



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOSIEL LOBATO FERREIRA

A TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL APLICADA EM
MODELOS DE TRANSPORTE DE MASSA EM MEIOS POROSOS

BELÉM
2015

JOSIEL LOBATO FERREIRA

A TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL APLICADA EM MODELOS DE TRANSPORTE DE MASSA EM MEIOS POROSOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos.

ORIENTADOR: Emanuel Negrão Macêdo.

BELÉM

Fevereiro de 2015

JOSIEL LOBATO FERREIRA

A TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL APLICADA EM MODELOS DE TRANSPORTE DE MASSA EM MEIOS POROSOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

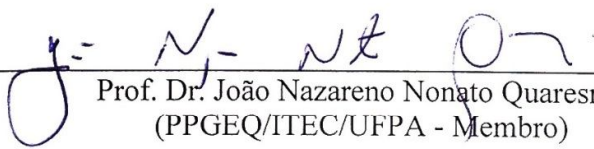
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos.

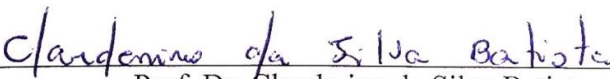
DATA DA AVALIAÇÃO: 24/02/2015

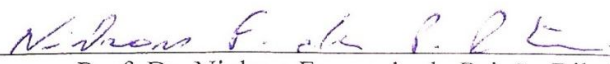
CONCEITO: Exc.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Orientador)


Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Membro)


Prof. Dr. Clauderino da Silva Batista
(FEQ/ITEC/UFPA - Membro)


Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro
(POLO XERÉM/UFRJ - Membro)

BELÉM

Fevereiro de 2015

*É com muita honra que dedico este trabalho a
Deus, minha razão de existência, à minha mãe,
meu pai (in memoriam) e a todos os meus irmãos
que me incentivam a continuar nessa caminhada.*

AGRADECIMENTOS

Antes de qualquer coisa agradeço primeiramente a Deus por ser minha fonte de força e amparo nos momentos de dificuldades pelos quais passei.

Ao meu pai (*in memoriam*) Antônio Trindade Maués Ferreira, o qual não entendia muito a vida acadêmica, mas que sempre me apoiou em minhas decisões e procurou sempre fazer o que estava ao seu alcance para me oferecer aquilo que não conseguiu ter em vida. Meu eterno, MUITO OBRIGADO!

À minha querida e amada mãe, Maria Rosa Lobato Ferreira, pelo seu empenho, dedicação e amor inesgotável em todos os momentos de minha vida. Suas palavras, conselhos e ensinamentos seguirão comigo aonde quer que eu vá.

Ao meu irmão Antoniel, por me acolher já há oito anos em seu lar e sem pedir nada em troca. Aos meus irmãos João Elias, Rosinês, Joel e Rosemélia pelo apoio e incentivo financeiro que nunca me foi negado. Nos momentos que mais precisei sempre estavam dispostos a me ajudar. Igualmente aos meus irmãos Joniel, Rosilene e Rosielza pelas orações e por estarem sempre torcendo pelo meu sucesso.

À toda minha família, os quais contribuíram direta e indiretamente para que eu pudesse alcançar mais este objetivo em minha vida.

Aos meus pastores Eurípedes e Nice Laura e David e Allyne pela confiança depositada e apoio ao longo dos últimos três anos. Na pessoa dos quais agradeço aos irmãos de minha comunidade, que infelizmente não posso citar todos pelo grande número que são, mas igualmente importantes e especiais em minha vida.

À minha querida namorada Aglaia Barata e seus familiares por todo carinho, compreensão e companheirismo, sobretudo nessa reta final.

Ao Orientador, amigo e conselheiro, Prof. Emanuel Negrão Macêdo, pela confiança, ajuda e por ser uma fonte de conhecimento e apoio desde o primeiro ano de minha graduação, atuando como exemplo de profissionalismo e competência. Muito do que sou e do que aprendi na Engenharia Química devo a você, que é um dos principais responsáveis por conseguirmos a conclusão do mestrado em um ano.

Ao Prof. João Nazareno Nonato Quaresma, pela amizade, pelos conselhos acadêmicos, pela atenção e por todo incentivo.

Ao ilustre Prof. Célio Augusto Gomes de Souza, Presidente do Conselho Regional de Química – VI Região, por ser uma referência de pessoa e de profissional, o qual servirá como espelho em minha jornada.

Aos professores Edilson, Clauderino e Kleber pela ajuda que sempre estão dispostos a dar.

Aos meus primos e também Engenheiros Químicos Jedson Lobato e Omilton Quaresma por sempre me incentivarem no decorrer do curso.

Aos meus amigos e colegas de mestrado, Meyre, Keize, Izabela, Adriano e André por serem verdadeiros companheiros e pilares de uma grande amizade.

Aos demais colegas de profissão, em especial aos amigos Marcus, Carlos Adriano, Arthur, Pedro, Gilmar, Dayriane e Raquel pelos momentos singulares que passamos juntos.

Aos colegas do PRODENA: Nelson, Carlos Célio, Sil, Inaldo, Alvino, Iara, Emerson, Rui e Paulão pela amizade e por todo apoio.

À minha futura orientadora de doutorado, professora Mariana de Mattos por aceitar nosso desafio na Escola de Química/UFRJ.

Ao CNPq pela ajuda financeira e à UFPA pela estrutura oferecida.

Por fim, agradeço a todos que me presentearam com sua parcela de contribuição para a realização deste árduo e gratificante trabalho.

“Pois quando a sabedoria entrar no teu coração e o conhecimento for agradável à tua alma, o bom siso te guardará e a inteligência te conservará.”
(Salomão)

RESUMO

A Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) foi utilizada, em um primeiro momento, na análise do processo de extração supercrítica, no estudo da extração de β -caroteno de cenouras, óleo de sementes de gergelim, óleo de canola e óleo de prurioca. Neste caso analisou-se o efeito do tamanho das partículas, pressão e temperatura na quantidade acumulada extraída e o efeito do fluxo na taxa de extração. Utilizou-se dois modelos, baseados em balanços materiais no leito e na partícula, para tentar descrever o processo e os resultados foram comparados com resultados numéricos e experimentais disponíveis na literatura. Em um segundo momento a GITT foi utilizada na modelagem e simulação do processo de reforma de metano com CO_2 em reator catalítico de leito fixo. Os catalisadores utilizados foram de Níquel suportados em Alumina ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Neste caso avaliou-se o efeito da temperatura nos perfis de concentração de todos os componentes envolvidos. Utilizou-se um modelo, baseado em balanços materiais no leito e na partícula, para tentar descrever o processo de reforma considerando as reações de decomposição do metano e as reações reversas de Boudouard e gás-água (shift), os resultados também foram comparados com resultados numéricos e experimentais disponíveis na literatura. Em ambos os casos aplicou-se a Técnica das Equações Integrais Acopladas (CIEA) na simplificação dos modelos propostos a fim de se eliminar a dependência radial das equações que governam a transferência de massa nas partículas, para a posterior aplicação da GITT. Os modelos resultantes foram solucionados numericamente usando-se a rotina DIVPAG da biblioteca IMSL.

Palavras-chave: Extração supercrítica; Reforma de metano; Técnica da Transformada Integral Generalizada.

ABSTRACT

The Generalized Integral Transform Technique (GITT) was used to analyze the process of Super Critical Extraction of β -carotene from carrots, sesame seeds oil, canola oil and priprioca oil. The effects of particle size, pressure and temperature were studied. Furthermore the flux effect on the extraction rate was also investigated. Two models based on mass balance for the bed and the particle were employed trying to describe the process. The obtained results were compared with numerical and experimental results available on literature. In addition, the GITT was also used in modelling and simulating the process of methane reforming with CO_2 in a fixed-bed catalytic reactor using a Nickel supported on Alumina ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) catalyst. The temperature effect on the concentration profiles was evaluated. In a similar manner as previously, a mass balance based model was utilised seeking to describe the reforming process. Methane decomposition, reverse Boudoard reactions and gas-water (shift) were considered. Moreover, the results were likewise likened to the literature. The Coupled Integral Equation Approach (CIEA) was applied in both cases to simplify the models in order to eliminate the radial dependence of the governing equations of the particle mass transfer and posterior usage of the GITT. The resulting models were numerically solved using the DIVPAG routine of the IMSL library.

Keywords: Super Critical Extraction, Methane reforming, Generalized Integral Transform Technique.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1.a	Diagrama de fases para o dióxido de carbono	25
Figura 2.1.b	Visualização da transição para CO ₂ supercrítico.	26
Figura 2.2	Descrição esquemática do mecanismo de transporte da SE em sólidos....	30
Figura 2.3.a	Representação esquemática da geometria do problema	31
Figura 2.3.b	Leito de extração mostrando o elemento diferencial de comprimento.....	32
Figura 3.1.a	Representação esquemática da geometria do problema	63
Figura 3.1.b	Reator de leito fixo mostrando o elemento diferencial de comprimento...	64
Figura B.1	Discretização do domínio	104
Gráfico 2.1	Efeito do tamanho das partículas nas curvas de extração de β -caroteno de cenouras. Condições: CO ₂ , P=25MPa e T=57°C.....	50
Gráfico 2.2	Efeito do fluxo nas curvas de extração de β -caroteno de cenouras. Condições: CO ₂ , P=25MPa, T=57°C e d_p =0,5mm.....	51
Gráfico 2.3	O efeito do fluxo na extração de óleo de canola. Condições: CO ₂ , P=20MPa, T=40°C e d_p =0,2mm..	52
Gráfico 2.4	O efeito da taxa de fluxo na extração de óleo de sementes de gergelim. Condições: CO ₂ , P=20MPa, T=40°C e d_p =0,2mm.	52
Gráfico 2.5	O efeito da temperatura na extração de óleo de praprioca. Condições: CO ₂ , P=25MPa, e d_p =0,72mm.....	53
Gráfico 2.6	O efeito da pressão na extração de óleo de praprioca. Condições: CO ₂ , T=60°C, e d_p =0,72mm.	54
Gráfico 2.7	Perfil de concentração adimensional de extração de óleo de sementes de gergelim ao longo do leito e em função do tempo. Condições: CO ₂ , P=20MPa, T=40°C, d_p =0,2mm e F=4g/min..	55
Gráfico 2.8	Perfil de concentração adimensional de extração de óleo de sementes de gergelim, nos primeiros minutos. Condições: CO ₂ , P=20MPa, T=40°C, d_p =0,2mm e F=4g/min.....	55
Gráfico 3.1	Análise do número de termos na integral semianalítica. Condições: P=1atm, T=750°C e Q=600mL/min.....	83
Gráfico 3.2	Análise de convergência para o método das linhas. Condições: P=1atm, T=750°C e Q=600mL/min.....	83

Gráfico 3.3	Perfil de concentração para o CH ₄ ao longo do leito e em função do tempo. Condições: P=1atm, T=750°C e Q=600mL/min84
Gráfico 3.4	Perfil de concentração para o CO ₂ ao longo do leito e em função do tempo. Condições: P=1atm, T=750°C e Q=600mL/min 85
Gráfico 3.5	Perfil de concentração para o H ₂ ao longo do leito e em função do tempo. Condições: P=1atm, T=750°C e Q=600mL/min.....85
Gráfico 3.6	Perfil de concentração para o CO ao longo do leito e em função do tempo. Condições: P=1atm, T=750°C e Q=600mL/min..... 86
Gráfico 3.7	Perfil de concentração para a H ₂ O ao longo do leito e em função do tempo. Condições: P=1atm, T=750°C e Q=600mL/min.....86
Gráfico 3.8	Efeito da temperatura no perfil de concentração do CH ₄ . Condições: P=1atm e Q=600mL/min.87
Gráfico 3.9	Efeito da temperatura no perfil de concentração do CO ₂ . Condições: P=1atm e Q=600mL/min87
Gráfico 3.10	Efeito da temperatura no perfil de concentração do H ₂ Condições: P=1atm e Q=600mL/min 88
Gráfico 3.11	Efeito da temperatura no perfil de concentração do CO. Condições: P=1atm e Q=600mL/min88
Gráfico 3.12	Efeito da temperatura no perfil de concentração de H ₂ O. Condições: P=1atm e Q=600mL/min89
Gráfico 3.13	Conversões para o CH ₄ e CO ₂ ao longo do leito no regime permanente. Condições: P=1atm, T=750°C e Q=600mL/min.....90
Gráfico 3.14	Rendimentos para a CO, H ₂ e gás de síntese (CO + H ₂) ao longo do leito no regime permanente. Condições: P=1atm, T=750°C e Q=600mL/min .90
Gráfico 3.15	Conversões para o CH ₄ e CO ₂ ao longo do leito no regime permanente. Condições: P=1atm, T=850°C e Q=600mL/min.....91
Gráfico 3.16	Rendimentos para a CO, H ₂ e gás de síntese (CO + H ₂) ao longo do leito no regime permanente. Condições: P=1atm, T=850°C e Q=600mL/min .91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades críticas de solventes que podem ser usados na extração supercrítica	28
Tabela 2.2	Parâmetros adimensionais utilizados na simulação do efeito do tamanho das partículas na extração de β -caroteno de cenouras	45
Tabela 2.3	Parâmetros adimensionais utilizados na simulação do efeito do fluxo na extração de β -caroteno de cenouras.....	46
Tabela 2.4	Parâmetros adimensionais utilizados na simulação do efeito do fluxo na extração de óleo de canola.	46
Tabela 2.5	Parâmetros adimensionais utilizados na simulação do efeito do fluxo na extração de óleo de sementes de gergelim	46
Tabela 2.6	Parâmetros adimensionais utilizados na simulação do efeito da temperatura na extração de óleo de prurioca.....	47
Tabela 2.7	Parâmetros adimensionais utilizados na simulação do efeito da pressão na extração de óleo de prurioca	47
Tabela 2.8	Convergência para a quantidade acumulada (μg) extraída de β -caroteno de cenouras. Condições: CO_2 , $d_p=0,5\text{mm}$ (Modelo I).	48
Tabela 2.9	Convergência para a quantidade acumulada (μg) extraída de óleo de sementes de gergelim. Condições: CO_2 , $F=2\text{g/min}$, $P=20\text{MPa}$ e $T=40^\circ\text{C}$ (Modelo I)	48
Tabela 2.10	Convergência para a quantidade acumulada (μg) extraída de óleo de canola. Condições: CO_2 , $F=2\text{g/min}$, $P=20\text{MPa}$ e $T=40^\circ\text{C}$ (Modelo I).....	49
Tabela 2.11	Convergência para a quantidade acumulada (g) extraída de óleo de prurioca. Condições: CO_2 , $F=2,64\text{g/min}$, $P=25\text{MPa}$ e $T=40^\circ\text{C}$ (Modelo I)49	
Tabela 2.12	Convergência para a quantidade acumulada (μg) extraída de β -caroteno de cenouras. Condições: CO_2 , $d_p=0,5\text{mm}$ (Modelo II).....	49
Tabela 2.13	Convergência para a quantidade acumulada (g) extraída de óleo de prurioca. Condições: CO_2 , $F=2,64\text{g/min}$, $P=25\text{MPa}$ e $T=40^\circ\text{C}$ (Modelo II)	50
Tabela 3.1	Conjunto de reações para a reforma do metano com CO_2	60
Tabela 3.2	Conjunto de reações utilizadas por Pacífico (2004)	62

