+ \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA - \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ &- \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \end{aligned} \quad (\text{B.269})$$

Nota-se que a forma fechada da equação governante para fase β deve ser alcançada após tratamento dos seguintes termos:

- o termo do escoamento interfacial, escrito em termos de variável pontual;
- a integral na área contendo o desvio da concentração, $\tilde{C}_{i\beta}$;

No termo do escoamento interfacial, escrito em termos de variável pontual, pode-se empregar as condições de contorno (C.C.1 e C.C.2), dadas pelas Equações (3.237) e (3.238). Também aplicando o desvio espacial da concentração dada pela Equação (B.262), tem-se a identidade

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA &= \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \\
 &= -\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} h(C_{i\sigma} - C_{i\beta}) dA \\
 &= -a_v|_{\beta\sigma} h \frac{1}{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \int_{A_{\beta\sigma}} (C_{i\sigma} - C_{i\beta}) dA \tag{B.270} \\
 &= -a_v|_{\beta\sigma} h \frac{1}{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \int_{A_{\beta\sigma}} \left[\left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{i\sigma} \right) - \left(\langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{i\beta} \right) \right] dA,
 \end{aligned}$$

sendo que $a_v|_{\beta\sigma} = \frac{\mathcal{A}_{\beta\sigma}}{\mathcal{V}}$ é a área interfacial $\beta - \sigma$ por unidade de volume \mathcal{V} . Considerando que $\tilde{C}_A \ll \langle C_A \rangle^\gamma$ na interface, isto é, conforme já usadas as restrições dadas pelas Equações (B.31) e (A.58) e análogo à obtenção da identidade dada pela Equação (B.33), rearranjando a Equação (B.270) chega-se a

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA = -a_v|_{\beta\sigma} h \frac{1}{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{i\sigma}}{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right) dA \\
& + a_v|_{\beta\sigma} h \frac{1}{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \left(1 + \frac{\tilde{C}_{i\beta}}{\langle C_{i\beta} \rangle^\beta} \right) dA \\
& = -a_v|_{\beta\sigma} h \left[\frac{1}{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma dA - \frac{1}{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \langle C_{i\beta} \rangle^\beta dA \right] \quad (\text{B.271}) \\
& = -a_v|_{\beta\sigma} h \left(\left\langle \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right\rangle_{\beta\sigma} - \left\langle \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right\rangle_{\beta\sigma} \right) \\
& = -a_v|_{\beta\sigma} h \left(\left\langle C_{i\sigma} \right\rangle_x^\sigma - \left\langle C_{i\beta} \right\rangle_x^\beta \right).
\end{aligned}$$

Desde que sejam satisfeitas as seguintes condições:

$$\left(\frac{r_1}{L_\Sigma} \right) \ll 1 \text{ e } \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1 \quad (\text{B.272})$$

e

$$\left(\frac{r_1}{L_B} \right) \ll 1 \text{ e } \left(\frac{r_1^2}{L_B L_{B1}} \right) \ll 1. \quad (\text{B.273})$$

Então, a Equação (B.269) é reescrita na forma

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta) = \nabla \cdot \left[\mathcal{L}_{i\beta} \left(\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \quad (\text{B.274}) \\
- a_v|_{\beta\sigma} h \left(\left\langle C_{i\sigma} \right\rangle_x^\sigma - \left\langle C_{i\beta} \right\rangle_x^\beta \right) - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle.
\end{aligned}$$

Quanto ao problema da integral na área, contendo o desvio da concentração $(\tilde{C}_{i\beta})$, tratar-se-á mais adiante.

Agora se faz o processo de suavização espacial da Equação (3.239) referente à região σ , iniciando com a integração da mesma no volume \mathcal{V} e multiplica-se ambos os lados da igualdade por $1/\mathcal{V}$, a fim de obter a equação de transporte em termos de média

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} \varepsilon_\gamma (1 + K^*) \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} dV = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma}) dV. \quad (\text{B.275})$$

Considerados invariáveis os termos $\mathbf{D}_{i\sigma} = \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{efi} |_{\gamma\kappa}$ e ε_γ , também aplicando a definição de Concentração Média Volumétrica dada na Equação (A.9), tem-se

$$\varepsilon_\gamma (1 + K_i^*) \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma}) \rangle. \quad (\text{B.276})$$

Aplicando o Teorema da Média Espacial, obtém-se,

$$\varepsilon_\gamma (1 + K_i^*) \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \left(\nabla \langle C_{i\sigma} \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} C_{i\sigma} dA \right) \right] + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA. \quad (\text{B.277})$$

Substituindo a decomposição espacial da concentração para a região σ é dada por

$$C_{i\sigma} = \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{i\sigma}, \quad (\text{B.278})$$

exceto no termo $\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA$, no qual se aplicará a condição de contorno. E também aplicando a relação $\langle C_{i\sigma} \rangle = \varepsilon_\sigma \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma$ na Equação (B.277), obtém-se

$$\varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma (1 + K_i^*) \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \nabla \varepsilon_\sigma \right) + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma dA + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA. \quad (\text{B.279})$$

De maneira análoga a forma em que se tratou na microescala e obteve-se a Equação (B.264) para equação de transporte governante da fase β , emprega-se agora para obter a identidade

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma dA = - \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \nabla \varepsilon_\sigma, \quad (\text{B.280})$$

desde que as restrições

$$\ell_\sigma \ll L_\Sigma \text{ e } \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1 \quad (\text{B.281})$$

sejam feitas. Os comprimentos característicos L_Σ e $L_{\Sigma 1}$ são decorrentes das estimativas

$$\nabla \left[\varepsilon_\beta (1 + K_i^*) \right] = O \left[\frac{\varepsilon_\beta (1 + K_i^*)}{L_\Sigma} \right] \quad (\text{B.282})$$

e

$$\nabla \nabla \left[\varepsilon_\beta (1 + K_i^*) \right] = O \left[\frac{\nabla \varepsilon_\beta (1 + K_i^*)}{L_{\Sigma 1}} \right] = O \left[\frac{\nabla \varepsilon_\beta (1 + K_i^*)}{L_{\Sigma 1} L_\Sigma} \right]. \quad (\text{B.283})$$

Substituindo a Equação (B.280) na Equação (B.279), tem-se,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma (1 + K_i^*) \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \end{aligned} \quad (\text{B.284})$$

De maneira análoga, ao que foi feito na Equação (B.271) para a equação governante da fase β , o termo de escoamento interfacial pode ser substituído pela condição de contorno da Equação (3.238), isto é,

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA = -a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \quad (\text{B.285})$$

Desde que sejam válidas as restrições de comprimento de escala,

$$\left(\frac{r_1}{L_B} \right) \ll 1, \left(\frac{r_1^2}{L_B L_{B1}} \right) \ll 1 \text{ e } \tilde{C}_{i\beta} \ll \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \quad (\text{B.286})$$

$$\left(\frac{r_1}{L_\Sigma} \right) \ll 1 \text{ e } \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1 \text{ e } \tilde{C}_{i\sigma} \ll \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma. \quad (\text{B.287})$$

Portanto substituindo a Equação (B.285) na Equação (3.249), chega-se a

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma (1 + K_i^*) \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\ - a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right). \end{aligned} \quad (\text{B.288})$$

Como último procedimento para obter a forma fechada da Equação (3.253) e da Equação (3.254), trata-se o Problema de Fechamento das referidas equações, este procedimento consiste em

encontrar expressões para os desvios da concentração ($\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$) em função das concentrações média intrínseca.

Problema de Fechamento da Macroescala

O processo de desenvolvimento das equações para os desvios da concentração, $\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$, segue um procedimento análogo ao realizado na modelagem para microescala e da macroescala do catalisador. Isto é, inicia-se subtraindo a equação de transporte em termos de concentração pontual, Equação (3.236), com a equação de transporte na forma de concentração média intrínseca da fase β , Equação (B.269) este procedimento fornece:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \tilde{C}_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\mathbf{v}_\beta C_{i\beta} - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \left(\varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \cdot \nabla \varepsilon_\beta = \\ & \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \left(\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \cdot \nabla \varepsilon_\beta - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \quad (\text{B.289}) \\ & - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right). \end{aligned}$$

Aplicando a decomposição espacial dada na Equação (B.262), o termo referente ao escoamento interfacial da Equação (B.289) pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} dA &= \varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_{i\beta} \left(\frac{1}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA \right. \\ & \left. + \frac{1}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta dA \right) \quad (\text{B.290}) \\ &= \varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_{i\beta} \left(\frac{1}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA - \nabla \varepsilon_\beta \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right), \end{aligned}$$

desde que sejam válidas as restrições

$$r_1 \ll L_B \text{ e } \left(\frac{r_1^2}{L_{\varepsilon_\beta} L_{B1}} \right) \ll 1. \quad (\text{B.291})$$

Substituindo a Equação (B.290) na Equação (B.289) chega-se a

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \tilde{C}_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\mathbf{v}_\beta C_{i\beta} - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \left(\varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \cdot \nabla \varepsilon_\beta = \\
& \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) \quad (\text{B.292}) \\
& - \varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_{i\beta} \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA.
\end{aligned}$$

Fazendo uso das decomposições espaciais $C_{i\beta} = \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{i\beta}$, $\mathbf{v}_\beta = \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta$ e a equação de conservação da massa $\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta = 0$, o termo de transporte convectivo da Equação (B.292), pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
& \nabla \cdot \left(\mathbf{v}_\beta C_{i\beta} - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) = \\
& = \nabla \cdot \left[\left(\tilde{\mathbf{v}}_\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) \left(\tilde{C}_{i\beta} + \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right] \\
& = \nabla \cdot \left(\tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{i\beta} + \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) \\
& = \nabla \cdot \left(\tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{i\beta} \right) \\
& = \nabla \cdot \left[\tilde{C}_{i\beta} \left(\tilde{\mathbf{v}}_\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right] \\
& = \nabla \cdot \left[\tilde{C}_{i\beta} \mathbf{v}_\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right] \\
& = \nabla \cdot \left(\tilde{C}_{i\beta} \mathbf{v}_\beta \right) + \nabla \cdot \left(\tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\
& = \nabla \cdot \left(\tilde{C}_{i\beta} \mathbf{v}_\beta \right) + \nabla \cdot \left[\left(\mathbf{v}_\beta - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right] \\
& = \nabla \cdot \left(\tilde{C}_{i\beta} \mathbf{v}_\beta \right) + \nabla \cdot \left(\mathbf{v}_\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \nabla \cdot \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\
& = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{C}_{i\beta} (\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta) + \langle C_{i\beta} \rangle^\beta (\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta) + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \\
& \quad - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \nabla \cdot \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \\
& = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \nabla \cdot \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \\
& = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \left(\mathbf{v}_\beta - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \\
& = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta .
\end{aligned} \tag{B.293}$$

Considerando a identidade

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta = \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \tag{B.294}$$

tem-se

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \left(\mathbf{v}_\beta C_{i\beta} - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) & = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \\
& \quad + \boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1} \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \boldsymbol{\varepsilon}_\beta .
\end{aligned} \tag{B.295}$$

Logo, substituindo a Equação (B.295) na Equação (B.292), chega-se a

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \tilde{C}_{i\beta}}{\partial t} + \mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) \\
& - \varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) + \varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left(\varepsilon_{\beta} \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \tilde{C}_{i\beta} \rangle^{\beta} \right) \\
& - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA.
\end{aligned} \tag{B.296}$$

É possível fazer algumas estimativas de ordem de grandeza para simplificar a Equação (B.296). Primeiramente, toma-se o quinto termo desta equação, identificado como termo “*não-local*”. Esta expressão é usada devido o termo envolver valores de $\tilde{C}_{i\beta}$ associados com pontos outros que o centroide do volume médio. Este termo é estimado pela ordem de grandeza

$$- \varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) = O \left[\frac{\varepsilon_{\beta}^{-1} \mathcal{D}_{i\beta} \tilde{C}_{i\beta}}{\ell_{\beta} L} \right] \tag{B.297}$$

sendo que L é o comprimento característico associado ao divergente e a área interfacial por unidade de volume é estimada conforme Whitaker (1999),

$$a_v|_{\beta\sigma} = O \left[\ell_{\beta}^{-1} \right]. \tag{B.298}$$

Considerando que a estimativa de ordem de grandeza do termo difusivo da Equação (B.296) é dada por

$$\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) = O \left[\frac{\mathcal{D}_{i\beta} \tilde{C}_{i\beta}}{\ell_{\beta}^2} \right], \tag{B.299}$$

pode-se concluir que

$$- \varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{i\beta}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \ll \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right), \tag{B.300}$$

desde que seja satisfeita a restrição $\ell_{\beta} \ll L$.

Da mesma maneira que foi visto no problema de fechamento da microescala da seção do adsorvente e de acordo com Whitaker (1986b), pode-se assumir a condição de quasi-estacionário no termo de acúmulo. Isto é possível devido à restrição de tempo de escala dada por

$$\frac{\mathcal{D}_{i\beta} t^*}{\ell_\beta^2} \gg 1, \quad (\text{B.301})$$

sendo que t^* é o tempo característico do processo.

Também, verifica-se que o termo de transporte convectivo e o termo de transporte dispersivo não-local na Equação (B.296) podem ser estimados de acordo com

$$\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) = \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle = O \left[\frac{\tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta}}{\varepsilon_\beta L} \right] \quad (\text{B.302})$$

e

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} = O \left[\frac{\tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta}}{\ell_\beta} \right]. \quad (\text{B.303})$$

Logo, se é válida a restrição de comprimento de escala $\ell_\beta \ll L_D$, pode-se negligenciar o termo de transporte dispersivo não-local, Equação (B.302).

Portanto considerando as simplificações efetuadas acima, a equação de transporte para o desvio da concentração para fase β , pode ser expressa como

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA. \quad (\text{B.304})$$

De maneira análoga a obtenção do problema de fechamento da fase β , obtém-se o problema de fechamento da região σ . Isto é, subtraindo a equação de transporte na forma de concentração média intrínseca da fase, Equação (3.249), com a equação de transporte em termos de concentração pontual, Equação (3.239), este procedimento fornece:

$$\varepsilon_\gamma (1 + K_i^*) \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] \quad (\text{B.305})$$

$$- \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA.$$

A analogamente as estimativas feitas para o problema de fechamento na fase β , tem-se as seguintes estimativas para o problema de fechamento na região σ :

- ✓ Desde que seja válida a restrição de comprimento de escala $\ell_\sigma \ll L$, então

$$-\varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] \ll \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}); \quad (\text{B.306})$$

- ✓ O termo transiente da Equação (B.305) pode ser negligenciado, desde que seja válida a condição de tempo de escala

$$\frac{\mathbf{D}_{i\sigma} \varepsilon_\sigma^{-1} t^*}{\ell_\sigma^2} \gg 1, \quad (\text{B.307})$$

sendo que t^* é o tempo característico do processo.