Tabela 3.3	Parâmetros utilizados na simulação da reforma de metano com CO ₂ e utilizando catalisador de Níquel ($Ni/\gamma-Al_2O_3$) para T = 750°C.....	80
Tabela 3.4	Parâmetros utilizados na simulação da reforma de metano com CO ₂ e utilizando catalisador de Níquel ($Ni/\gamma-Al_2O_3$) para T = 850°C.....	81
Tabela 3.5	Convergência para a concentração de CH ₄ (mol/ m ³) em T = 750°C.	82
Tabela 3.6	Convergência para a concentração de CO ₂ (mol/ m ³) em T = 750°C.	82
Tabela A.1	Valores das constantes para o cálculo da integral de colisão.....	103

NOMENCLATURA

CAPÍTULO 2

a_f	Superfície específica do sólido, (m^{-1})
$A_{1\ i\ j}$	Coeficiente definido pela equação (2.70.a)
$A_{2\ i\ j}$	Coeficiente definido pela equação (2.70.b)
$A_{3\ i\ j}$	Coeficiente definido pela equação (2.70.c)
b	Termo adimensional relacionado a constante da isoterma de Langmuir
Bi_m	Número de Biot de massa
C_0	Concentração de soluto no fluido em $t=0$, (kg/kg)
C_e	Concentração de soluto na fase fluida em $z=0$, (kg/kg)
C_f	Concentração de soluto na fase fluida em termos de massa de soluto por unidade de massa de solvente, (kg/kg)
C_m	Capacidade máxima de adsorção, (kg/kg)
C_p	Concentração de soluto novolume dos poros em termos de massa de soluto por unidade de massa de sólido não-solúvel, (kg/kg)
C_{p0}	Concentração de soluto no volume dos poros em $t=0$, (kg/kg)
C_{P, R_p}	Concentração de soluto no volume de poros quando $r=R_p$ (C_s), (kg/kg)
C_s	Concentração de soluto na superfície do sólido, (kg/kg)
C_{s0}	Concentração de soluto na superfície dosólido em $t=0$, (kg/kg)
D_{ab}	Coeficiente de difusão molecular, (m^2/s)
D_{ax}	Coeficiente de dispersão axial, (m^2/s)
D_{ef}	Difusividade efetiva, (m^2/s)
D_H	Diâmetro hidráulico, (m)
E	Massa extraída acumulada de óleo, (kg)
E_d	Coeficiente definido pelas equações (2.4.a) e (2.4.c)
F	Vazão mássica de solvente, (kg/s)
H	Constante de Henry
$H_{1,1}$	Integral de Hermite definida na equação (2.34)

H_i	Coeficiente definido pela equação (2.69.d)
k	Parâmetro da isoterma de Langmuir, ($\text{mol}^{-1}.\text{m}^3$)
k_f	Coeficiente de transferência de massa, (m^2/s)
L	Comprimento do leito, (m)
N_i	Integral de normalização relacionada aos potenciais θ , X_1 e $\tilde{X}$
Pe	Número de Peclet, (u_0L/D_{ax})
r	Coordenada radial, (m)
R	Raio do leito, (m)
Re	Número de Reynolds
R_p	Raio da partícula, (m)
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
t	Tempo, (s)
u_0	Velocidade intersticial do CO_2 , (m/s)
W	Termo adimensional que relaciona a difusão e convecção
X	Concentração adimensional de soluto no volume dos poros
X_1	Potencial de concentração adimensional de soluto no volume dos poros em $R=1$
$\bar{X}_{1i}$	Potencial transformado para a concentração adimensional de soluto no volume dos poros em $R=1$
X_m	Capacidade máxima adimensional de adsorção
$\tilde{X}$	Potencial de concentração médio adimensional de soluto no volume de poros
$\bar{\tilde{X}}_i$	Potencial transformado de concentração médio adimensional de soluto no volume de poros
Y_0	Concentração adimensional de soluto no fluido em $t=0$
Y	Concentração adimensional de soluto na fase fluida
Y_e	Concentração adimensional de soluto na fase fluida em $z=0$
z	Coordenada axial, (m)

Símbolos Gregos

α	Constante para o cálculo de D_{ab} definida na equação (2.24.b)
γ	Razão entre o raio da partícula e o comprimento do leito
ε	Porosidade do leito
ε_p	Porosidade das partículas
η	Comprimento adimensional do leito
θ	Potencial de concentração homogêneo de soluto na fase fluida
$\bar{\theta}_i$	Potencial transformado para a concentração de soluto na fase fluida
λ	Relação entre a dispersão axial e difusividade efetiva
μ_i	Autovalor relacionado aos potenciais θ , X_1 e $\tilde{X}$
ν	Viscosidade cinemática, (m ² /s)
τ	Tempo adimensional
ϕ	Coeficiente definido pelas equações (2.21) e (2.22.a,b)
ϕ_0	Coeficiente definido pela equação (2.23.a)
ϕ_1	Coeficiente definido pela equação (2.23.b)
$\tilde{\phi}$	Coeficiente definido pelas equações (2.49.a) e (2.50)
$\phi _{R=1}$	Coeficiente definido pelas equações (2.49.b) e (2.51)
ψ_i	Autofunção relacionada aos potenciais θ , X_1 e $\tilde{X}$
$\tilde{\psi}_i$	Autofunção normalizada relacionada aos potenciais θ , X_1 e $\tilde{X}$

CAPÍTULO 3

a	Constante adimensional relacionada à constante de equilíbrio de adsorção do metano
a_k	Coeficiente definido pela equação (3.78.a)
$\tilde{a}_k$	Coeficiente definido pela equação (3.78.b)
b_k	Coeficiente definido pela equação (3.79.a)
$\tilde{b}_k$	Coeficiente definido pela equação (3.79.b)
$A_l j$	Coeficiente definido pela equação (3.75.a)
$Bi_{m,i}$	Número de Biot de massa da espécie i

C_{i0}	Concentração da espécie i na fase fluido em $t=0$, (mol.m^{-3})
C_{ie}	Concentração da espécie i na fase fluida em $z=0$, (mol.m^{-3})
C_i	Concentração da espécie i na fase fluida, (mol.m^{-3})
C_{pi}	Concentração da espécie i no volume dos poros, (mol.m^{-3})
C_{pi0}	Concentração da espécie i no volume dos poros em $t=0$, (mol.m^{-3})
C_T	Concentração total na fase fluida ($C_{1e} + C_{2e}$), (mol.m^{-3})
D_{ab}	Coeficiente de difusão molecular, (m^2/s)
D_{ax}	Coeficiente de dispersão axial, (m^2/s)
D_l	Coeficiente definido pela equação (3.75.c)
$D_{i,ef}$	Difusividade efetiva do componente i em Ar, (m^2/s)
D_{ka}	Difusividade de Knudsen, (m^2/s)
d_p	Diâmetro da partícula, (m)
f_i	Coeficiente definido pela equação (3.58)
$\bar{f}_{i\ l}$	Coeficiente transformado definido pela equação (3.75.b)
F_l	Coeficiente definido pela equação (3.75.c)
h	Coeficiente de transferência de massa, (m^2/s)
k_1	Constante cinética da reação de decomposição do metano, ($\text{mol/g}_{\text{cat}}.\text{s}$)
k_2	Constante cinética direta da reação reversa de shift, ($(\text{m}^3)^2/\text{g}_{\text{cat}}.\text{s}.\text{mol}$)
k_{-2}	Constante cinética inversa da reação reversa de shift, ($(\text{m}^3)^2/\text{g}_{\text{cat}}.\text{s}.\text{mol}$)
k_3	Constante cinética da reação reversa de Bourdoudard, ($\text{m}^3/\text{g}_{\text{cat}}.\text{s}$)
K_{CH_4}	Constante de equilíbrio de adsorção do metano, m^3/mol
K_{eq}	Constante de equilíbrio da reação reversa de shift
L	Comprimento do leito, (m)
N_l	Integral de normalização relacionada aos potenciais θ_i e $\tilde{X}_i$
$\bar{p}_{i\ l}$	Coeficiente transformado definido pela equação (3.75.e)
Pe	Número de Peclet, (uL/D_{ax})
$\bar{q}_{i\ l}$	Coeficiente transformado definido pela equação (3.75.d)
r	Coordenada radial, (m)
R	Raio do leito, (m)

Re	Número de Reynolds
R_{fi}	Termos definidos pelas equações (3.15-19)
R_{fa}	Taxa de reação para o metano segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood, (mol/g _{cat} .s)
R_{fb}	Taxa de reação (heterogênea) para o dióxido de carbono, (mol/g _{cat} .s)
R_{fc}	Taxa de reação (homogênea) para o dióxido de carbono, (mol/g _{cat} .s)
R_p	Raio da partícula, (m)
R_{pi}	Termos definidos pelas equações (3.29-33)
R_i^{rend}	Rendimento da espécie i
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
t	Tempo, (s)
u	Velocidade intersticial, (m/s)
u_0	Velocidade superficial (u/ε_b), (m/s)
X_i	Concentração adimensional da espécie i no volume dos poros
$\bar{X}_i$	Potencial de concentração médio adimensional da espécie i no volume de poros
$\bar{\bar{X}}_{i l}$	Potencial transformado de concentração médio adimensional da espécie i no volume de poros
X_i^{conv}	Conversão da espécie i
Y_{i0}	Concentração adimensional da espécie i no fluido em t=0
Y_i	Concentração adimensional da espécie i na fase fluida
$\tilde{Y}_i$	Concentração média adimensional da espécie i na fase fluida
Y_{ie}	Concentração adimensional da espécie i na fase fluida em z=0
z	Coordenada axial,(m)
Z	Comprimento do leito adimensional

Símbolos Gregos

ε_b	Porosidade do leito
ε_p	Porosidade das partículas
η	Raio adimensional da partícula
η_1	Fator de efetividade para o metano
η_2	Fator de efetividade para o dióxido de carbono
θ_i	Potencial de concentração homogêneo da espécie i na fase fluida
$\bar{\theta}_{i\ l}$	Potencial transformado para a concentração de soluto na fase fluida
μ_l	Autovalor relacionado aos potenciais θ_i e $\tilde{X}_i$
ν	Viscosidade cinemática, (m ² /s)
ρ_{cat}	Massa específica do catalisador, (kg/m ³)
ρ_{gas}	Massa específica do fluido, (kg/m ³)
τ	Tempo adimensional
ψ_l	Autofunção relacionada aos potenciais θ_i e $\tilde{X}_i$
$\tilde{\psi}_l$	Autofunção normalizada aos potenciais θ_i e $\tilde{X}_i$

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	22
1.1 MOTIVAÇÃO	22
1.2 OBJETIVOS	23
1.3 SÍNTESE DO TRABALHO	23
 CAPÍTULO 2 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA: MODELO DE DUAS FASES COM EQUILÍBRIO LINEAR E NÃO LINEAR	 24
2.1 INTRODUÇÃO	24
2.1.1 Extração com fluido supercrítico	24
2.1.1.1 O fluido supercrítico	25
2.1.1.2 Obtenção do fluido supercrítico	25
2.1.2 Vantagens	26
2.1.3 Desvantagens	27
2.1.4 Dióxido de carbono supercrítico	27
2.1.5 Solubilidade	28
2.1.6 Co-solventes	29
2.1.7 Comportamento do transporte de massa nos sólidos	29
2.1.8 Simulação do processo de extração supercrítica	30
2.2 MODELAGEM MATEMÁTICA	31
2.2.1 Balanços materiais e descrição do modelo	32
2.2.2 Adimensionalização	35
2.2.3 Parâmetros do modelo	36
2.2.3.1 Difusividade de A em B	36
2.2.3.2 Difusividade efetiva	37
2.2.3.3 Coeficiente de transferência de massa	37
2.2.3.4 Dispersão axial	37
2.2.4 Cálculo da taxa de extração	38
2.2.5 Cálculo da massa extraída acumulada	38
2.3 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO	38
2.3.1 Técnica das equações integrais acopladas (CIEA)	38

2.3.1.1 Potencial médio	39
2.3.2 Técnica da transformada integral generalizada (GITT)	41
2.3.2.1 Determinação do problema auxiliar	42
2.3.2.2 Determinação dos pares transformada-inversa	43
2.3.2.3 Transformação integral do sistema de EDPs	44
2.3.3 Casos estudados.....	45
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
2.4.1 Efeito do tamanho das partículas	50
2.4.2 Efeito do fluxo.....	51
2.4.3 Efeito da temperatura	53
2.4.4 Efeito da pressão	53
2.4.5 Análise do campo de concentração	54
2.5 CONCLUSÕES	56

CAPÍTULO 3 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FIXO.....

3.1 INTRODUÇÃO	57
3.1.1 Reforma do metano com dióxido de carbono.....	59
3.1.2 Reforma a vapor do metano.....	59
3.1.3 Oxidação parcial do metano	60
3.1.4 Reforma autotérmica do metano	61
3.1.5 Decomposição catalítica do metano	61
3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	62
3.2.1 Balanços materiais e descrição do modelo.....	64
3.2.2 Adimensionalização.....	69
3.2.3 Parâmetros do modelo	70
3.2.3.1 Difusividade de A em B	71
3.2.3.2 Difusividade efetiva	71
3.2.3.3 Coeficiente de transferência de massa.....	72
3.2.3.4 Dispersão axial	72
3.3 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO	72
3.3.1 Técnica das equações integrais acopladas (CIEA)	73

3.3.1.1 Potencial médio	73
3.3.1.2 Aproximação clássica	74
3.3.2 Técnica da transformada integral generalizada (GITT)	74
3.3.2.1 Determinação do problema auxiliar	75
3.3.2.2 Determinação dos pares transformada-inversa	76
3.3.2.3 Transformação integral do sistema de EDPs	77
3.3.2.4 Integração semianalítica	78
3.3.3 Casos estudados	80
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
3.4.1 Análise dos perfis de concentração	84
3.4.2 Efeito da temperatura	87
3.4.3 Análise das conversões e rendimentos	89
3.5 CONCLUSÕES	92
 CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	 93
4.1 CONCLUSÕES GERAIS	93
4.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 95
ANEXO A - CÁLCULO DAS DIFUSIVIDADES MOLECULARES DOS COMPONENTES DA MISTURA GASOSA (MÉTODO DE WILKE e LEE).....	102
ANEXO B - SOLUÇÃO DO MODELO DE REFORMA DE METANO PELO MÉTODO DAS LINHAS COM VOLUMES FINITOS	104

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

No contexto de metodologias de solução de problemas convectivo-difusivos, técnicas híbridas de solução de equações diferenciais parciais, que exploram o conhecimento analítico disponível e se aproveitam de modernas plataformas de computação simbólica, têm se destacado na comunidade científica em várias aplicações e apresentado complementaridade e vantagens relativas sobre as mais difundidas abordagens puramente numéricas. Neste cenário se destaca a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) na solução híbrida numérico-analítica para problemas convectivo-difusivos (Cotta, 1990; Cotta, 1993; Cotta, 1994; Cotta e Mikhailov, 1997; Cotta, 1998; Cotta e Mikhailov, 2006). O objetivo é a extensão da Técnica da Transformada Integral Clássica, tornando-a suficientemente flexível para analisar problemas não transformáveis a priori, como acontece em problemas com coeficientes com dependência espacial arbitrária e/ou não-lineares, seja na equação ou nas condições de contorno (KNUPP, 2013).