Portanto, o problema de fechamento para a região σ fica

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} K_i \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t}. \quad (\text{B.308})$$

Porem pode-se negligenciar todo termo transiente da Equação (B.305), isto é, pode-se usar a mesma restrição de Ahmadi et al. (1998), dada por

$$\frac{\mathbf{D}_{i\sigma} \varepsilon_\sigma^{-1} t^*}{\ell_\sigma^2 (1 + K_i^*)} \gg 1, \quad (\text{B.309})$$

As condições de contorno para as equações diferenciais dos desvios espaciais de concentração das fases são requeridas para completar o desenvolvimento do problema do fechamento. Ao se introduzir as definições dadas pelas Equações (B.262) e (B.278) nas condições de contorno pontuais dadas pelas equações (3.237) e (3.238), obtém-se finalmente o problema de fechamento da macroescala do adsorvente, dado por,

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{B.310})$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} =, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.311})$$

$$= \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma}$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} =$$

$$= h \left[\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{i\sigma} - \left(\langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{i\beta} \right) \right], \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.312})$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.313})$$

$$+ a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t}$$

$$\text{C.C.3 } \tilde{C}_{i\beta} = f_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (\text{B.314})$$

$$\text{C.C.4 } \tilde{C}_{i\sigma} = g_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (\text{B.315})$$

Para o caso considerando a restrição (B.309), tem se

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} = \nabla \cdot (\mathcal{Q}_{i\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta})$$

$$- \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{B.316})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{Q}_{i\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} = , \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.317})$$

$$= \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = , \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.318})$$

$$= h \left[\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{i\sigma} - \left(\langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} + \tilde{C}_{i\beta} \right) \right]$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.319})$$

$$\text{C.C.3 } \tilde{C}_{i\beta} = f_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (\text{B.320})$$

$$\text{C.C.4 } \tilde{C}_{i\sigma} = g_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (\text{B.321})$$

Problema de Fechamento Local

Assim como já efetuado anteriormente se propõem uma solução do problema de fechamento dado pelas Equações (B.310) a (B.315) em uma região representativa e substitui-se as condições de contorno dadas pelas Equações (B.314) e (B.315) por condições periódicas (WOOD e WHITAKER, 2000). Então o problema de fechamento, aplicando a condição de periodicidade é expresso na forma

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{B.322})$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} =, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.323}) \\ = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} =, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.324}) \\ h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.325}) \\ + a_{v_i} |_{\gamma\kappa} K_i \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t}$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (\text{B.326})$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (\text{B.327})$$

sendo que ℓ_j , $j=1, 2, 3$ representam os vetores “lattice” que descrevem um meio poroso periódico espacialmente (Whitaker, 1999).

Para o caso considerando a restrição (B.309), tem-se

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{B.328})$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} =, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.329}) \\ = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} =, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.330}) \\ h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.331})$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (\text{B.332})$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.333})$$

No entanto $\langle C_{i\beta} \rangle^\beta$ e $\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma$ são constantes se $\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ forem zero, respectivamente. Então, faz-se expansões em série de Taylor das variáveis $\langle C_{i\beta} \rangle^\beta$, $\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma$, $\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma$ em uma vizinhança do centro \mathbf{x} da região representativa, a fim de poder tornar o problema de fechamento dado pelas Equações (B.322) a (B.327) resolvível. De maneira análoga às expansões em série de Taylor, efetuado nas Equações (A.294) a (A.297), e respectivas estimativas de ordem de grandeza, dadas nas Equações (A.294) a (A.297), da modelagem matemática da macroescala do catalisador. E desde que sejam válidas as restrições de comprimento de escala

$$\frac{r_1}{L_c} \ll 1 \quad \text{e} \quad \frac{r_1^2}{L_{c1} L_c} \ll 1 \quad (\text{B.334})$$

é possível negligenciar todos os termos de derivadas da expansão em série de Taylor e reescreve-se o problema de fechamento da forma

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) \quad , \text{ na fase } \beta \quad (\text{B.335})$$

$$- \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} = \quad , \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.336})$$

$$= \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = \quad , \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.337})$$

$$+ h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_{\mathbf{x}} - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}} \right)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA \quad , \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.338})$$

$$+ a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_i \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t}$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.339})$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.340})$$

Para o caso considerando a restrição (B.309), tem se

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\mathcal{E}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA \quad , \text{ na fase } \beta \quad (\text{B.341})$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} = \quad , \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.342})$$

$$= \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = \quad , \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.343})$$

$$+ h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) = \frac{\mathcal{E}_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.344})$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.345})$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.346})$$

Então é possível tratar os termos fontes do problema de fechamento como constantes e o termo fonte difusivo como espacialmente periódico. Portanto, pelo Princípio da Superposição, propõe-se a solução do Problema de Fechamento Local da forma:

$$\tilde{C}_{i\beta} = \mathbf{b}_{i\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x + t_{i\beta} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\beta} \quad (\text{B.347})$$

$$\tilde{C}_{i\sigma} = \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x + t_{i\sigma} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\sigma} \quad (\text{B.348})$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\sigma\sigma}$, $\mathbf{b}_{i\beta\sigma}$, $\mathbf{b}_{i\sigma\beta}$, $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$, $t_{i\sigma}$, $t_{i\beta}$, $\varphi_{i\sigma}$ e $\varphi_{i\beta}$ são denominadas variáveis de fechamento para as espécies químicas na macroescala. Estas variáveis devem ser especificadas pelos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (\text{B.349})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \quad (\text{B.350})$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} = 0 \quad (\text{B.351})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA + \varepsilon_\gamma K_i^* \frac{\partial \mathbf{b}_{i\sigma\beta}}{\partial t}, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.352})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.353})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.354})$$

Problema II

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \nabla \cdot \left(\mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (\text{B.355})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{L}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \quad (\text{B.356})$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} = 0 \quad (\text{B.357})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA + \varepsilon_\gamma K_i^* \frac{\partial \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}}{\partial t}, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.358})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.359})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.360})$$

Problema III

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla t_{i\beta} = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} \right) - \frac{\mathcal{E}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (\text{B.361})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \quad (\text{B.362})$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla t_{i\sigma} = h \quad (\text{B.363})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \right) = \frac{\mathcal{E}_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.364})$$

$$+ \mathcal{E}_\gamma K_i^* \frac{\partial t_{i\sigma}}{\partial t}$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\beta}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.365})$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.366})$$

Para o caso considerando a restrição (B.309) os problemas de fechamento tomam a forma:

Problema I

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \right) - \frac{\mathcal{E}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (\text{B.367})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \quad (\text{B.368})$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} = 0 \quad (\text{B.369})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \right) = \frac{\mathcal{E}_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.370})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.371})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.372})$$

Problema II

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \right) - \frac{\mathcal{E}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (\text{B.373})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \quad (\text{B.374})$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma\sigma} = 0 \quad (\text{B.375})$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.376})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.377})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.378})$$

Problema III

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla t_{i\beta} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla t_{i\beta}) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (\text{B.379})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \quad (\text{B.380})$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla t_{i\sigma} = h \quad (\text{B.381})$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\gamma} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.382})$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\beta}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.383})$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = t_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.384})$$

As soluções do problema de fechamento local propostas pelo Princípio da Superposição, dadas pelas Equações (3.270) e (3.271) são as soluções de fechamento, isto é, são usadas para chegar à forma fechada das equações de transporte médias volumétricas das espécies químicas das fases β e σ .