Ao longo das duas últimas décadas, após o trabalho pioneiro de Özisik e Murray (1974), esta metodologia de solução foi amplamente estendida para permitir soluções analíticas aproximadas em uma vasta gama de problemas não-transformáveis, como mostrado nos trabalhos de Cotta e Mikhailov (1990 e 1993).

Com a finalidade de se maximizar o tratamento analítico de problemas, essa técnica torna-se útil devido à possibilidade de se obter informações físicas do problema, além de reduzir o esforço computacional. O primeiro passo para resolver um problema empregando essa metodologia consiste em escolher um problema de autovalor que seja apropriado ao problema original, e em seguida desenvolver o par transformada-inversa do problema. Posteriormente, faz-se a transformação integral do problema diferencial parcial para obter um sistema diferencial ordinário acoplado infinito. Finalmente trunca-se a expansão com uma ordem suficientemente grande para atender a precisão desejada, e assim o sistema diferencial ordinário é solucionado numericamente por algoritmos computacionais estabelecidos (CARDOSO, 2010).

É de interesse de o engenheiro propor formulações simplificadas de sistemas de equações diferenciais parciais através da redução do número de variáveis independentes por

integração das equações diferenciais parciais de uma ou mais variáveis independentes do problema original, porém retendo algumas informações do problema na direção do integrando (COTTA e MIKHAILOV, 1997).

Com o objetivo de encontrar soluções mais fáceis, as integrais de Hermite são aproximações que permitem obter soluções em termos de concentração de parâmetros para as equações diferenciais.

Assim, o presente estudo também formaliza as ideias da chamada técnica das Equações Integrais Acopladas (CIEA) na formulação do problema de difusão-convecção como uma alternativa de simplificação dos modelos propostos para a posterior aplicação da GITT.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo obter a solução de problemas difusivos-convectivos de processos de transferência de massa em colunas cilíndricas, preenchidas por material composto de partículas esféricas.

Posteriormente, para fins de comparação, os problemas propostos para o presente trabalho serão comparados com resultados numéricos e experimentais de trabalhos já apresentados na literatura e também o método das linhas com volumes finitos será aplicado em um dos casos estudados.

1.3 SÍNTESE DO TRABALHO

O presente capítulo apresenta as motivações e objetivos na aplicação da GITT em problemas envolvendo difusão e convecção.

O Capítulo 2 apresenta a modelagem e simulação de uma coluna de extração com fluido supercrítico, utilizando-se dois modelos distintos (equilíbrio linear e não linear) e com a aplicação da GITT como metodologia de solução.

No Capítulo 3 tem-se a modelagem e simulação de um reator catalítico para a reforma de metano com CO_2 , utilizando-se os balanços materiais para todos os componentes envolvidos nas reações estudadas e com a aplicação da GITT como metodologia de solução.

Finalmente, no Capítulo 4 são apresentadas as conclusões gerais, bem como sugestões para trabalhos futuros, que podem ser desenvolvidos buscando-se cada vez mais o melhoramento dos processos estudados.

CAPÍTULO 2

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA: MODELO DE DUAS FASES COM EQUILÍBRIO LINEAR E NÃO LINEAR

Neste capítulo foram utilizados dois modelos matemáticos de duas fases, para estudar o processo de extração, com fluido supercrítico, de um soluto presente numa matriz porosa. Os modelos de duas fases foram obtidos com base no balanço diferencial de massa e uma relação linear (Lei de Henry) e não linear (isoterma de Langmuir) para descrever o estado de equilíbrio. Considerando que a fase sólida é composta por partículas esféricas pequenas, um processo de média na coordenada radial das equações de transporte na partícula foi utilizado para eliminar a dependência radial dessas equações. Tal processo de média é baseado na Técnica das Equações Integrais Acopladas (CIEA) e incorpora, nas EDPs resultantes, informações das condições de contorno. Após este processo, foi empregado a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) no sistema diferencial parcial resultante, obtendo-se, neste caso, um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) no tempo. Os modelos reduzidos foram, então, solucionados numericamente usando-se a rotina DIVPAG da biblioteca IMSL. Os resultados obtidos são comparados com alguns disponíveis na literatura, em função dos parâmetros do modelo, como a difusividade efetiva, coeficiente de transferência de massa e coeficiente de dispersão axial.

2.1 INTRODUÇÃO

2.1.1 Extração com fluido supercrítico

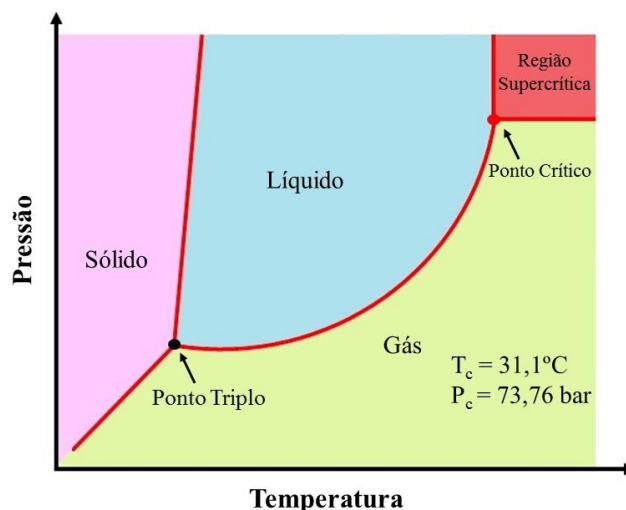
Nas últimas décadas, a extração utilizando fluido supercrítico (SF) alcançou posições importantes em diversos setores das indústrias, exemplos são as farmacêuticas, químicas, petroquímicas, entre outras. Passou a ser tão importante que recebeu o nome de "o solvente do novo milênio". A extração com SF é um processo de separação no qual se aplicam fluidos supercríticos como agentes de separação. Para a extração com SF, o solvente é um componente supercrítico ou uma mistura de componentes supercríticos (BRUNNER, 1998). A combinação das propriedades das fases líquida e vapor, característica do estado supercrítico, ocorrem de uma forma extremamente vantajosa para a utilização dos fluidos supercríticos como solventes. O SF possui densidade próxima à do líquido, o que fortalece as

suas propriedades de solvente. Por outro lado, outras propriedades tais como viscosidade, difusividade e tensão superficial, são similares aos valores do estado gasoso, tornando as propriedades de transporte bastante favoráveis ao processo de extração (grande mobilidade e poder de penetração nas matrizes porosas dos sólidos). Todas estas propriedades singulares fazem do SF um meio bastante interessante também para reações químicas (MCHUGH; KRUKONIS, 1994).

2.1.1.1 O fluido supercrítico

O estado da substância é chamado de fluido supercrítico quando tanto a temperatura como a pressão excede os valores do ponto crítico, como descrito esquematicamente em um diagrama de fases de pressão-temperatura. Acima deste ponto não existe equilíbrio líquido-vapor. A Figura 2.1.a mostra um esboço de um diagrama de fases, onde as regiões de gás, sólido, líquido e fluido supercrítico são apresentadas para o CO₂ puro.

Figura 2.1.a – Diagrama de fases para o dióxido de carbono.



Fonte: Elaboração própria.

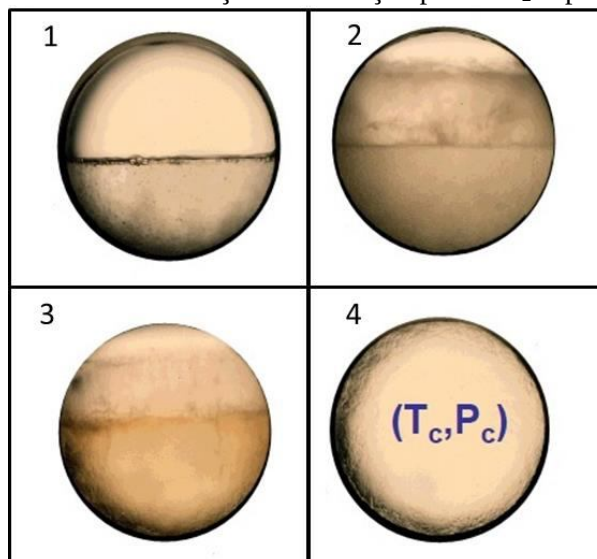
2.1.1.2 Obtenção do fluido supercrítico

Neste caso particular vamos analisar a obtenção do CO₂ supercrítico. À pressão atmosférica e temperatura ambiente, o CO₂ existe como um gás, mas após a compressão superior a 73bar, torna-se um líquido, permitindo a ocorrência de alguns fenômenos de solvatação. Se mantida essa pressão, aumentando temperatura acima de 31°C, CO₂ se transforma em supercrítico. No estado supercrítico e seus arredores, o fluido supercrítico tem

densidade semelhante à do líquido e, portanto, suas características de solvatação são semelhantes às dos líquidos, mas a difusividade do fluido apresenta propriedades de transferência de massa mais semelhantes às dos gases (ELIZONDO *et al.*, 2011).

Na Figura 2.1.b podemos ver as fases separadas de dióxido de carbono. O menisco é facilmente observado (etapa 1). Com um aumento da temperatura o menisco começa a diminuir (etapa 2). O aumento ainda mais da temperatura torna semelhante as densidades do líquidas e do gás. Neste caso o menisco é menos facilmente observado, mas ainda existe (etapa 3). Uma vez que a temperatura e pressão crítica são alcançadas (etapa 4), as duas fases distintas de líquido e gás não são mais distintas. O menisco já não pode ser visto. A fase homogênea formada é então chamada de "fluido supercrítico".

Figura 2.1.b – Visualização da transição para CO₂ supercrítico.



Fonte: Adaptado de ANIKEEV e FAN, 2014.

2.1.2 Vantagens

Um fator que leva a utilização do SF é a possibilidade de fácil recuperação do solvente supercrítico após ser utilizado no processo de extração, por meio de ajuste na pressão e/ou temperatura, podendo ser reciclado continuamente. Além disso, a manipulação de grandes quantidades de solventes orgânicos poluidores representa uma dificuldade adicional para o controle ambiental, seja da qualidade do ar, seja dos efluentes líquidos ou rejeitos sólidos. Como resultado pode-se obter uma eficiente separação entre soluto e solvente supercrítico

com a obtenção de produtos com um alto grau de pureza, já que o processo não deixa resíduos de solvente no produto final (TORRES, 2004).

2.1.3 Desvantagens

A principal desvantagem da extração supercrítica (SE) é o elevado custo de estruturação inicial, uma vez que, trabalhar com elevadas pressões exige a presença de equipamentos auxiliares de segurança. Entretanto, Sovová *et al.* (1994b) afirmam que embora os equipamentos de alta pressão sejam mais caros do que aqueles usados nos processos de separação convencional, o custo de operação é usualmente inferior, consequentemente, os custos totais são comparáveis se os processos são realizados em condições ótimas e o volume do extrator for suficiente adequado. Além disso, no caso de se trabalhar com o CO₂ como solvente não pode ser esquecida a questão ambiental, uma vez que sua liberação na atmosfera acarreta aumento do efeito estufa, o que exige uma preocupação especial com relação ao destino a ser dado ao solvente utilizado na extração.

O uso do CO₂ supercrítico ainda possui como desvantagens:

- O equilíbrio de fases entre o solvente supercrítico e o soluto pode ser muito complexo;
- Como é apolar, dissolve bem apenas os solutos não polares;
- A adição de co-solventes pode alterar a polaridade do CO₂ favorecendo a solubilização de compostos polares, entretanto faz-se necessário um processo subsequente de remoção dos resíduos de solventes dos extratos;
- A adição de co-solventes altera ainda mais o diagrama de equilíbrio de fases, complicando a realização do “scale-up”, o que agrava economicamente o processo (BERNARDO-GIL, RIBEIRO e ESQUÍVEL, 2002).

2.1.4 Dióxido de carbono supercrítico

Na análise dos valores de pressão e temperatura crítica de diferentes solventes (Tabela 2.1) nota-se que existem substâncias que possuem condições muito brandas de operação, como etano, etileno e clorotrifluormetano. Porém, desvantagens como ser reativo, caro, pouco disponível e deixar resíduos após o processo, fizeram do dióxido de carbono a opção melhor empregável (SANTOS, 2012).

O uso da extração com dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂) como solvente tem um interesse crescente para a recuperação de compostos benéficos à saúde, sendo por isso, adequado para a aplicação nas indústrias alimentícia e farmacêutica. Dióxido de carbono é um solvente ideal para a extração de produtos naturais, porque é de baixa toxicidade, não explosivo, prontamente disponível e fácil de remover a partir de produtos extraídos. Por fazer parte de um método de extração livre de solventes orgânicos, o uso de CO₂ é favorável ao meio ambiente e, além disso, por possuir uma temperatura crítica de 31°C oferece a possibilidade de recuperar com o mínimo de danos possíveis os compostos naturais termossensíveis, preservando suas propriedades bioativas (SANTOS, 2012).

Tabela 2.1 – Propriedades críticas de solventes que podem ser usados na extração supercrítica.

Solvente	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (bar)
Dióxido de carbono	31,10	73,76
Etano	32,30	48,84
Etanol	240,75	61,40
Etileno	9,30	50,36
Propano	96,70	42,45
Propileno	91,90	46,20
Ciclohexano	280,330	40,73
Benzeno	289,00	48,94
Tolueno	318,60	41,14
Clorotrifluormetano	28,90	39,21
Triclorofluormetano	198,10	44,70
Amônia	132,50	112,77
Água	374,20	220,48

Fonte: DIEHL (2008).

2.1.5 Solubilidade

Segundo Recasens *et al.* (1999), o processo de extração supercrítica é dependente da temperatura, pressão, tamanho de partícula, velocidade superficial do fluido, densidade e natureza do solvente. A solubilidade tem grande importância no processo da extração, pois é ela que determina a quantidade máxima de soluto que pode ser solubilizada nas condições operacionais (AMORIM, 2002), ou seja, quanto maior for a solubilidade do soluto maior será a quantidade de produto extraído. Por ser uma propriedade termodinâmica a solubilidade depende da pressão, temperatura, natureza e composição do solvente.

2.1.6 Co-solventes

Quando numa extração com CO₂ supercrítico se pretende favorecer a recuperação de substâncias polares, faz-se necessária a adição de pequenas quantidades de solventes polares, denominadas de modificadores ou co-solventes. Estas substâncias, que são líquidas nas condições do ambiente, têm sido usadas extensivamente para alterar as propriedades de solvatação do CO₂ supercrítico (TAYLOR, 1996).

Segundo Temelli (2009), o uso de co-solventes, especialmente etanol, tem sido extensivamente estudados em termos de seu impacto no comportamento da solubilidade de lipídios. De acordo com o autor, o aumento da solubilidade dos lipídios é resultado de um aumento na densidade da mistura SC-CO₂ + co-solvente e/ou interações intermoleculares entre o co-solvente e um soluto em particular.

Quando se adota o uso de co-solventes, os benefícios no aumento de solubilidade têm de ser balanceados contra o impacto negativo resultante na complexidade do processo. A adição de co-solvente será vantajosa no processo de separação se a seletividade puder ser melhorada devido a interações específicas entre o co-solvente e componentes específicos de uma mistura, desde que a solubilidade de todos os componentes da mistura é aumentada devido a efeitos de densidade (TEMELLI, 2009).

2.1.7 Comportamento do transporte de massa nos sólidos

Os projetos e simulação de processos de SE de produtos naturais requerem conhecimento quantitativo e qualitativo da cinética de transferência de massa. Quando a matéria prima está na forma sólida o processo de extração com SF é realizado por meio de um leito fixo de sólidos com um fluxo contínuo de solvente supercrítico, considerando que sólidos são difíceis de operar continuamente em vasos pressurizados (MUKHOPADHYAY, 2000).

O mecanismo de transferência de massa pode alterar dependendo do tempo de extração, da natureza do substrato botânico, e do fluxo de solvente supercrítico.

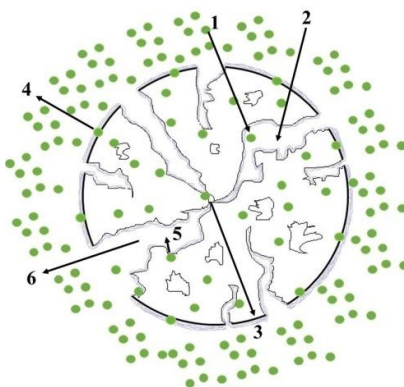
O esquema mostrado na Figura 2.2, em uma sequência de passos paralelos mostra o processo de extração em modo constante no início da extração.

Inicialmente ocorre a aproximação do CO₂ do seio do fluido até a superfície do poro (etapa 1), seguido pela difusão do CO₂ no interior dos poros e adsorção na superfície do sólido, após ocorre o transporte de óleo para a camada externa e formação de um fino filme

líquido ao redor das partículas sólidas. Na etapa 4 ocorre dissolução de óleo em CO_2 supercrítico, e posteriormente o transporte convectivo do soluto para o fluido.

Posteriormente, no modo de extração instável, o processo SE implica em uma desorção de soluto do sólido ou da superfície do poro (etapa 5), seguido por dissolução do soluto em CO_2 SC, após ocorre difusão do soluto nos poros e finalmente transporte transiente convectivo do soluto para a fase bulk.

Figura 2.2 – Descrição esquemática do mecanismo de transporte da SE em sólidos.



Fonte: Elaboração própria.

2.1.8 Simulação do processo de extração supercrítica

Diante da tendência da criação de processos mais competitivos, surge a necessidade da modelagem matemática e a sua implementação em programas computacionais para poder simular o comportamento com propriedades diferentes. Desta forma, o método da extração supercrítica torna-se mais viável economicamente. Segundo Honarvar *et al.* (2013) existem três principais tipos de modelos matemáticos: i) equação cinética empírica para descrever os dados experimentais (Naik *et al.*, 1989; Nguyen *et al.*, 1991; Subra *et al.*, 1998), ii) a analogia à transferência de calor e massa (Bartle *et al.*, 1990; Reverchon *et al.*, 1993; Barroso *et al.*, 2011) e o iii) baseado na integração do balanço diferencial de massa (Sovová *et al.*, 1994b).

Neste trabalho o modelo utilizado foi baseado na integração do balanço diferencial de massa. Este modelo leva em conta a transferência de massa, interação soluto-fluido (solubilidade) e interação soluto-sólido (adsorção). Em equilíbrio, a distribuição de soluto entre a fase sólida e a fase supercrítica em um primeiro momento foi determinada por uma relação linear dada pela Lei de Henry (Modelo I) e em seguida por uma isoterma de adsorção (Modelo II). Essa isoterma foi modelada usando a equação de Langmuir (equilíbrio não

linear). O diferencial desse modelo foi a sua metodologia de solução, onde a utilização da técnica das equações integrais acopladas (Hermite, 1878) juntamente com a GITT (Cotta, 1993) gerou um modelo que foi solucionado pela rotina DIVPAG, da biblioteca IMSL, uma rotina bastante testada na solução de sistemas de equações diferenciais ordinárias.

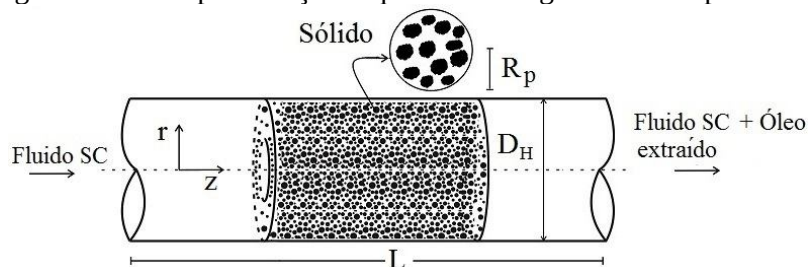
Pereira *et al.* (2013) e Macêdo *et al.* (2013) resolveram, respectivamente, os Modelos I e II aplicando em ambos a CIEA acoplada com o método das linhas - MOL (Wouwer, *et al.*, 2001). Estes trabalhos servirão de base para a verificação das soluções obtidas pela GITT.

Como no presente trabalho buscou-se principalmente a modelagem matemática e a simulação computacional, não foram realizados os experimentos. Os dados experimentais utilizados foram encontrados na literatura. Porém, a veracidade do modelo se comprova pela sua capacidade em representar satisfatoriamente os pontos experimentais obtidos por diferentes autores, comprovando a eficácia do modelo em simular a extração supercrítica de diferentes matrizes naturais, onde no presente trabalho foram utilizados para a simulação, a extração de β -caroteno de cenouras (Subra *et al.*, 1998), óleo de canola e óleo de sementes de gergelim (Honarvar *et al.*, 2013) e óleo de prurioca (Silva *et al.*, 2014).

2.2 MODELAGEM MATEMÁTICA

O problema físico envolve a extração de solutos presentes em sólidos, com a utilização de gases pressurizados. Consiste na solubilização e posteriormente a separação da mistura soluto/solvente. Durante o processo de extração o solvente supercrítico escoar através de um leito fixo cilíndrico como mostra a Figura 2.3.a, constituído de partículas sólidas, dissolvendo os componentes solúveis. O esgotamento do sólido ocorre na direção do escoamento, enquanto a massa de extrato na fase solvente aumenta na mesma direção. O solvente, alimentado no extrator, atravessa o leito fixo e carrega consigo o soluto, que na saída do extrator, é precipitado através da simples expansão do solvente (BRUNNER, 1994).

Figura 2.3.a – Representação esquemática da geometria do problema.



Fonte: Elaboração própria.

Desta forma foram adotadas as seguintes hipóteses:

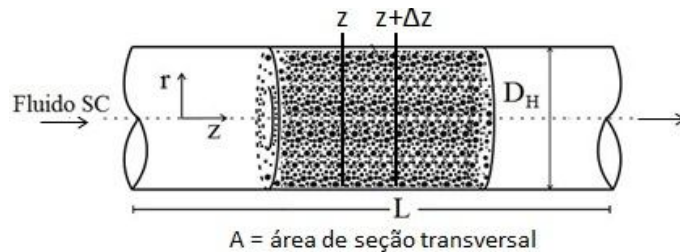
- A matriz é um sólido poroso, onde o óleo é uniformemente distribuído;
- As partículas sólidas são consideradas uniformes e esféricas;
- O processo de transferência de massa no leito é unidimensional transiente $C_f(t, z)$;
- O processo de transferência de massa na partícula é unidimensional transiente $C_p(t, r)$;
- O sistema é isotérmico e isobárico;
- A velocidade de escoamento do fluido não varia em nenhuma dimensão espacial;
- As propriedades físicas do fluido são constantes;
- O comprimento do volume de controle é suficientemente grande, de modo que a condição $(\partial C_f / \partial z)_{z=L} = 0$, seja satisfeita.

2.2.1 Balanços materiais e descrição do modelo

Realizando-se o balanço molar na direção z (mostrada na Figura 2.3.b), definem-se as taxas molares na entrada do elemento de volume e na saída e o termo de geração:

- Chegando em z : $\left[\varepsilon A N_f^{dif} + A u C_f \right]_z$
- Saindo em $z + \Delta z$: $\left[\varepsilon A N_f^{dif} + A u C_f \right]_{z + \Delta z}$
- Termo de geração: $(1 - \varepsilon) A a_f k_f (C_{p, R_p} - C_f) \Delta z$

Figura 2.3.b – Leito de extração mostrando o elemento diferencial de comprimento.



Fonte: Elaboração própria.

Sabendo-se que $N_f^{dif} = -D_{ax} \frac{dC_f}{dz}$, o balanço molar para um reator de leito de

extração em regime transiente com dispersão axial pode ser escrito como:

$$\varepsilon A \Delta z \frac{\partial C_f}{\partial t} = \left[-\varepsilon A D_{ax} \frac{dC_f}{dz} + Au C_f \right]_{-z} - \left[-\varepsilon A D_{ax} \frac{dC_f}{dz} + Au C_f \right]_{-z+\Delta z} - (1-\varepsilon) A a_f k_f (C_{P,R_p} - C_f) \Delta z \quad (2.1.a)$$

Agrupando os termos, dividindo a equação (2.1.a) por $(\varepsilon A \Delta z)$ e tomando o limite para $\Delta z \rightarrow 0$, obtém-se:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} + \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C_f}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} a_f k_f (C_{P,R_p} - C_f) \quad (2.1.b)$$

Definindo-se a velocidade intersticial como $u_0 = \frac{u}{\varepsilon}$, substituindo na equação (2.1.b) e inserindo as condições inicial e de contornos temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_f}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C_f}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} a_f k_f (C_{P,R_p} - C_f), \\ C_f = C_0 \text{ em } t = 0 \\ D_{ax} \frac{\partial C_f}{\partial z} = u_0 (C_f - C_e) \text{ em } z = 0 \\ \frac{\partial C_f}{\partial z} = 0 \text{ em } z = L \end{array} \right. \quad (2.2.a-d)$$

O gradiente de concentração na partícula foi determinado através da resolução da equação para o balanço material na partícula em coordenadas esféricas, mostrado a seguir:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_d \frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \\ C_p = C_{p0}; \quad C_s = C_{s0} \text{ em } t = 0 \\ \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \text{ em } r = 0 \\ -D_{ef} \frac{\partial C_p}{\partial r} = k_f (C_{P,R_p} - C_f) \text{ em } r = R_p \end{array} \right. \quad (2.3.a-d)$$

sendo para o modelo I:

$$E_d = \varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p)H \quad (2.4.a)$$

Com H representando a lei de Henry, utilizada para relacionar C_s e C_p da seguinte forma:

$$H = \frac{\partial C_s}{\partial C_p} \quad (2.4.b)$$

Para o modelo II:

$$E_d = \varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \frac{kC_m}{(1 + kC_p)^2} \quad (2.4.c)$$

Utilizando-se a isoterma de Langmuir, obtém-se uma relação entre C_s e C_p da seguinte forma:

$$C_s = \frac{kC_m C_p}{(1 + kC_p)}; \quad \frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{kC_m}{(1 + kC_p)^2} \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (2.4.d,e)$$

Baseado nas suposições acima e no modelo da integração do balanço diferencial de massa (Sovová *et al.*, 1994b), o seguinte modelo, com suas respectivas condições iniciais e de contornos, foi proposto para descrever o processo de extração supercrítica:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_f}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C_f}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} a_f k_f (C_{p, R_p} - C_f); \quad 0 < z < L; \quad t > 0 \\ E_d \frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right); \quad 0 < r < R_p; \quad t > 0 \\ C_p = C_{p0}; \quad C_f = C_0; \quad C_s = C_{s0} \quad \text{em } t = 0 \\ \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad \text{em } r = 0 \\ -D_{ef} \frac{\partial C_p}{\partial r} = k_f (C_{p, R_p} - C_f) \quad \text{em } r = R_p \\ D_{ax} \frac{\partial C_f}{\partial z} = u_0 (C_f - C_e) \quad \text{em } z = 0 \\ \frac{\partial C_f}{\partial z} = 0 \quad \text{em } z = L \end{array} \right. \quad (2.5-11)$$

2.2.2 Adimensionalização

A adimensionalização das equações que governam a transferência de massa, assim como das condições iniciais e de contornos são feitas a partir dos seguintes grupos adimensionais:

$$Y = \frac{C_f}{C_{p0}}; X = \frac{C_p}{C_{p0}}; Y_e = \frac{C_e}{C_{p0}}; Y_0 = \frac{C_0}{C_{p0}}; b = kC_{p0}; X_m = \frac{C_m}{C_{p0}}; \tau = \frac{u_0 t}{L}; \quad (2.12.a-g)$$

$$Pe = \frac{u_0 L}{D_{ax}}; \gamma = \frac{R_p}{L}; R = \frac{r}{R_p}; W = \frac{a_f k_f L}{u_0}; \eta = \frac{z}{L}; Bi_m = \frac{k_f R_p}{D_{ef}}; \lambda = \frac{D_{ax}}{D_{ef}} \quad (2.13.a-g)$$

Portanto, as equações (2.1-7) adimensionalizadas apresentam-se da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Y}{\partial \tau} + \frac{\partial Y}{\partial \eta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 Y}{\partial \eta^2} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} W(X_{R=1} - Y); \quad 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0 \\ \phi \frac{\partial X}{\partial \tau} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial X}{\partial R} \right); \quad 0 < R < 1; \quad \tau > 0 \\ X = 1 \text{ e } Y = Y_0 \text{ em } \tau = 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial \eta} = Pe(Y - Y_e) \text{ em } \eta = 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial \eta} = 0 \text{ em } \eta = 1 \\ \frac{\partial X}{\partial R} = 0 \text{ em } R = 0 \\ -\frac{\partial X}{\partial R} = Bi_m(X_1 - Y) \text{ em } R = 1 \end{array} \right. \quad (2.14-20)$$

sendo para o modelo I:

$$\phi = E_d \gamma^2 \lambda Pe \quad (2.21)$$

Para o modelo II:

$$\phi = E_d \gamma^2 \lambda Pe; \quad \phi = \phi_0 + \frac{\phi_1}{(1+bX)^2} \quad (2.22.a,b)$$

em que:

$$\phi_0 = \gamma^2 \lambda Pe \varepsilon_p; \quad \phi_1 = \gamma^2 \lambda Pe (1 - \varepsilon_p) b X_m \quad (2.23.a,b)$$

2.2.3 Parâmetros do modelo

Os parâmetros envolvidos no modelo de transferência de massa são o coeficiente de transferência de massa para o fluido (k_f) o coeficiente de dispersão axial (D_{ax}), o coeficiente de difusividade efetiva (D_{ef}) e o coeficiente de Henry (H). Os três primeiros foram inicialmente estimados a partir das correlações apresentadas abaixo e juntamente com a constante de Henry foram melhor ajustados para cada curva, por conta de não haver dados experimentais exatos como concentração do soluto na superfície da partícula e massa da amostra.