Forma Fechada

Para a fase β , a substituição da Equação (3.270) na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca descrita pela Equação (3.253) leva à seguinte forma fechada da equação de transporte das espécies químicas na fase β :

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) + \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right) \\
&+ \nabla \cdot \left[\mathbf{u}_{i\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \right] + a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\
&- \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_{\beta i} \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right)
\end{aligned} \tag{B.385}$$

Os parâmetros são definidos por,

$$\mathbf{D}_{i\beta\beta}^* = \mathcal{D}_{i\beta} \varepsilon_\beta \left[\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA \right] - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta\beta} \rangle, \tag{B.386}$$

$$\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* = \mathcal{D}_{i\beta} \varepsilon_\beta \left[\frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA \right] - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \rangle \tag{B.387}$$

e

$$\mathbf{u}_{i\beta} = \frac{\mathcal{D}_{i\beta} \varepsilon_\beta}{h} \left[\frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} t_{i\beta} dA \right] - \frac{1}{h} \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta t_{i\beta} \rangle \tag{B.388}$$

Analogamente obtém-se a forma fechada da equação de transporte das espécies químicas na região σ , isto é, substituindo a solução de fechamento dada pela Equação (3.271) na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca, dada pela Equação (3.254), chega-se a seguinte forma fechada:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma (1 + K_i^*) \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right) + \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\
&+ \nabla \cdot \left[\mathbf{u}_{i\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \right] - a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right).
\end{aligned} \tag{B.389}$$

Os novos parâmetros são definidos por

$$\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* = \varepsilon_\sigma \left(\mathbf{D}_{i\sigma} + \frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\beta} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA \right), \tag{B.390}$$

$$\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* = \varepsilon_\sigma \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA \right) \tag{B.391}$$

e

$$\mathbf{u}_{i\sigma} = \frac{\varepsilon_\sigma}{h} \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} t_{i\sigma} dA \right) \quad (\text{B.392})$$

Apêndice B.2.2 Modelagem Matemática da Macroescala usando Isoterma de Langmuir

Neste Apêndice é mostrada toda modelagem matemática da macroescala do adsorvente usando a isoterma de Langmuir

$$C_{Si} = \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_i C_i} \quad (\text{B.393})$$

Reescrevendo o problema de difusão e adsorção, obtém-se o problema:

$$\frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{B.394})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.395})$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \nabla C_{i\sigma} = h(C_{i\sigma} - C_{i\beta}), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.396})$$

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma}) - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_i C_{i\sigma}} \right), \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.397})$$

$$\text{C.C.3 } C_{i\beta} = \mathcal{A}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.398})$$

$$\text{C.C.4 } C_{i\sigma} = \mathcal{G}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma\epsilon} \quad (\text{B.399})$$

$$\text{C.I.1 } C_{i\beta} = \mathcal{H}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{B.400})$$

$$\text{C.I.2 } C_{i\sigma} = \mathcal{A}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{B.401})$$

A suavização da Equação (3.325) da fase β é idêntica a suavização realizada na modelagem da macroescala do adsorvente para isoterma linear. Logo, tem-se da Equação

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = & \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{i\beta} \left(\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \\ & - \varepsilon_\beta^{-1} a_v \Big|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ & - \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_{\beta i} \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right), \end{aligned} \quad (\text{B.402})$$

faltando tratar o desvio da concentração ($\tilde{C}_{i\beta}$).

Quanto ao processo de suavização espacial da Equação (3.328) referente à região σ , nota-se que o processo de suavização é análogo à modelagem da macroescala do adsorvente para isoterma linear (Apêndice B.2.1). Portando é fácil obter a Equação (B.403),

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \\ - \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} a_v |_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_i C_{i\sigma}} \right) dV, \end{aligned} \quad (\text{B.403})$$

e a Equação (B.404),

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\ - a_v |_{\sigma\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \left\langle a_v |_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_i C_{i\sigma}} \right) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.404})$$

Pois conforme já verificado na obtenção da Equação (A.227) é possível chegar-se a

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA = -a_v |_{\sigma\beta} h \left(\langle C_{i\beta} \rangle^\beta - \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right). \quad (\text{B.405})$$

Desde que considerado o termo $\mathbf{D}_{i\sigma} = \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} |_{\gamma\kappa}$ invariável e que sejam válidas as restrições

$$\ell_\sigma \ll L_\Sigma \quad \text{e} \quad \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1. \quad (\text{B.406})$$

Também possível mostrar que

$$\begin{aligned}
\left\langle a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1+b_i C_{i\sigma}} \right) \right\rangle &= \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1+b_i C_{i\sigma}} \right) dV = a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1+b_i C_{i\sigma}} \right) dV \right] \quad (\text{B.407}) \\
&= a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} K_i b_i \left(\frac{C_{i\sigma}}{1+b_i C_{i\sigma}} \right) dV \right] = \varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma\kappa} K_i b_i \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \left(\frac{C_{i\sigma}}{1+b_i C_{i\sigma}} \right) \right\rangle^\sigma \\
&= \varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma\kappa} K_i b_i \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{i\sigma}}{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right)}{(1+b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma)} \times \frac{1}{\left(1 + \frac{b_i \tilde{C}_{i\sigma}}{1+b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right)} \right\rangle^\sigma.
\end{aligned}$$

De maneira análoga a prova da Equação (3.181), verifica-se a Equação (B.409), desde que se mantenham válidas as restrições

$$\tilde{C}_{i\sigma} \ll \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma, \quad \ell_\sigma \ll L_\Sigma \quad \text{e} \quad \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1. \quad (\text{B.408})$$

Isto é,

$$\begin{aligned}
\left\langle a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1+b_i C_{i\sigma}} \right) \right\rangle &= \varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{(1+b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma)} \right) \right\rangle^\sigma \\
&= \varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1+b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right) \Big|_x.
\end{aligned} \quad (\text{B.409})$$

Portanto a Equação (B.404) pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\
&\quad - a_v|_{\sigma\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1+b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right).
\end{aligned} \quad (\text{B.410})$$

Para obter a forma fechada da Equação (3.336) e da Equação (3.337), trata-se o Problema de Fechamento das referidas equações, este procedimento consiste em encontrar expressões para os desvios da concentração ($\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$) em função das concentrações média intrínseca.

Problema de Fechamento da Macroescala com Isoterma Não-Linear de Langmuir

O processo de desenvolvimento das equações para os desvios da concentração, $\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$, segue um procedimento análogo aos realizados até agora, no entanto verifica-se a necessidade de desenvolver a equação somente para $\tilde{C}_{i\sigma}$, pois o desenvolvimento da equação para o desvio da concentração, $\tilde{C}_{i\beta}$ é idêntico ao que foi obtido a Equação

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA. \quad (\text{B.411})$$

Para obter o problema de fechamento da região σ , de maneira análoga ao que se fez na macroescala do catalisador e do adsorvente com isoterma linear, subtrai-se a equação de transporte na forma de concentração média intrínseca da fase, Equação (3.337), com a equação de transporte em termos de concentração pontual, Equação (3.328), este procedimento fornece:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) - \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma \\ &\quad - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\gamma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \quad (\text{B.412}) \\ &\quad - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_i C_{i\sigma}} \right) + a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right) \end{aligned}$$

Reescrevendo da forma

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) - \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\gamma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] \quad (\text{B.413}) \\ &\quad - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_i C_{i\sigma}} - \frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right) \end{aligned}$$

Analogamente as estimativas feitas para o problema de fechamento na fase β , tem-se as seguintes estimativas para o problema de fechamento na região σ :

- ✓ Desde que seja válida a restrição de comprimento de escala $\ell_\sigma \ll L$, então

$$-\varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\gamma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] \ll \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right); \quad (\text{B.414})$$

- ✓ O primeiro termo transiente da Equação (B.413) pode ser negligenciado quanto comparado com o termo difusivo, Desde que seja válida a condição de tempo de escala

$$\frac{D_{i\sigma} \varepsilon_{\sigma}^{-1} t^*}{\ell_{\sigma}^2} \gg 1, \quad (\text{B.415})$$

sendo que t^* é o tempo característico do processo.