2.2.3.1 Difusividade de A em B

Utilizou-se a correlação de He e Yu (1998) para estimar a difusividade do soluto A no solvente B (D_{ab}):

$$D_{ab} = \alpha 10^{-5} \left(\frac{T}{M_a} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{0,3887}{V_{rb} - 0,23} \right) \quad (2.24.a,b)$$

$$\alpha = 14,882 + 0,005908 \frac{T_{cb} V_{cb}}{M_b} + 2,0821 \times 10^{-6} \left(\frac{T_{cb} V_{cb}}{M_b} \right)^2$$

em que:

$$V_{rb} = V_b / V_{cb};$$

$$V_{cb} = \text{Volume molar crítico do solvente em cm}^3/\text{mol};$$

$$T_{cb} = \text{Temperatura crítica do solvente em K};$$

$$M_a \text{ e } M_b = \text{Peso molecular do soluto e do solvente, respectivamente, em g/mol.}$$

2.2.3.2 Difusividade efetiva

Para a difusividade efetiva utilizou-se a relação de Poling *et al.* (2001) dada por:

$$D_{ef} = \varepsilon_p^2 D_{ab} \quad (2.25)$$

2.2.3.3 Coeficiente de transferência de massa

O coeficiente de transferência de massa foi estimado pela relação empírica proposta por Ghoreishi (2001).

$$Sh = 2 + 1,1 Sc^{1/3} Re^{0,6} \quad (2.26)$$

Em que os números de Reynolds (Re), Schmidt (Sc) e Sherwood (Sh) são definidos por:

$$Re = \frac{D_H u_0}{\nu} \quad (2.27)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{ef}} \quad (2.28)$$

$$Sh = \frac{D_H k_f}{D_{ef}} \quad (2.29)$$

2.2.3.4 Dispersão axial

O coeficiente de dispersão axial na fase supercrítica foi estimado pela correlação de Tan e Liou (1989):

$$Pe = 1,634 Re^{0,268} Sc^{-0,919} \quad (2.30)$$

$$D_{ax} = \frac{u_0 2R}{Pe} \quad (2.31)$$

2.2.4 Cálculo da taxa de extração

A taxa de extração foi definida de acordo com Honarvar *et al.* (2013) pela seguinte equação:

$$\text{Taxa(\%)} = \frac{\text{Massa de óleo extraída}}{\text{Massa de óleo na alimentação}} \times 100 \quad (2.32)$$

2.2.5 Cálculo da massa extraída acumulada

A massa extraída acumulada foi calculada pela equação abaixo:

$$E = \int_0^t \frac{F \times L}{u_0} C_f \Big|_{z=L} dt \quad (2.33)$$

Sendo E = massa acumulada e F = vazão mássica do solvente.

2.3 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

Para a solução do problema proposto inicialmente se realizou um processo de média na concentração da partícula (média na direção radial) e junto com a CIEA originou uma formulação simplificada, assim a equação diferencial parcial para a concentração na partícula foi reduzida a duas equações diferenciais ordinárias em função do tempo. A técnica das equações integrais acopladas (CIEA) foi utilizada na equação que descreve a fase sólida (equação (2.15)) e a GITT foi aplicada no sistema diferencial parcial resultante.

2.3.1 Técnica das equações integrais acopladas (CIEA)

A CIEA busca a redução do número de variáveis independentes através de um processo de média, seguido da integração de toda a equação diferencial parcial, carregando informações das condições de contorno. Com o objetivo de se obter formulações melhoradas em termos de parâmetros concentrados para a equação diferencial da fase sólida, considerou-se a fórmula do trapézio corrigida de Hermite (1878):

$$H_{1,1} = \int_0^h f(x)dx \cong \frac{h}{2}(f(0) + f(h)) + \frac{h^2}{12}(f'(0) - f'(h)) \quad (2.34)$$

Assim pode-se desenvolver uma formulação simplificada para a equação diferencial parcial, através da eliminação da dependência espacial do raio da partícula, ou seja, as partículas são consideradas pequenas de tal forma que permita a aproximação $X(\tau, R) \cong \tilde{X}(\tau)$.

2.3.1.1 Potencial médio

Ao considerar partículas pequenas um potencial médio foi definido para X:

$$\tilde{X}(\tau) = \frac{\int_V X(\tau, R)dV}{\int_V dV} \Rightarrow \tilde{X}(\tau) = 3 \int_0^1 R^2 X(\tau, R)dR \quad (2.35)$$

Considerando o potencial médio definido, multiplicando a equação (2.15) por R^2 , integrando a mesma no domínio de validade ($0 \leq R \leq 1$) e fazendo uso da equação do potencial médio e das condições de contorno, determinam-se as seguintes EDPs:

$$\begin{cases} \frac{\phi}{3} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \tau} = Bi_m(Y - X_1); \quad \tau > 0; \quad (\text{Modelo I}) \\ \frac{\phi_0}{3} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \tau} + \frac{\phi_1}{3} \frac{1}{(1 + b\tilde{X})^2} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \tau} = Bi_m(Y - X_1); \quad \tau > 0; \quad (\text{Modelo II}) \\ \tilde{X} = X_1 = 1 \quad \text{em } \tau = 0 \end{cases} \quad (2.36.a-c)$$

Buscando evitar a utilização do polinômio de quarto grau na solução das EDOs, partiu-se para outra estratégia que consistiu em encontrar relações diretas e lineares entre o potencial médio e o da superfície. O primeiro passo é encontrar uma solução para a integral de $\partial X / \partial R$ da seguinte forma:

$$\int_0^1 \frac{\partial X}{\partial R} dR = X_1 - X_0 \quad (2.37)$$

Aplicando, na mesma integral, a aproximação $H_{1,1}$ (equação (2.34)):

$$X_1 - X_0 \cong -\frac{1}{2}Bi_m(X_1 - Y) + \frac{1}{12}\left(\frac{\partial^2 X}{\partial R^2}\Big|_0 - \frac{\partial^2 X}{\partial R^2}\Big|_1\right) \quad (2.38)$$

Utilizando-se o método de integração por parte na integral $\int_0^1 R^3 \frac{\partial X}{\partial R} dR$ para obter a solução analítica e também, a aproximação $H_{1,1}$, substituindo a condição de contorno e igualando-se os resultados teremos:

$$\frac{\partial^2 X}{\partial R^2}\Big|_1 = -3Bi_m(X_1 - Y) - 12(X_1 - \tilde{X}) \quad (2.39)$$

Substituindo a equação (2.39) na equação (2.38) resulta:

$$\frac{\partial^2 X}{\partial R^2}\Big|_0 = 12(\tilde{X} - X_0) + 3Bi_m(X_1 - Y) \quad (2.40)$$

Da equação (2.15):

$$\phi \frac{\partial X}{\partial \tau} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial X}{\partial R} \right) \rightarrow \phi \frac{\partial X}{\partial \tau} = \frac{2}{R} \frac{\partial X}{\partial R} + \frac{\partial^2 X}{\partial R^2} \quad (2.41)$$

Em $R=1$:

$$\phi \Big|_{R=1} \frac{\partial X_1}{\partial \tau} = -2Bi_m(X_1 - Y) - 3Bi_m(X_1 - Y) - 12(X_1 - \tilde{X}) \quad (2.42)$$

O mesmo procedimento foi feito para $R=0$, porém verificou-se que a mesma não se torna necessária, pois não está acoplada ao sistema de EDOs.

Dessa forma o modelo se reduz a:

$$\begin{cases}
\frac{\partial Y}{\partial \tau} + \frac{\partial Y}{\partial \eta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 Y}{\partial \eta^2} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} W(X_1 - Y); & 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0 \\
\frac{\tilde{\phi}}{3} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \tau} = Bi_m (Y - X_1); & \tau > 0 \\
\phi|_{R=1} \frac{\partial X_1}{\partial \tau} = -5Bi_m (X_1 - Y) - 12(X_1 - \tilde{X}); & \tau > 0 \\
\tilde{X} = X_1 = 1; Y = Y_0 & \text{em } \tau = 0 \\
\frac{\partial Y}{\partial \eta} = Pe(Y - Y_e) & \text{em } \eta = 0 \\
\frac{\partial Y}{\partial \eta} = 0 & \text{em } \eta = 1
\end{cases} \quad (2.43-48)$$

sendo para o modelo I:

$$\tilde{\phi} = \phi|_{R=1} = \phi \quad (2.49.a,b)$$

Para o modelo II:

$$\tilde{\phi} = \phi_0 + \frac{\phi_1}{(1 + b\tilde{X})^2} \quad (2.50)$$

$$\phi|_{R=1} = \phi_0 + \frac{\phi_1}{(1 + bX_1)^2} \quad (2.51)$$

2.3.2 Técnica da transformada integral generalizada (GITT)

Para obter a solução geral do modelo simplificado pela CIEA para $Y(\eta, \tau)$ é proposto uma solução para este potencial na seguinte forma, com a finalidade de tornar o problema original não homogêneo em um problema homogêneo e assim melhorar a convergência do comportamento das autofunções (Cotta, 1993; Cotta e Mikhailov, 1997):

$$\theta(\eta, \tau) = Y(\eta, \tau) - Y_e \quad (2.52)$$

Isolando $Y(\eta, \tau)$ e substituindo no modelo reduzido tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} W(X_1 - \theta - Y_e); \quad 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0 \\ \frac{\tilde{\phi}}{3} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \tau} = Bi_m (\theta + Y_e - X_1); \quad \tau > 0 \\ \phi|_{R=1} \frac{\partial X_1}{\partial \tau} = -5Bi_m (X_1 - \theta - Y_e) - 12(X_1 - \tilde{X}); \quad \tau > 0 \\ \tilde{X} = X_1 = 1; \quad \theta = 0 \quad \text{em} \quad \tau = 0 \\ -\frac{\partial \theta}{\partial \eta} + \theta Pe = 0 \quad \text{em} \quad \eta = 0 \\ \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0 \quad \text{em} \quad \eta = 1 \end{array} \right. \quad (2.53-58)$$

2.3.2.1 Determinação do problema auxiliar

Devido às características homogêneas das condições de contorno, o problema auxiliar para os potenciais θ , $\tilde{X}$ e X_1 , admitindo que os mesmos estejam em equilíbrio, está descrito pelas equações (2.59-61).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 \psi_i}{d\eta^2} + \mu_i^2 \psi_i = 0; \quad 0 < \eta < 1 \\ -\frac{d\psi_i}{d\eta} + Pe \psi_i = 0 \quad \text{em} \quad \eta = 0 \\ \frac{d\psi_i}{d\eta} = 0 \quad \text{em} \quad \eta = 1 \end{array} \right. \quad (2.59-61)$$

O qual é resolvido analiticamente para fornecer as autofunções, autovalores e norma, respectivamente:

$$\begin{aligned} \psi_i(\eta) &= \cos[\mu_i(1-\eta)] \\ \mu_i \sin(\mu_i) &= Pe \cos(\mu_i), \quad i=1,2,3,\dots \\ N_i &= \frac{1}{2} \frac{\mu_i^2 + Pe^2 + Pe}{\mu_i^2 + Pe^2} \end{aligned} \quad (2.62.a-c)$$

Em que ψ_i , μ_i e N_i , são respetivamente as autofunções, autovalores e a integral de normalização do problema (2.59-61), o qual satisfaz a seguinte propriedade de ortogonalidade:

$$\int_0^1 \tilde{\psi}_i \tilde{\psi}_j d\eta = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j \\ N_i, & \text{se } i = j \end{cases} \quad (2.63)$$

Sendo $\tilde{\psi}_i$ a autofunção normalizada dada por:

$$\tilde{\psi}_i = \frac{\psi_i}{\sqrt{N_i}} \quad (2.64)$$

2.3.2.2 Determinação dos pares transformada-inversa

O problema (2.59-61) permite a definição do seguinte par transformada-inversa para os potenciais θ , $\tilde{X}$ e X_1 :

$$\begin{cases} \bar{\theta}_i(\tau) = \int_0^1 \tilde{\psi}_i(\eta) \theta(\eta, \tau) d\eta, & \text{transformada} \\ \theta(\eta, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\psi}_i(\eta) \bar{\theta}_i(\tau), & \text{inversa} \end{cases} \quad (2.65.a,b)$$

$$\begin{cases} \bar{\tilde{X}}_i(\tau) = \int_0^1 \tilde{\psi}_i(\eta) \tilde{X}(\eta, \tau) d\eta, & \text{transformada} \\ \tilde{X}(\eta, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\psi}_i(\eta) \bar{\tilde{X}}_i(\tau), & \text{inversa} \end{cases} \quad (2.66.a,b)$$

$$\begin{cases} \bar{X}_{1i}(\tau) = \int_0^1 \tilde{\psi}_i(\eta) X_1(\eta, \tau) d\eta, & \text{transformada} \\ X_1(\eta, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\psi}_i(\eta) \bar{X}_{1i}(\tau), & \text{inversa} \end{cases} \quad (2.67.a,b)$$

2.3.2.3 Transformação integral do sistema de EDPs

O processo de transformação integral do sistema de equações diferenciais parciais que representa o problema se inicia com a aplicação do respectivo operador integral nas equações diferenciais, com o auxílio das condições de contorno originais e com o uso das propriedades de ortogonalidade e das fórmulas de inversão, resultando no sistema de equações diferenciais ordinárias para os potenciais $\bar{\theta}_i(\tau)$, $\bar{\tilde{X}}_i(\tau)$ e $\bar{X}_{1i}(\tau)$.

Multiplicando as EDPs (originais) por $\tilde{\psi}_i(\eta)$ e integrando no domínio $\eta = 0$ até $\eta = 1$:

$$\begin{cases} \int_0^1 \tilde{\psi}_i(\eta) \left\{ \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} W [X_1 - \theta - Y_e] \right\} d\eta \\ \int_0^1 \tilde{\psi}_i(\eta) \left\{ \frac{\tilde{\phi}}{3} \frac{\partial \tilde{X}}{\partial \tau} = Bi_m (\theta + Y_e - X_1) \right\} d\eta \\ \int_0^1 \tilde{\psi}_i(\eta) \left\{ \phi \Big|_{R=1} \frac{\partial X_1}{\partial \tau} = -5Bi_m (X_1 - \theta - Y_e) - 12(X_1 - \tilde{X}) \right\} d\eta \end{cases} \quad (2.68.a-c)$$

Resultando no seguinte sistema diferencial ordinário acoplado e infinito:

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\theta}_i}{d\tau} + \sum_{j=1}^{\infty} A1_{ij} \bar{\theta}_j = -\frac{\mu_i^2}{Pe} \bar{\theta}_j + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} W (\bar{X}_{1i} - \bar{\theta}_j - Y_e H_i); \quad \tau > 0 \\ \sum_{j=1}^{\infty} \frac{A2_{ij}}{3} \frac{d\bar{\tilde{X}}_j}{d\tau} = Bi_m (\bar{\theta}_i - \bar{X}_{1i} - Y_e H_i); \quad \tau > 0 \\ \sum_{j=1}^{\infty} A3_{ij} \frac{d\bar{X}_{1j}}{d\tau} = -5Bi_m Bi_m (\bar{X}_{1i} - \bar{\theta}_i - Y_e H_i) - 12(\bar{X}_{1i} - \bar{\tilde{X}}_i); \quad \tau > 0 \\ \bar{\theta}_i = 0; \quad \bar{\tilde{X}}_i = \bar{X}_{1i} = \int_0^1 \tilde{\psi}_i(\eta) d\eta = H_i \quad \text{em } \tau = 0 \end{cases} \quad (2.69.a-d)$$

em que os termos não-transformáveis resultam em somatórios infinitos e acoplados, cujos coeficientes do sistema são definidos por:

$$\begin{cases} A1_{ij} = \int_0^1 \tilde{\psi}_i(\eta) \tilde{\psi}'_j(\eta) d\eta; & A2_{ij} = \int_0^1 \tilde{\psi}_i(\eta) \tilde{\phi} \tilde{\psi}_j(\eta) d\eta \\ A3_{ij} = \int_0^1 \tilde{\psi}_i(\eta) \phi|_{R=1} \tilde{\psi}_j(\eta) d\eta \end{cases} \quad (2.70.a-c)$$

Atentando para que $\tilde{\phi}$ e $\phi|_{R=1}$ possuem equações já definidas anteriormente para os Modelos I e II.

O coeficiente integral H_i juntamente com os coeficientes formados pelas equações (2.70.a-c) foram resolvidos analiticamente com o auxílio do software *Mathematica* (Wolfram, 2005) e a solução resultante foi incorporada ao algoritmo utilizado.

O sistema de EDOs formado pelas equações (2.69.a-d) foi resolvido numericamente pela rotina DIVPAG da biblioteca IMSL do FORTRAN 90/95. Na rotina DIVPAG (rotina apropriada para a solução de problemas de valor inicial) utilizou-se o método de Gear, para sistemas rígidos, com um erro prescrito pelo usuário de 10^{-7} .

2.3.3 Casos estudados

A Tabela 2.2 apresenta uma série de casos que foram estudados a fim de se validar os modelos apresentados com os dados disponíveis na literatura. A tabela abaixo mostra os valores dos grupos adimensionais utilizados nas simulações do efeito do tamanho das partículas na extração de β -caroteno de cenouras.

Tabela 2.2 – Parâmetros adimensionais utilizados na simulação do efeito do tamanho das partículas na extração de β -caroteno de cenouras.

	dp < 0,25 mm		0,25 < dp < 0,4 mm		0,4 < dp < 1 mm	
Parâmetros	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
Bi_m	$0,1566 \times 10^{-2}$	$0,1410 \times 10^{-2}$	$0,1658 \times 10^{-3}$	$0,1566 \times 10^{-2}$	$0,3462 \times 10^{-6}$	$0,1253 \times 10^{-2}$
Pe	$0,5183 \times 10^2$	$0,5183 \times 10^2$	$0,5333 \times 10^2$	$0,4710 \times 10^2$	$0,5183 \times 10^2$	$0,4401 \times 10^2$
γ	$0,2500 \times 10^{-2}$	$0,2250 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,2500 \times 10^{-2}$	$0,1500 \times 10^{-2}$	$0,2000 \times 10^{-2}$
λ	$0,1912 \times 10^3$	$0,1912 \times 10^3$	$0,1912 \times 10^3$	$0,1912 \times 10^3$	0,1597	$0,1912 \times 10^3$
W	$0,7585 \times 10^{-1}$	$0,8428 \times 10^{-1}$	$0,4878 \times 10^{-1}$	$0,8347 \times 10^{-1}$	$0,5574 \times 10^{-1}$	0,1117
H	$0,3400 \times 10^1$	---	0,5000	---	0,7000	---
X_m	---	$0,1905 \times 10^5$	---	$0,1905 \times 10^4$	---	$0,3810 \times 10^5$
b	---	$0,1575 \times 10^{-3}$	---	$0,1575 \times 10^{-3}$	---	$0,1575 \times 10^{-3}$

Fonte: Adaptado de PEREIRA *et al.* (2013) e MACÊDO *et al.* (2013).

A Tabela 2.3 apresenta os parâmetros que foram utilizados na avaliação do efeito do fluxo na extração de β -caroteno de cenouras.

Tabela 2.3 – Parâmetros adimensionais utilizados na simulação do efeito do fluxo na extração de β -caroteno de cenouras.

Parâmetros	F = 0,73 g/min		F = 2,28 g/min	
	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
Bi_m	$0,2284 \times 10^{-3}$	$0,3486 \times 10^{-3}$	$0,8656 \times 10^{-3}$	$0,1346 \times 10^{-2}$
Pe	$0,4958 \times 10^2$	$0,4287 \times 10^2$	$0,1549 \times 10^3$	$0,1339 \times 10^3$
γ	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$
λ	$0,2495 \times 10^3$	$0,2495 \times 10^3$	$0,2495 \times 10^3$	$0,2495 \times 10^3$
W	$0,5539 \times 10^{-1}$	$0,9777 \times 10^{-1}$	$0,6720 \times 10^{-1}$	0,1209
H	$0,2000 \times 10^{-1}$	---	$0,1000 \times 10^{-1}$	---
X_m	---	$0,3810 \times 10^5$	---	$0,3809 \times 10^5$
b	---	$0,1050 \times 10^{-3}$	---	$0,1050 \times 10^{-3}$

Fonte: Adaptado de PEREIRA *et al.* (2013) e MACÊDO *et al.* (2013).

As Tabelas 2.4 e 2.5 apresentam os parâmetros utilizados na simulação do efeito do fluxo na extração de óleo de canola e de óleo de sementes de gergelim, respectivamente.

Tabela 2.4 – Parâmetros adimensionais utilizados na simulação do efeito do fluxo na extração de óleo de canola.

Parâmetros	F = 2 g/min		F = 3 g/min		F = 4 g/min	
	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
Bi_m	$0,4167 \times 10^{-2}$	$0,4667 \times 10^{-2}$	$0,5833 \times 10^{-2}$	$0,5750 \times 10^{-2}$	$0,7083 \times 10^{-2}$	$0,6500 \times 10^{-2}$
Pe	$0,2122 \times 10^4$	$0,2122 \times 10^4$	$0,3182 \times 10^4$	$0,3182 \times 10^4$	$0,4243 \times 10^4$	$0,4243 \times 10^4$
γ	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$
λ	$0,5083 \times 10^3$	$0,5083 \times 10^3$	$0,5083 \times 10^3$	$0,5083 \times 10^3$	$0,5083 \times 10^3$	$0,5083 \times 10^3$
W	$0,1159 \times 10^{-1}$	$0,1298 \times 10^{-1}$	$0,1082 \times 10^{-1}$	$0,1066 \times 10^{-1}$	$0,9852 \times 10^{-2}$	$0,9040 \times 10^{-2}$
H	0,7500	---	0,8450	---	$0,1090 \times 10^1$	---
X_m	---	$0,2095 \times 10^5$	---	$0,2095 \times 10^5$	---	$0,2095 \times 10^5$
b	---	$0,2625 \times 10^{-4}$	---	$0,4200 \times 10^{-4}$	---	$0,5775 \times 10^{-4}$

Fonte: Adaptado de PEREIRA *et al.* (2013) e MACÊDO *et al.* (2013).

Tabela 2.5 – Parâmetros adimensionais utilizados na simulação do efeito do fluxo na extração de óleo de sementes de gergelim.

Parâmetros	F = 2 g/min		F = 3 g/min		F = 4 g/min	
	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
Bi_m	$0,4750 \times 10^{-3}$	$0,4417 \times 10^{-3}$	$0,5833 \times 10^{-3}$	$0,5833 \times 10^{-3}$	$0,8125 \times 10^{-3}$	$0,7750 \times 10^{-3}$
Pe	$0,4044 \times 10^4$	$0,4044 \times 10^4$	$0,6067 \times 10^4$	$0,6067 \times 10^4$	$0,8089 \times 10^4$	$0,8089 \times 10^4$
γ	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$	$0,1000 \times 10^{-2}$
λ	$0,2667 \times 10^2$	$0,2667 \times 10^2$	$0,2667 \times 10^2$	$0,2667 \times 10^2$	$0,2667 \times 10^2$	$0,2667 \times 10^2$
W	$0,1321 \times 10^{-1}$	$0,1229 \times 10^{-1}$	$0,1082 \times 10^{-1}$	$0,1082 \times 10^{-1}$	$0,1130 \times 10^{-1}$	$0,1078 \times 10^{-1}$
H	0,6340	---	$0,1050 \times 10^1$	---	$0,1600 \times 10^1$	---
X_m	---	$0,1905 \times 10^5$	---	$0,1905 \times 10^5$	---	$0,2095 \times 10^5$
b	---	$0,3938 \times 10^{-4}$	---	$0,5250 \times 10^{-4}$	---	$0,7718 \times 10^{-4}$

Fonte: Adaptado de PEREIRA *et al.* (2013) e MACÊDO *et al.* (2013).

As Tabelas 2.6 e 2.7 apresentam os parâmetros utilizados na simulação do efeito da temperatura e da pressão na extração de óleo de prurioca, respectivamente.

Tabela 2.6 – Parâmetros adimensionais utilizados na simulação do efeito da temperatura na extração de óleo de prurioca.

Parâmetros	T = 40°C		T = 50°C	
	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
Bi_m	$0,3175 \times 10^{-1}$	$0,3175 \times 10^{-1}$	$0,3849 \times 10^{-1}$	$0,3849 \times 10^{-1}$
Pe	$0,1346 \times 10^1$	$0,1346 \times 10^1$	0,2071	0,2071
γ	$0,1261 \times 10^{-2}$	$0,1261 \times 10^{-2}$	$0,1261 \times 10^{-2}$	$0,1261 \times 10^{-2}$
λ	0,4166	0,4166	$0,4226 \times 10^1$	$0,4226 \times 10^1$
W	$0,1069 \times 10^6$	$0,1069 \times 10^6$	$0,8305 \times 10^5$	$0,8305 \times 10^5$
H	$0,1760 \times 10^{-1}$	---	$0,1840 \times 10^{-1}$	---
X_m	---	$0,3684 \times 10^1$	---	$0,3371 \times 10^1$
b	---	$0,5700 \times 10^{-2}$	---	$0,7120 \times 10^{-2}$

Fonte: Adaptado de SILVA *et al.* (2014).

Tabela 2.7 – Parâmetros adimensionais utilizados na simulação do efeito da pressão na extração de óleo de prurioca.

Parâmetros	P = 13MPa		P = 25MPa	
	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
Bi_m	$0,1566 \times 10^{-1}$	$0,1566 \times 10^{-1}$	$0,5311 \times 10^{-1}$	$0,5311 \times 10^{-1}$
Pe	$0,4575 \times 10^{-1}$	$0,4575 \times 10^{-1}$	$0,3908 \times 10^{-1}$	$0,3908 \times 10^{-1}$
γ	$0,1261 \times 10^{-2}$	$0,1261 \times 10^{-2}$	$0,1261 \times 10^{-2}$	$0,1261 \times 10^{-2}$
λ	$0,4525 \times 10^2$	$0,4525 \times 10^2$	$0,4415 \times 10^2$	$0,4415 \times 10^2$
W	$0,1428 \times 10^5$	$0,1428 \times 10^5$	$0,5813 \times 10^5$	$0,5813 \times 10^5$
H	0,1000	---	$0,2050 \times 10^{-1}$	---
X_m	---	$0,9286 \times 10^1$	---	$0,3273 \times 10^1$
b	---	$0,8120 \times 10^{-2}$	---	$0,7700 \times 10^{-2}$

Fonte: Adaptado de SILVA *et al.* (2014).

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foi realizada uma análise de convergência de malha na solução do sistema de EDOs. Nas Tabelas 2.8 a 2.13 são apresentados os resultados de convergência de malha para a quantidade acumulada em quatro instantes de tempo. Observa-se que a mesma apresenta uma convergência (para os modelos I e II), em pelo menos quatro algarismos significativos, com tolerância de mais ou menos um algarismo, em torno de NT=80, NT=400, NT=400 e NT=20, para a extração de β -caroteno, óleo de sementes de gergelim, óleo de

canola e óleo de prurioca, respectivamente. Portanto, para os demais casos estudados, o sistema diferencial ordinário foi resolvido mantendo-se o NT=80, NT=440, NT=440 e NT=50, na mesma ordem já citada.

Tabela 2.8 - Convergência para a quantidade acumulada (μg) extraída de β -caroteno de cenouras. Condições: CO_2 , $d_p=0,5\text{mm}$ (Modelo I).

NT	t = 25 min	t = 50min	t = 90 min	t = 120 min
10	54,822	92,582	126,53	139,89
20	55,016	92,954	127,07	140,50
30	55,033	92,985	127,11	140,55
40	55,035	92,990	127,12	140,55
50	55,036	92,991	127,12	140,56
60	55,036	92,991	127,12	140,56
70	55,037	92,992	127,12	140,56
80	55,037	92,992	127,12	140,56
100	55,037	92,992	127,12	140,56

Tabela 2.9 - Convergência para a quantidade acumulada (μg) extraída de óleo de sementes de gergelim. Condições: CO_2 , $F=2\text{g/min}$, $P=20\text{MPa}$ e $T=40^\circ\text{C}$ (Modelo I).

NT	t = 25 min	t = 50 min	t = 90 min	t = 120 min
50	30,244	53,040	77,490	89,275
60	30,274	53,095	77,572	89,370
80	30,311	53,163	77,673	89,487
100	30,333	53,203	77,733	89,556
120	30,348	53,230	77,772	89,602
140	30,358	53,248	77,800	89,634
160	30,366	53,262	77,820	89,657
180	30,371	53,272	77,834	89,674
200	30,375	53,279	77,846	89,687
240	30,380	53,290	77,861	89,705
280	30,384	53,296	77,871	89,717
320	30,385	53,300	77,877	89,724
360	30,390	53,306	77,885	89,733
380	30,393	53,310	77,889	89,737
390	30,393	53,310	77,890	89,738
400	30,393	53,310	77,891	89,739

Tabela 2.10 - Convergência para a quantidade acumulada (μg) extraída de óleo de canola.
Condições: CO_2 , $F=2\text{g/min}$, $P=20\text{MPa}$ e $T=40^\circ\text{C}$ (Modelo I).