Portanto reescreve-se (B.413) na forma

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (D_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) &= \varepsilon_{\sigma}^{-1} D_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \cdot \nabla \varepsilon_{\sigma} + \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \\ &\quad - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_i C_{i\sigma}} - \frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}}{1 + b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.416})$$

Agora aplicando a decomposição espacial tem-se

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (D_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) &= \varepsilon_{\sigma}^{-1} D_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \cdot \nabla \varepsilon_{\sigma} + \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA \\ &\quad + \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} dA - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_i C_{i\sigma}} - \frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}}{1 + b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.417})$$

Analogamente ao mostrado na Equação (3.96) pode-se afirmar a validade da identidade

$$\frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} dA = -\varepsilon_{\sigma}^{-1} D_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \cdot \nabla \varepsilon_{\sigma}. \quad (\text{B.418})$$

Então a Equação (B.417) é rescrita na forma

$$\nabla \cdot (D_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot D_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA - a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_i C_{i\sigma}} - \frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}}{1 + b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}} \right). \quad (\text{B.419})$$

O terceiro termo da Equação (B.419) e tratado analogamente ao que foi feito em (B.107) e principalmente ao que é feito nos estudos de Wood e Whitaker (1998), Wood e Whitaker (2000), isto é,

$$\begin{aligned}
\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1+b_i C_{i\sigma}} - \frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1+b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} &= K_i b_i \left(\frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{i\sigma}}{1+b_i (\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{i\sigma})} \right) - K_i b_i \left(\frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1+b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right) \\
&= K_i b_i \left(\frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{i\sigma}}{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right)}{(1+b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma)} \times \frac{1}{\left(1 + \frac{b_i \tilde{C}_{i\sigma}}{1+b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right)} \right) - K_i b_i \left(\frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1+b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right) \\
&\equiv K_i b_i \left(\frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1+b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right) - K_i b_i \left(\frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1+b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right) \\
&\equiv 0
\end{aligned} \tag{B.420}$$

Portanto o problema de fechamento da região σ fica na forma

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA \quad (B.421)$$

As condições de contorno para o problema do fechamento das fases são encontradas quando introduzidas as definições dadas pelas Equações (B.262) e (B.278) nas condições de contorno pontuais do problema indicado nas Equações (3.325) a (3.332), obtém-se finalmente o problema de fechamento da macroescala do adsorvente com a Isoterma Não-Linear de Langmuir, dado por

$$\begin{aligned}
\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta &= \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta}) \\
&\quad - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (B.422)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} &=, \text{ em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \\
&= \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma}
\end{aligned} \tag{B.423}$$

$$\begin{aligned}
\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma} &=, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \\
&= h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right)
\end{aligned} \tag{B.424}$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \tag{B.425}$$

$$\text{C.C.3 } \tilde{C}_{i\beta} = f_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{m } \mathcal{A}_{\beta e} \tag{B.426}$$

$$\text{C.C.4 } \tilde{C}_{i\sigma} = g_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \tag{B.427}$$

Problema de Fechamento Local

Assim como já efetuado anteriormente se propõem uma solução do problema de fechamento dado pelas Equações (B.422) a (B.427) em uma região representativa e substitui-se as condições de contorno dadas pelas Equações (B.426) e (B.427) por condições periódicas (WOOD e WHITAKER, 2000). Então o problema de fechamento, aplicando a condição de periodicidade é expresso na forma

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \text{ na fase } \beta \quad (\text{B.428})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} =, \text{ em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.429})$$

$$= \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma}$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.430})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \text{ na região } \sigma \quad (\text{B.431})$$

$$\text{C.C.3 } \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (\text{B.432})$$

$$\text{C.C.4 } \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (\text{B.433})$$

sendo que ℓ_j , $j=1, 2, 3$ representam os vetores “lattice” que descrevem um meio poroso periódico espacialmente (Whitaker, 1999).

No entanto $\langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}$ e $\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}$ são constantes se $\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}$ forem zero, respectivamente. Então, faz-se expansões em série de Taylor das variáveis $\langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}$, $\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}$, $\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}$ em uma vizinhança do centro \mathbf{x} da região representativa, a fim de poder tornar o problema de fechamento dado pelas Equações (B.422) a (B.427) resolvível. De maneira análoga às expansões em série de Taylor, efetuado nas Equações (A.294) a (A.297), e respectivas estimativas de ordem de grandeza, dadas nas Equações (A.294) a (A.297), da modelagem matemática da macroescala do catalisador. E desde que sejam válidas as restrições de comprimento de escala

$$\frac{r_1}{L_B} \ll 1, \left(\frac{r_1^2}{L_B L_{B1}} \right) \ll 1, \frac{r_1}{L_\Sigma} \ll 1 e \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1 \quad (\text{B.434})$$

é possível negligenciar todos os termos de derivadas da expansão em série de Taylor e reescreve-se o problema de fechamento da forma

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle_x^\beta = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) \quad , \text{ na fase } \beta \quad (\text{B.435})$$

$$- \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle_x^\beta + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} = \quad , \text{ em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.436})$$

$$= \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle_x^\sigma + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma}$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle_x^\sigma - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = \quad , \quad \text{ em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.437})$$

$$= h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle_x^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle_x^\beta \right)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{ na região } \sigma \quad (\text{B.438})$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.439})$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.440})$$

Então é possível tratar os termos fontes do problema de fechamento como constantes e o termo fonte difusivo como espacialmente periódico. Portanto, pelo Princípio da Superposição, propõe-se a solução do Problema de Fechamento Local da forma:

$$\tilde{C}_{i\beta} = \mathbf{b}_{i\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle_x^\beta + \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle_x^\sigma + t_{i\beta} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle_x^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle_x^\beta \right) + \varphi_{i\beta} \quad (\text{B.441})$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{i\sigma} = & \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x \\ & + t_{i\sigma} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\sigma} \end{aligned} \quad (\text{B.442})$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$, $\mathbf{b}_{i\beta\sigma}$, $\mathbf{b}_{i\sigma\beta}$, $\mathbf{b}_{i\sigma\sigma}$, $t_{i\sigma}$, $t_{i\beta}$, $\varphi_{i\sigma}$ e $\varphi_{i\beta}$ são denominadas variáveis de fechamento para os produtos na macroescala. Estas variáveis devem ser especificadas pelos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = & \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \right) \\ & - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \, dA, \quad \text{na região } \beta \end{aligned} \quad (\text{B.443})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} = 0 \quad (\text{B.444})$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \quad (\text{B.445})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \, dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.446})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.447})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.448})$$

Problema II

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \, dA, \quad \text{na região } \beta \quad (\text{B.449})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \mathbf{b}_{\sigma\sigma} = 0 \quad (\text{B.450})$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \quad (\text{B.451})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \, dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.452})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.453})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.454})$$

Problema III

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla t_{i\beta} = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} \right) - \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} dA, \text{ na região } \beta \quad (\text{B.455})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla t_{i\sigma} = h \quad (\text{B.456})$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \quad (\text{B.457})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \right) = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} dA, \text{ na região } \sigma \quad (\text{B.458})$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\beta}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_j) = t_{i\beta}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.459})$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\sigma}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_j) = t_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.460})$$

As soluções do problema de fechamento local propostas pelo Princípio da Superposição, dadas pelas Equações (3.349) e (3.350) são as soluções de fechamento, isto é, são usadas para chegar à forma fechada das equações de transporte médias volumétricas das espécies químicas das fases β e σ .

Forma Fechada

Para a fase β , a substituição da Equação (3.349) na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca descrita pela Equação (3.336) leva à seguinte forma fechada da equação de transporte das espécies químicas na fase β :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot \mathbf{D}_{i\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \nabla \cdot \mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \\ &+ \nabla \cdot \mathbf{u}_{i\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) + a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ &- \nabla \cdot \left(\boldsymbol{\varepsilon}_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right). \end{aligned} \quad (\text{B.461})$$

Os novos parâmetros são definidos por

$$\mathbf{D}_{i\beta\beta}^* = \mathcal{D}_{i\beta} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta\beta} \rangle, \quad (\text{B.462})$$

$$\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* = \mathcal{D}_{i\beta} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \left(\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \rangle \quad (\text{B.463})$$

e

$$\mathbf{u}_{i\beta} = \frac{\mathcal{D}_{i\beta} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta}{h} \left[\frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} t_{i\beta} dA \right] - \frac{1}{h} \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta t_{i\beta} \rangle. \quad (\text{B.464})$$

Analogamente obtém-se a forma fechada da equação de transporte das espécies químicas na região σ , isto é, substituindo a solução de fechamento dada pela Equação (3.350) na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca, dada pela Equação (3.337), chega-se a seguinte forma fechada:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \boldsymbol{\varepsilon}_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right) + \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ & + \nabla \cdot \left[\mathbf{u}_{i\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \right] - a_{v_i} |_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ & - \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma a_{v_i} |_{\gamma\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.465})$$

Os novos parâmetros são definidos por

$$\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* = \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \left(\mathbf{D}_{i\sigma} + \frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\beta} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA \right), \quad (\text{B.466})$$

$$\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* = \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA \right) \quad (\text{B.467})$$

e

$$\mathbf{u}_{i\sigma} = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\sigma}{h} \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} t_{i\sigma} dA \right) \quad (\text{B.468})$$

Apêndice B.2.3 Modelagem Matemática da Macroescala usando Isoterma de Langmuir Competitiva

Assim como realizado na modelagem matemática da microescala do adsorvente, faz-se a modelagem também para isoterma de Langmuir competitiva (multicomponente) ao invés da isoterma linear $C_{Si} = K_i C_{iy}$. Isto é, o problema dado pelas Equações (3.236) á (3.243) é formulado levando em conta a forma fechada da equação governante para microescala, dada pela Equação (3.226), sendo que foi modelada usando a isoterma de Langmuir competitiva

$$C_{Si} = \frac{K_i b_i C_i}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \quad (\text{B.469})$$

Então o problema de difusão e adsorção é descrito pelas seguintes equações diferenciais e condições de contorno interfaciais, na forma de concentração pontual das espécies nas fases β e σ ,

$$\frac{\partial C_{i\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (v_\beta C_{i\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{B.470})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla C_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \nabla C_{i\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.471})$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{\sigma i} \nabla C_{i\sigma} = h(C_{i\sigma} - C_{i\beta}), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.472})$$

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{i\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma}) \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.473})$$

$$-a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} \right),$$

$$\text{C.C.3 } C_{i\beta} = \mathcal{F}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (\text{B.474})$$

$$\text{C.C.4 } C_{i\sigma} = \mathcal{G}_i(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (\text{B.475})$$

$$\text{C.I.1 } C_{i\beta} = \mathcal{H}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{B.476})$$

$$\text{C.I.2 } C_{i\sigma} = \mathcal{I}_i(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{B.477})$$

sendo que $\mathbf{D}_{i\sigma} = \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef i} \Big|_{\gamma\kappa}$.

A continuidade da concentração e do escoamento de massa na interface β - σ fica garantida pelas condições de contorno dadas pelas Equações (B.471) e (B.472). As informações de transporte da região microscópica são transferidas para a escala de macroporos através da Equação (B.473). A concentração média intrínseca obtida na microescala corresponde à concentração pontual das espécies produzidas na macroescala, isto é,

$$\langle C_{i\gamma} \rangle^\gamma = C_{i\sigma}. \quad (\text{B.478})$$

As superfícies de contorno de entrada e saída da fase β e região σ são representadas pelas áreas $\mathcal{A}_{\beta e}$ e $\mathcal{A}_{\sigma e}$, respectivamente. A área interfacial entre a fase β e a região σ é designada por $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ e o vetor $\mathbf{n}_{\beta\sigma}$ corresponde ao vetor unitário normal que aponta da fase β em direção à região σ . Assim, pode-se escrever,

$$\mathbf{n}_{\sigma\beta} = -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.479})$$

$$\mathcal{S}_{\sigma\beta} = \mathcal{S}_{\beta\sigma}. \quad (\text{B.480})$$

A suavização da Equação (B.470) da fase β é idêntica suavização realizada na modelagem da macroescala do adsorvente. Logo, tem-se da Equação (3.253)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{S}_{i\beta} \left(\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\beta^{-1} \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{i\beta} dA \right) \right] \\ - \varepsilon_\beta^{-1} a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) - \nabla \left(\varepsilon_\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ - \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_{\beta i} \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right), \end{aligned} \quad (\text{B.481})$$

faltando tratar o desvio da concentração ($\tilde{C}_{i\beta}$).

Quanto ao processo de suavização espacial da Equação (B.473) referente à região σ , nota-se que o processo de suavização é análogo à modelagem da macroescala do adsorvente da subseção 3.2.2.1, portando é fácil obter a Equação (B.482)

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\ + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \\ - \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} a_v|_{\gamma\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} \right) dV \end{aligned} \quad (\text{B.482})$$

e a Equação (B.483)

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\ - a_v|_{\sigma\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ - \left\langle a_v|_{\gamma\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} \right) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.483})$$

Pois conforme já verificado na obtenção da Equação (A.227) é possível chegar-se a

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA = -a_v \Big|_{\sigma\beta} h \left(\langle C_{i\beta} \rangle^\beta - \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right). \quad (\text{B.484})$$

Desde que considerado o termo $\mathbf{D}_{i\sigma} = \varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{ef\ i} \Big|_{\gamma\kappa}$ invariáveis e que sejam válidas as restrições

$$\ell_\sigma \ll L_\Sigma \text{ e } \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1 \quad (\text{B.485})$$

Também de maneira análoga ao que se mostrou na Equação (B.180), agora para a macroescala do adsorvente, é fácil demonstrar que

$$\begin{aligned} & \left\langle a_v \Big|_{\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} \right) \right\rangle \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} a_v \Big|_{\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} \right) dV \\ &= a_v \Big|_{\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} \right) dV \right] \\ &= a_v \Big|_{\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\sigma} K_i b_i \left(\frac{C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} \right) dV \right] \\ &= \varepsilon_\sigma a_v \Big|_{\kappa} K_i b_i \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \left(\frac{C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} \right) \right\rangle \\ &= \varepsilon_\sigma a_v \Big|_{\kappa} K_i b_i \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{i\sigma}}{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right)}{\left(1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma \right)} \right\rangle \\ & \qquad \qquad \qquad \left. \left(\frac{1}{1 + \frac{b_1 \tilde{C}_{i\sigma}}{1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} + \frac{b_2 \tilde{C}_{i\sigma}}{1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} + \frac{b_3 \tilde{C}_{i\sigma}}{1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma}} \right) \right\rangle^\sigma \end{aligned} \quad (\text{B.486})$$

De maneira análoga à prova da Equação (B.186), verifica-se a Equação (B.488), desde que sejam válidas as restrições

$$\tilde{C}_{i\sigma} \ll \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma, \quad \ell_\sigma \ll L_\Sigma \text{ e } \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1. \quad (\text{B.487})$$

Isto é,

$$\begin{aligned}
& \left\langle a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} \right) \right\rangle \\
&= \varepsilon_\sigma a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\left(1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma \right)} \right) \right\rangle^\sigma \quad (\text{B.488}) \\
&= \varepsilon_\sigma a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\left(1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma \right)} \right)
\end{aligned}$$

Portanto a Equação (B.483) pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right) \right] \\
&\quad - a_v \Big|_{\sigma\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\
&\quad - \varepsilon_\sigma a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} \right) \quad (\text{B.489})
\end{aligned}$$

Para obter a forma fechada da Equação (B.481) e da Equação (B.483), trata-se o Problema de Fechamento das referidas equações, este procedimento consiste em encontrar expressões para os desvios da concentração ($\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$) em função das concentrações média intrínseca.