NT	t = 25 min	t = 50 min	t = 90 min	t = 120 min
50	27,209	48,907	73,917	86,994
60	27,235	48,956	73,992	87,083
80	27,267	49,015	74,083	87,191
100	27,285	49,049	74,136	87,253
120	27,296	49,070	74,168	87,291
140	27,304	49,084	74,190	87,317
160	27,310	49,095	74,206	87,336
180	27,314	49,102	74,216	87,348
200	27,317	49,107	74,224	87,357
240	27,320	49,113	74,234	87,369
280	27,322	49,117	74,240	87,376
320	27,323	49,119	74,243	87,380
360	27,324	49,120	74,245	87,382
380	27,323	49,120	74,244	87,382
390	27,323	49,120	74,245	87,382
400	27,323	49,119	74,244	87,382

Tabela 2.11 - Convergência para a quantidade acumulada (g) extraída de óleo de praprioca.
Condições: CO_2 , $F=2,64\text{g/min}$, $P=25\text{MPa}$ e $T=40^\circ\text{C}$ (Modelo I).

NT	t = 25 min	t = 50 min	t = 90 min	t = 110 min
10	1,2863	1,9161	2,2928	2,3631
20	1,2863	1,9161	2,2928	2,3631
30	1,2863	1,9161	2,2928	2,3631
50	1,2863	1,9161	2,2928	2,3631
100	1,2863	1,9161	2,2928	2,3631

Tabela 2.12 - Convergência para a quantidade acumulada (μg) extraída de β -caroteno de cenouras. Condições: CO_2 , $dp=0,5\text{mm}$ (Modelo II).

NT	t = 25 min	t = 50 min	t = 90 min	t = 120 min
10	58,952	98,609	132,49	145,06
20	59,107	98,910	132,93	145,55
30	59,118	98,932	132,96	145,58
40	59,120	98,936	132,96	145,59
50	59,121	98,937	132,96	145,59
60	59,121	98,937	132,96	145,59
70	59,121	98,937	132,96	145,59
80	59,121	98,937	132,96	145,59
100	59,121	98,937	132,96	145,59

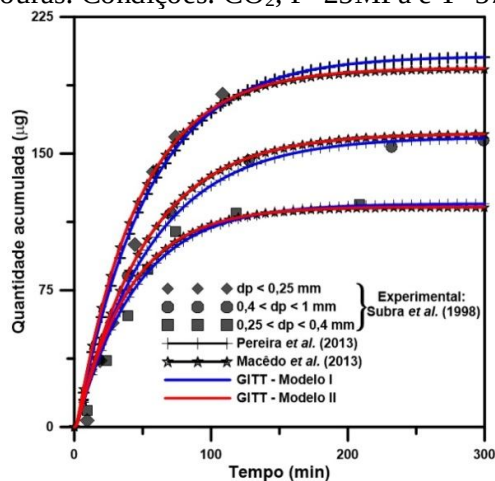
Tabela 2.13 - Convergência para a quantidade acumulada (g) extraída de óleo de praprioca. Condições: CO₂, F=2,64g/min, P=25MPa e T=40°C (Modelo II).

NT	t = 25 min	t = 50 min	t = 90 min	t = 110 min
10	1,2928	1,9267	2,3066	2,3776
20	1,2928	1,9267	2,3066	2,3776
30	1,2928	1,9267	2,3066	2,3776
50	1,2928	1,9267	2,3066	2,3776
100	1,2928	1,9267	2,3066	2,3776

2.4.1 Efeito do tamanho das partículas

O efeito do tamanho das partículas na massa extraída de β -caroteno é mostrado no Gráfico 2.1. Pode-se notar que os resultados do modelo simplificado melhorado (apresentado aqui) está em excelente concordância com os resultados numéricos da massa final acumulada de todos os tamanhos (mostrados na literatura) e com boas previsões para os resultados experimentais, demonstrando que a Lei de Henry e a isoterma de Langmuir são úteis na descrição do equilíbrio da extração. Conforme também foi observado por Subra *et al.* (1998), as curvas com a quantidade extraída acumulada em função do tempo de extração também mostram que o menor tamanho produziu valores mais elevados no gráfico. Isto indica que a desagregação das partículas libera mais carotenóides pela quebra das estruturas internas das mesmas. Uma quantidade crescente de material extraído versus o tamanho das partículas já tinha sido observado por Goto *et al.* (1987), que concluiu que as estruturas celulares devem ser quebradas para obtenção de uma extração mais completa das substâncias. No entanto os diâmetros intermediários apresentaram menor quantidade extraída do que os maiores, o que sugere que não é necessariamente o menor tamanho e sim o tamanho de partículas ótimo.

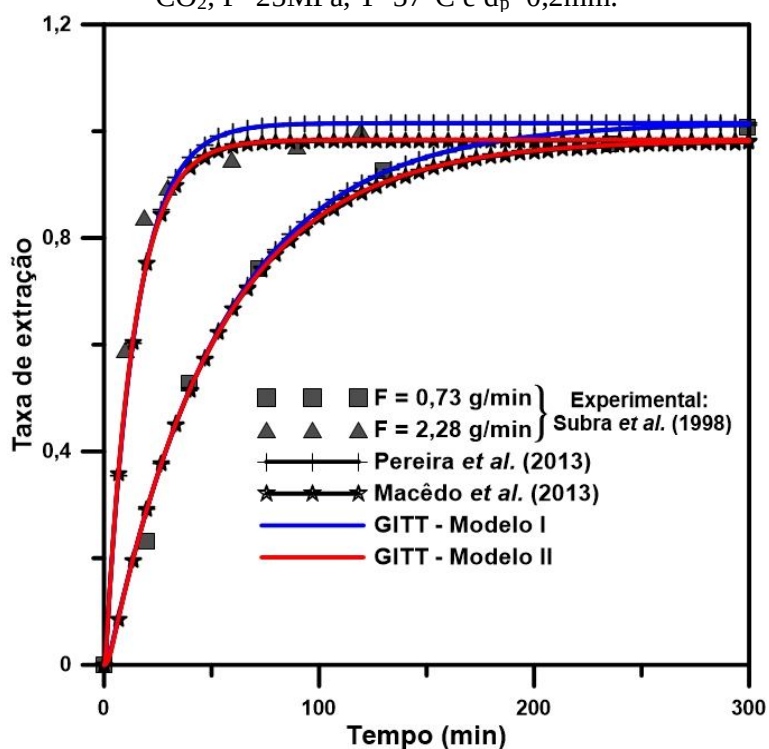
Gráfico 2.1 - Efeito do tamanho das partículas nas curvas de extração de β -caroteno de cenouras. Condições: CO₂, P=25MPa e T=57°C.



2.4.2 Efeito do fluxo

Segundo o Gráfico 2.2 quando o fluxo aumenta, nos tempos iniciais a taxa de extração cresce de forma mais acentuada, o que sugere que o coeficiente de transferência de massa é diretamente afetado com a variação do fluxo. Além disso, nota-se que ambas as curvas alcançam altas taxas de extração de forma assintótica quando o tempo tende ao infinito, ou seja, a quantidade extraída após certo tempo permanece constante, porém quanto maior o fluxo mais rápido se chega ao equilíbrio entre o soluto e o solvente.

Gráfico 2.2 - Efeito do fluxo nas curvas de extração de β -caroteno de cenouras. Condições: CO_2 , $P=25\text{MPa}$, $T=57^\circ\text{C}$ e $d_p=0,2\text{mm}$.



Os Gráficos 2.3 e 2.4 mostram o efeito da variação do fluxo sobre a taxa de extração de óleo de canola e óleo de sementes de gergelim, respectivamente. Segundo também constatou Honarvar *et al.* (2013), aumentando-se a taxa de fluxo de 2 para 4 (g/min) isto causou um aumento no rendimento da extração de óleo de canola e de sementes de gergelim. A elevação da taxa de fluxo provoca uma diminuição no tempo de permanência do fluido no extrator, mas o número de moléculas do solvente em contato com o soluto e o número de moléculas do solvente por unidade de volume entrando no extrator aumenta, aumentando assim a interação intermolecular entre o soluto e o solvente, e consequentemente também a dissolução do soluto.

Gráfico 2.3 - O efeito do fluxo na extração de óleo de canola. Condições: CO_2 , $P=20\text{MPa}$, $T=40^\circ\text{C}$ e $d_p=0,2\text{mm}$.

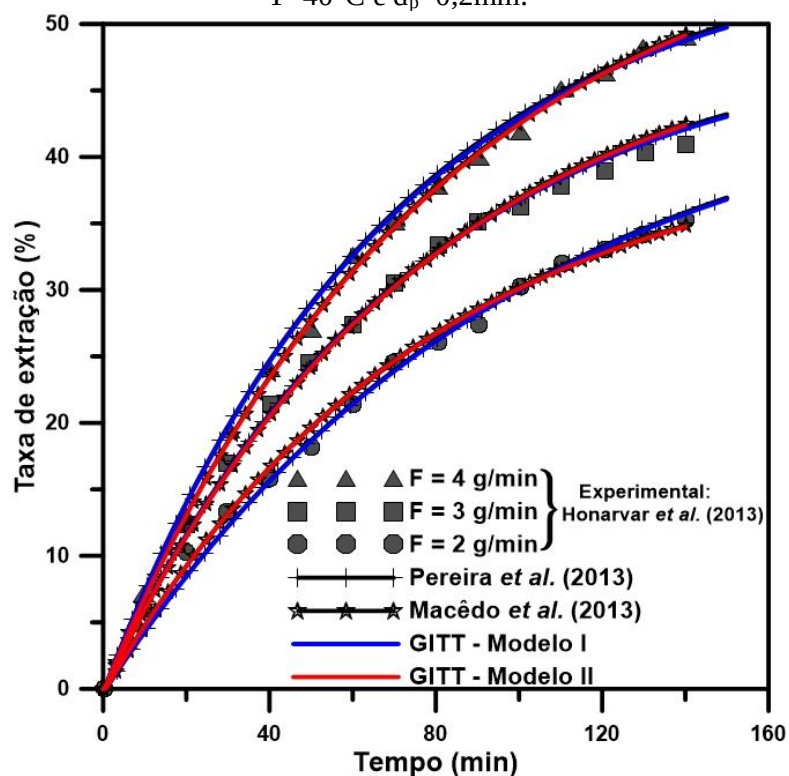
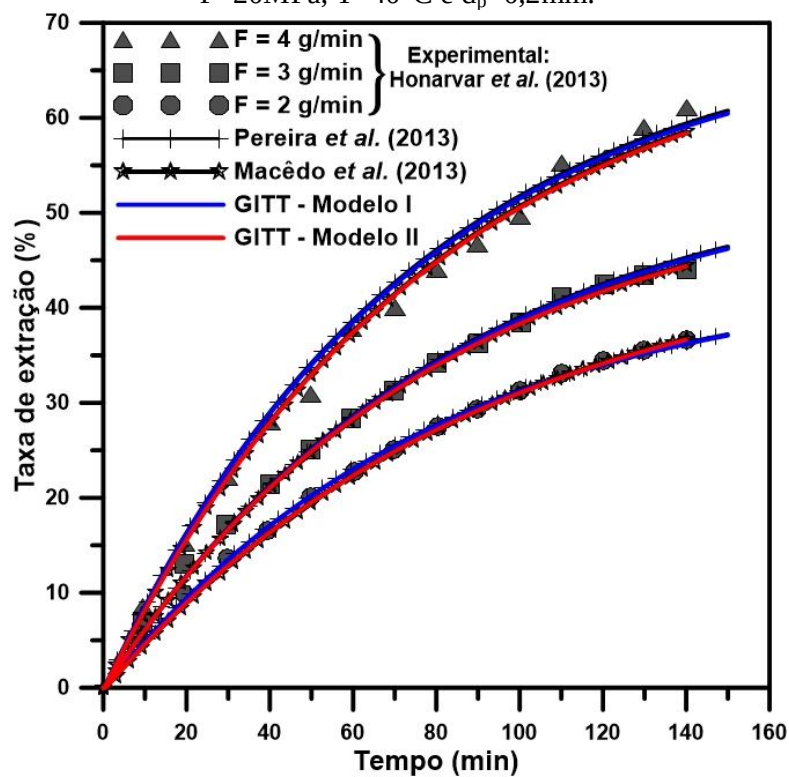


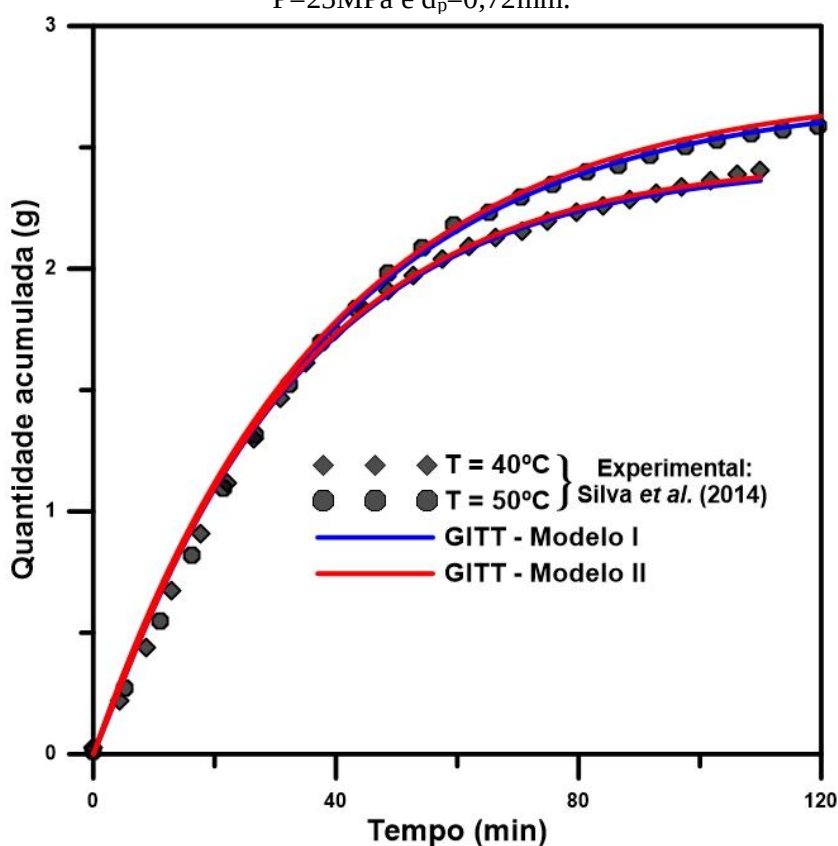
Gráfico 2.4 - O efeito do fluxo na extração de óleo de sementes de gergelim. Condições: CO_2 , $P=20\text{MPa}$, $T=40^\circ\text{C}$ e $d_p=0,2\text{mm}$.



2.4.3 Efeito da temperatura

No Gráfico 2.5 apresenta-se o efeito da temperatura na extração de óleo de priprioca, no qual fica evidente que a quantidade extraída acumulada aumenta com o aumento da temperatura. A influência da temperatura foi estudada numa pressão de 25MPa. O efeito da temperatura na taxa de extração, a uma pressão constante, é devido a dois mecanismos: um aumento na temperatura do processo aumenta a solubilidade devido ao aumento da pressão de vapor do soluto e reduz a solubilidade devido à diminuição da densidade do solvente. Como estes efeitos sobre a solubilidade do soluto no fluido supercrítico são antagônicos, a influência da temperatura é considerada complexa (JAHN, 2004).