Problema de Fechamento da Macroescala com Isotherma de Langmuir Competitiva

O processo de desenvolvimento das equações para os desvios da concentração, $\tilde{C}_{i\beta}$ e $\tilde{C}_{i\sigma}$, segue um procedimento análogo aos realizados até agora, no entanto verifica-se a necessidade de desenvolver a equação somente para $\tilde{C}_{i\sigma}$, pois o desenvolvimento da equação para o desvio da concentração, $\tilde{C}_{i\beta}$ é idêntico ao que foi obtido a Equação

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{E}_\beta}{\mathcal{V}} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\mathcal{E}_\beta^{-1}}{A_{\beta\sigma}} \int \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \frac{\mathcal{E}_\beta}{\mathcal{V}} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA \quad (\text{B.490})$$

Para obter o problema de fechamento da região σ , de maneira análoga ao que se fez na macroescala do catalisador e do adsorvente, subtrai-se a equação de transporte na forma de concentração média intrínseca da fase, Equação (B.482), com a equação de transporte em termos de concentração pontual, Equação (B.470), este procedimento fornece:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) - \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma \\ &\quad - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}} \cdot \int \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{A_{\beta\sigma}} \cdot \int \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \\ &\quad - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} \right) \\ &\quad + a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.491})$$

Reescrevendo da forma

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{i\sigma}}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) - \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma \\ &\quad - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}} \cdot \int \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{A_{\beta\sigma}} \cdot \int \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \\ &\quad - a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} - \frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.492})$$

Analogamente as estimativas feitas para o problema de fechamento na fase β , tem-se as seguintes estimativas para o problema de fechamento na região σ :

- ✓ Desde que seja válida a restrição de comprimento de escala $\ell_\sigma \ll L$, então

$$- \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}} \cdot \int \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{i\sigma} dA \right] \ll \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}); \quad (\text{B.493})$$

- ✓ O termo transiente da Equação (B.492) pode ser negligenciado, desde seja válida a condição de tempo de escala

$$\frac{\mathbf{D}_{i\sigma} \varepsilon_{\sigma}^{-1} t^*}{\ell_{\sigma}^2} \gg 1, \quad (\text{B.494})$$

sendo que t^* é o tempo característico do processo.

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) &= \varepsilon_{\sigma}^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \cdot \nabla \varepsilon_{\sigma} + \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla C_{i\sigma} dA \\ -a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} &\left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} - \frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}}{1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^{\sigma} + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^{\sigma} + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^{\sigma}} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.495})$$

Aplicando a decomposição espacial tem-se

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) &= \varepsilon_{\sigma}^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \cdot \nabla \varepsilon_{\sigma} + \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA \\ + \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} dA &\quad (\text{B.496}) \\ -a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} &\left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} - \frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}}{1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^{\sigma} + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^{\sigma} + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^{\sigma}} \right) \end{aligned}$$

Analogamente ao mostrado na Equação (3.96), pode-se afirmar a validade da identidade

$$\frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} dA = -\varepsilon_{\sigma}^{-1} \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} \cdot \nabla \varepsilon_{\sigma} \quad (\text{B.497})$$

Então a Equação (B.496) é reescrita da forma

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) &= \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA \\ -a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} &\left(\frac{K_i b_i C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{1\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} - \frac{K_i b_i \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}}{1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^{\sigma} + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^{\sigma} + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^{\sigma}} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.498})$$

Nota-se que é possível tratar o terceiro termo da Equação da forma

$$\begin{aligned}
& \frac{K_1 b_1 C_{i\sigma}}{1 + b_1 C_{i\sigma} + b_2 C_{2\sigma} + b_3 C_{3\sigma}} - \frac{K_1 b_1 \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_1 \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} \\
&= K_1 b_1 \left(\frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{i\sigma}}{1 + b_1 (\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{i\sigma}) + b_2 (\langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{2\sigma}) + b_3 (\langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{3\sigma})} \right) \\
&- K_1 b_1 \left(\frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_1 \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} \right) \\
&= K_1 b_1 \left(\frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \left(1 + \frac{\tilde{C}_{i\sigma}}{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma} \right)}{\left(1 + b_1 \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma \right)^\times} \right. \\
&\quad \left. \times \frac{1}{\left(1 + \frac{b_1 \tilde{C}_{i\sigma}}{1 + b_1 \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} + \frac{b_2 \tilde{C}_{2\sigma}}{1 + b_1 \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} + \frac{b_3 \tilde{C}_{3\sigma}}{1 + b_1 \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} \right)} \right) \\
&- K_1 b_1 \left(\frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_1 \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} \right) \\
&= K_1 b_1 \left(\frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\left(1 + b_1 \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma \right)} \right) - K_1 b_1 \left(\frac{\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_1 \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} \right) \\
&= 0
\end{aligned} \tag{B.499}$$

Portanto o problema de fechamento da região σ fica da forma

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA \tag{B.500}$$

As condições de contorno para o problema do fechamento das fases são encontradas quando introduzidas as definições dadas pelas Equações (B.262) e (B.278) nas condições de contorno pontuais do problema indicado nas Equações (B.471) a (B.472), obtém-se finalmente o problema de fechamento da macroescala do adsorvente com a Isoterma de Langmuir Competitiva, dado por

$$\begin{aligned}
\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta &= \nabla \cdot (\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta}) \\
&\quad - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \text{ na fase } \beta \tag{B.501}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} &=, \text{ em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \\
&= \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \tag{B.502}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma} &=, \text{ em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \\
&= h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \tag{B.503}
\end{aligned}$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \text{ na região } \sigma \tag{B.504}$$

$$\text{C.C.3 } \tilde{C}_{i\beta} = f_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \text{ (B.505)}$$

$$\text{C.C.4 } \tilde{C}_{i\sigma} = g_i(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \text{ (B.506)}$$

Problema de Fechamento Local

Assim como já efetuado anteriormente se propõem uma solução do problema de fechamento dado pelas Equações (B.501) a (B.506) em uma região representativa e substitui-se as condições de contorno dadas pelas Equações (B.505) e (B.506) por condições periódicas (WOOD e WHITAKER, 2000). Então o problema de fechamento, aplicando a condição de periodicidade é expresso na forma

$$\mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) - \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{\beta}^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA, \quad \text{na fase } \beta \quad (\text{B.507})$$

$$\text{C.C.1 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.508})$$

$$\text{C.C.2 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta} \right) \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.509})$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma}) = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{\sigma}^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.510})$$

$$\text{C.C.3 } \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (\text{B.511})$$

$$\text{C.C.4 } \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j=1, 2, 3 \quad (\text{B.512})$$

sendo que ℓ_j , $j=1, 2, 3$ representam os vetores “lattice” que descrevem um meio poroso periódico espacialmente (Whitaker, 1999).

No entanto $\langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}$ e $\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}$ são constantes se $\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}$ forem zero, respectivamente. Então, faz-se expansões em série de Taylor das variáveis $\langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}$, $\langle C_{i\sigma} \rangle^{\sigma}$, $\nabla \langle C_{i\beta} \rangle^{\beta}$ e $\nabla \langle C_{i\gamma} \rangle^{\gamma}$ em uma vizinhança do centro \mathbf{x} da região representativa, a fim de poder tornar o problema de fechamento dado pelas Equações (B.501) a (B.506) resolvível. De maneira análoga às expansões em série de Taylor, efetuado nas

Equações (A.294) a (A.297), e respectivas estimativas de ordem de grandeza, dadas nas Equações (A.294) a (A.297), da modelagem matemática da macroescala do catalisador. E desde que sejam válidas as restrições de comprimento de escala

$$\frac{r_1}{L_B} \ll 1, \left(\frac{r_1^2}{L_B L_{B1}} \right) \ll 1, \frac{r_1}{L_\Sigma} \ll 1 e \left(\frac{r_1^2}{L_\Sigma L_{\Sigma 1}} \right) \ll 1 \quad (\text{B.513})$$

é possível negligenciar todos os termos de derivadas da expansão em série de Taylor e reescreve-se o problema de fechamento da forma

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{i\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} \right) \quad , \text{ na fase } \beta \quad (\text{B.514})$$

$$- \frac{\mathcal{E}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} dA$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \tilde{C}_{i\beta} = \quad , \text{ em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.515})$$

$$= \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma}$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \tilde{C}_{i\sigma} = \quad , \quad \text{ em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (\text{B.516})$$

$$= h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} \right) = \frac{\mathcal{E}_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{i\sigma} dA, \quad \text{ na região } \sigma \quad (\text{B.517})$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.518})$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \tilde{C}_{i\sigma}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.519})$$

Então é possível tratar os termos fontes do problema de fechamento como constantes e o termo fonte difusivo como espacialmente periódico. Portanto, pelo Princípio da Superposição, propõe-se a solução do Problema de Fechamento Local da forma:

$$\tilde{C}_{i\beta} = \mathbf{b}_{i\beta\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x$$

$$+ t_{i\beta} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\beta} \quad (\text{B.520})$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{i\sigma} = & \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x \\ & + t_{i\sigma} \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \Big|_x - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \Big|_x \right) + \varphi_{i\sigma} \end{aligned} \quad (\text{B.521})$$

sendo que $\mathbf{b}_{i\beta\beta}$, $\mathbf{b}_{i\beta\sigma}$, $\mathbf{b}_{i\sigma\beta}$, $\mathbf{b}_{i\sigma\sigma}$, $t_{i\sigma}$, $t_{i\beta}$, $\varphi_{i\sigma}$ e $\varphi_{i\beta}$ são denominadas variáveis de fechamento para os produtos na macroescala. Estas variáveis devem ser especificadas pelos seguintes problemas de valor de contorno:

Problema I

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta = & \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} \right) \\ & - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA, \quad \text{na região } \beta \end{aligned} \quad (\text{B.522})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \mathbf{b}_{\sigma\beta} = 0 \quad (\text{B.523})$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \quad (\text{B.524})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.525})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\beta}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.526})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.527})$$

Problema II

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \nabla \cdot \left(\mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \right) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA, \quad \text{na região } \beta \quad (\text{B.528})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} = 0 \quad (\text{B.529})$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{E}_{i\beta} \nabla \mathbf{b}_{i\beta\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \quad (\text{B.530})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} \right) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA, \quad \text{na região } \sigma \quad (\text{B.531})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.532})$$

$$\text{Periodicidade } \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r} + \ell_j) = \mathbf{b}_{i\sigma\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.533})$$

Problema III

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla t_{i\beta} = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} \right) - \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\beta^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} dA, \text{ na região } \beta \quad (\text{B.534})$$

$$\text{C.C.1 } -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \nabla t_{i\sigma} = h \quad (\text{B.535})$$

$$\text{C.C.2 } \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{i\beta} \nabla t_{i\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \quad (\text{B.536})$$

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} \right) = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathbf{D}_{i\sigma} \cdot \nabla t_{i\sigma} dA, \text{ na região } \sigma \quad (\text{B.537})$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\beta}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_j) = t_{i\beta}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.538})$$

$$\text{Periodicidade } t_{i\sigma}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_j) = t_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad j=1,2,3 \quad (\text{B.539})$$

As soluções do problema de fechamento local propostas pelo Princípio da Superposição, dadas pelas Equações (B.520) e (B.521) são as soluções de fechamento, isto é, são usadas para chegar à forma fechada das equações de transporte médias volumétricas das espécies químicas das fases β e σ .

Forma Fechada

Para a fase β , a substituição da Equação (B.520) na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca descrita pela Equação (B.481) leva à seguinte forma fechada da equação de transporte das espécies químicas na fase β :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \frac{\partial \langle C_{i\beta} \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot \mathbf{D}_{i\beta\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta + \nabla \cdot \mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \\ &+ \nabla \cdot \mathbf{u}_{i\beta} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) + a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ &- \nabla \cdot \left(\boldsymbol{\varepsilon}_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right). \end{aligned} \quad (\text{B.540})$$

Sendo que os novos parâmetros são definidos por,

$$\mathbf{D}_{i\beta\beta}^* = \mathcal{D}_{i\beta} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \left(\mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\beta} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta\beta} \rangle \quad (\text{B.541})$$

$$\mathbf{D}_{i\beta\sigma}^* = \mathcal{D}_{i\beta} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \left(\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{i\beta\sigma} dA \right) - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{i\beta\sigma} \rangle, \quad (\text{B.542})$$

$$\mathbf{u}_{i\beta} = \frac{\mathcal{D}_{i\beta} \boldsymbol{\varepsilon}_\beta}{h} \left[\frac{1}{\mathcal{V}_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} t_{i\beta} dA \right] - \frac{1}{h} \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta t_{i\beta} \rangle. \quad (\text{B.543})$$

Analogamente obtém-se a forma fechada da equação de transporte das espécies químicas na região σ , isto é, substituindo a solução de fechamento dada pela Equação (B.521) na equação de transporte em termos da concentração média intrínseca, dada pela Equação (B.489), chega-se a seguinte forma fechada:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \boldsymbol{\varepsilon}_\gamma \frac{\partial \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma}^* \cdot \nabla \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma \right) + \nabla \cdot \left(\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* \cdot \nabla \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ & + \nabla \cdot \left[\mathbf{u}_{i\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \right] - a_{v|\beta\sigma} h \left(\langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{i\beta} \rangle^\beta \right) \\ & - \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma a_{v|\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_\gamma b_\gamma \langle C_{i\sigma} \rangle^\sigma}{1 + b_1 \langle C_{1\sigma} \rangle^\sigma + b_2 \langle C_{2\sigma} \rangle^\sigma + b_3 \langle C_{3\sigma} \rangle^\sigma} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.544})$$

Sendo que os novos parâmetros são definidos por

$$\mathbf{D}_{i\sigma\sigma}^* = \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \left(\mathbf{D}_{i\sigma} + \frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\beta} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\sigma} dA \right) \quad (\text{B.545})$$

$$\mathbf{D}_{i\sigma\beta}^* = \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{i\sigma\beta} dA \right) \quad (\text{B.546})$$

e

$$\mathbf{u}_{i\sigma} = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_\sigma}{h} \left(\frac{\mathbf{D}_{i\sigma}}{\mathcal{V}_\sigma} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} t_{i\sigma} dA \right). \quad (\text{B.547})$$