Gráfico 2.5 - O efeito da temperatura na extração de óleo de priprioca. Condições: CO₂, P=25MPa e d_p=0,72mm.

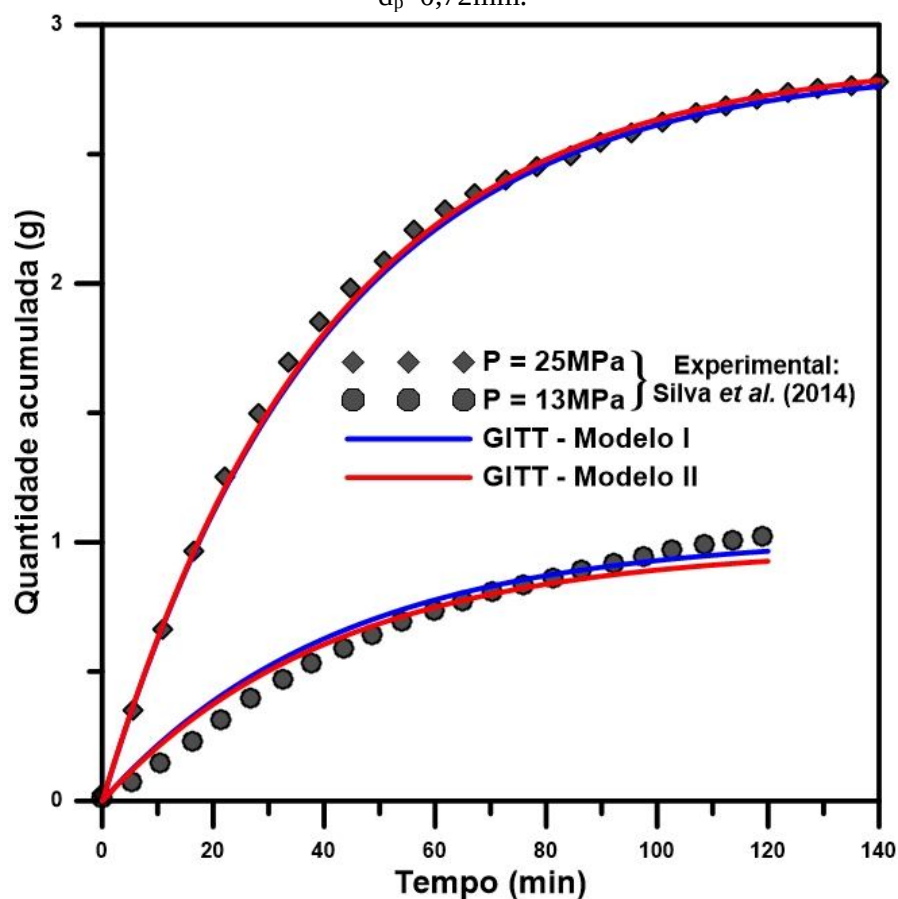


2.4.4 Efeito da pressão

No Gráfico 2.6 apresenta-se o efeito da pressão na extração de óleo de priprioca, no qual nota-se que a quantidade extraída acumulada aumenta com o aumento da pressão. A

influência da pressão foi avaliada a uma temperatura de 60°C. O efeito da pressão pode ser explicado levando em consideração o aumento da solubilidade dos componentes do óleo no CO₂ supercrítico em uma mesma temperatura.

Gráfico 2.6 - O efeito da pressão na extração de óleo de praprioca. Condições: CO₂, T=60°C e $d_p=0,72\text{mm}$.



2.4.5 Análise do campo de concentração

Nos Gráficos 2.7 e 2.8 pode-se notar que a quantidade de extração de óleo de sementes de gergelim, referentes aos dados experimentais de Honarvar *et al.* (2013), aumenta e logo em seguida decresce ao longo do leito e com o passar do tempo. Isto se deve à saturação do solvente que percola o leito de extração, fazendo-se necessário a injeção de solvente puro para aumentar a eficiência do processo.

O Gráfico 2.8 é apenas uma análise dos 10 primeiros minutos do gráfico 2.7 a fim de se melhor avaliar o comportamento das curvas de concentração no início do processo.

Gráfico 2.7 - Perfil de concentração adimensional de extração de óleo de sementes de gergelim ao longo do leito e em função do tempo. Condições: CO_2 , $P=20\text{MPa}$, $T=40^\circ\text{C}$, $d_p=0,2\text{mm}$ e $F=4\text{g/min}$.

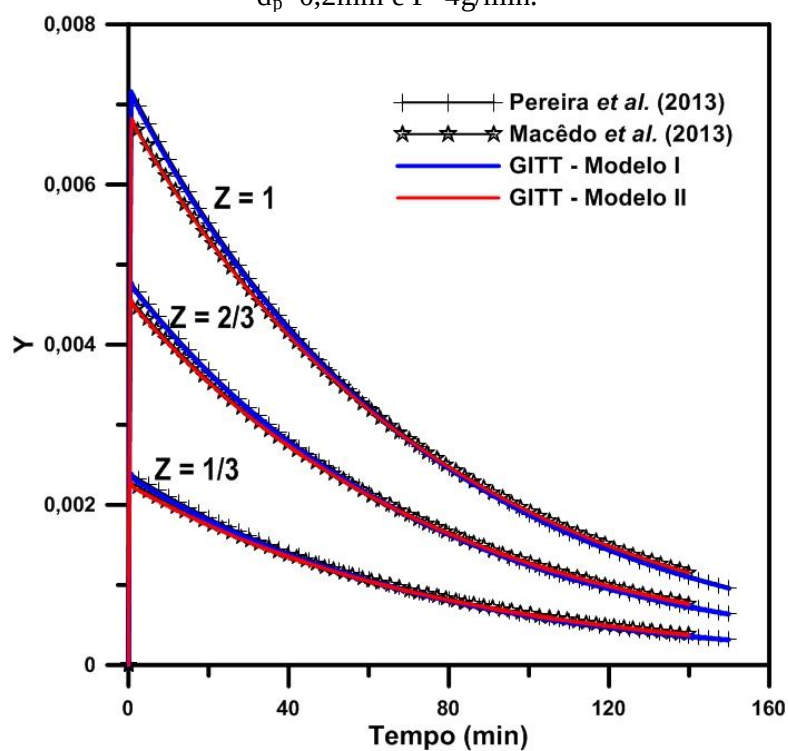
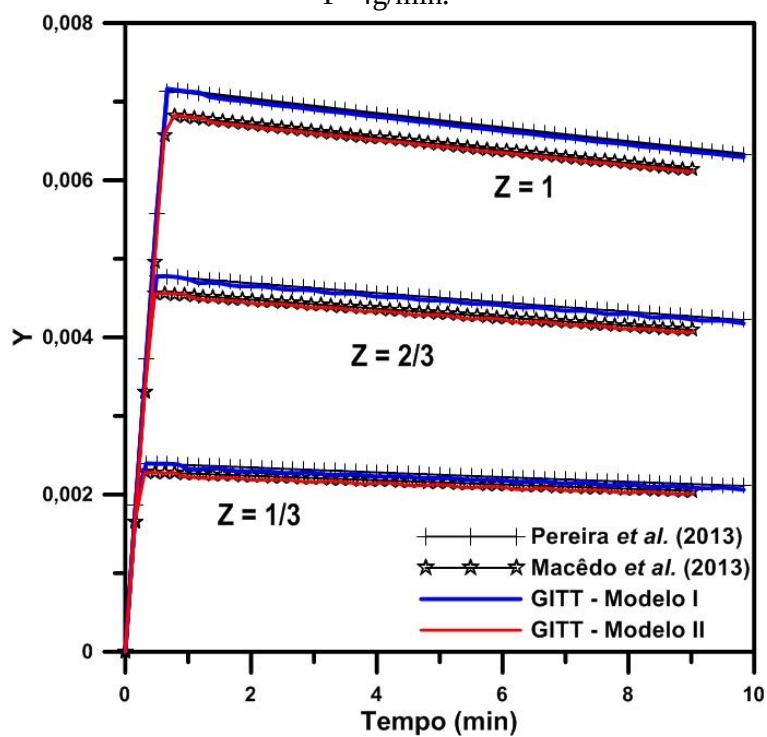


Gráfico 2.8 - Perfil de concentração adimensional de extração de óleo de sementes de gergelim, nos primeiros minutos. Condições: CO_2 , $P=20\text{MPa}$, $T=40^\circ\text{C}$, $d_p=0,2\text{mm}$ e $F=4\text{g/min}$.



2.5 CONCLUSÕES

A formulação adotada neste trabalho demonstra que não é necessário se estudar a distribuição de concentração em função do raio da partícula uma vez que os resultados tiveram excelente concordância com resultados numéricos e conseguiram descrever de forma satisfatória os dados experimentais. Embora a formulação melhorada elimine a coordenada radial, ela incorpora ao modelo os fenômenos de transferência de massa na superfície da partícula.

Pode-se verificar que os modelos matemáticos aplicados à extração de β -caroteno de cenouras, de óleo de canola, óleo de sementes de gergelim e óleo de prurioca, utilizando dióxido de carbono supercrítico foi capaz de descrever os resultados experimentais. É observado neste trabalho assim como no trabalho de Honarvar *et al.* (2013) que as taxas de extração das sementes de gergelim foram maiores do que as da canola com as mesmas condições de operação. Isto se deve ao fato da estrutura física da canola ser muito mais resistente do que a das sementes de gergelim.

Comparando-se os modelos I e II em termos de resultados numéricos e tendência das curvas obtidas, não há grande diferença, porém como o modelo II apresenta um maior número de parâmetros. Isto facilitou o ajuste das curvas, haja vista que eles apresentam uma boa sensibilidade (interferem de forma significativa) aos resultados. Ressaltando ainda que o modelo II deve descrever de maneira mais fiel o fenômeno físico abordado.

A formulação matemática melhorada obtida pela CIEA juntamente com a aplicação da GITT são metodologias que se mostraram eficazes na resolução do problema de transferência de massa, uma vez que os resultados estão em concordância com os dados experimentais e com os próprios modelos apresentados na literatura.

CAPÍTULO 3

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FIXO

Neste capítulo foi utilizado um modelo matemático pseudo-heterogêneo unidimensional transiente, do tipo dispersivo para a quantificação dos perfis de concentração dos componentes do processo de reforma do metano com dióxido de carbono, tendo como base o mecanismo e a cinética de três etapas reacionais, incluindo a decomposição do metano e as reações reversas de Boudouard e de shift. O modelo foi obtido com base no balanço diferencial de massa, incluindo a taxa de reação para o metano segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood e as taxas de reação homogênea e heterogênea para o dióxido de carbono. Considerando que a fase sólida, catalisador de Níquel ($Ni/\gamma-Al_2O_3$), é composta por partículas esféricas pequenas, um processo de média na coordenada radial das equações de transporte na partícula foi utilizado para eliminar a dependência radial dessas equações. Tal processo de média é baseado na Técnica das Equações Integrais Acopladas (CIEA) e incorpora, nas EDPs resultantes, informações das condições de contorno. Após este processo, foi empregado a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) no sistema diferencial parcial resultante, obtendo-se, neste caso, um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) no tempo. Os modelos reduzidos foram, então, solucionados numericamente usando-se a rotina DIVPAG da biblioteca IMSL. Os resultados obtidos são comparados com o Método das Linhas com volumes finitos (MOL) aplicado nas EDPs resultantes da CIEA e com alguns disponíveis na literatura, em função dos parâmetros do modelo, como a dispersão axial, difusividade efetiva, coeficiente de transferência de massa e constantes cinéticas.

3.1 INTRODUÇÃO

Todas as previsões apontam para que o hidrogênio se torne o maior recurso energético no futuro. Nos últimos anos, cresceu o interesse na produção do mesmo, seja para o uso em células a combustível ou ainda associado a monóxido de carbono, como gás de síntese, para obtenção de combustíveis sintéticos, que possuem um alto valor agregado devido ao elevado número de cetano na fração diesel ou octano na fração nafta, e serem livres de enxofre, através da reação de Fischer-Tropsch (ARMOR, 1999; AASBERG-PETERSON *et al.*, 2001).

Há ainda outras necessidades a serem supridas. As refinarias, que antes podiam ser consideradas fontes de hidrogênio, viram sua demanda crescer drasticamente com a necessidade de reduzir a poluição causada pela queima de combustíveis fósseis e atender as leis de proteção ao meio ambiente (ARMOR, 1999). Essa tendência também é observada nas refinarias da Petrobrás. A demanda por hidrogênio tem aumentado consideravelmente nos últimos anos devido à necessidade de implantação de processos de hidrotratamento de frações de petróleo para atender às novas legislações ambientais (SOUZA, 2011).

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes, divididas em três classes principais: combustíveis fósseis, fontes renováveis e eletrólise da água (CONTE, 2001). A energia requerida para a eletrólise pode ser de origem nuclear ou a partir de fontes renováveis, como energia hidroelétrica, solar ou eólica. Atualmente a eletrólise da água responde por apenas 4% da capacidade mundial de produção de H_2 , devido ao alto custo e tecnologia ainda incipiente (ARMOR, 1999). A utilização de fontes renováveis, como biomassa e resíduos orgânicos, também é altamente promissora, mas ainda se apresenta em estágios iniciais de desenvolvimento. Quanto aos combustíveis fósseis, o gás natural responde por 48% da produção mundial de H_2 , o petróleo por 30% e o carvão por 18% (ARMOR, 1999). É importante lembrar que, quando se utilizam combustíveis fósseis para produção de hidrogênio, o CO_2 é um importante subproduto e quanto maior o hidrocarboneto, maior é a produção relativa de CO_2 , que é o principal causador do efeito estufa. Portanto, entre os combustíveis fósseis, o gás natural é o mais adequado à produção de H_2 devido ao seu maior conteúdo relativo de hidrogênio e também porque as reservas mundiais comprovadas de gás natural já excedem as de petróleo e vem crescendo mais rapidamente do que estas tendências que deve ser mantida no século XXI (LUNSFORD, 2000).

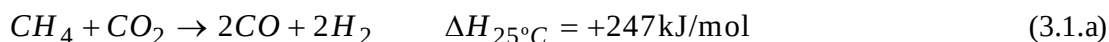
A utilização do gás natural para geração de hidrogênio constitui o primeiro passo para a chamada “Economia do Hidrogênio” devido à ampla infraestrutura de armazenamento e distribuição já existente, além da tecnologia de conversão economicamente e tecnicamente viável. No Brasil, o gás natural tem tido uma participação discreta na matriz energética. Em 1998, sua produção foi de 32 milhões de m^3 /dia, representando menos de 3% do consumo total de energia primária. Desse total, cerca de 40% era reinjetado nos poços das reservas associadas para aumentar a extração de petróleo e outra grande parte queimada na boca-do-poço por falta de mercado (TURDERA, 1997). Mas este cenário está mudando e o aquecimento do mercado de gás natural é visível, principalmente após a inauguração do gasoduto Brasil-Bolívia em dezembro de 1998. A conversão do gás natural a gás de síntese (misturas de hidrogênio e monóxido de carbono) pode ser feita através de diferentes processos

(reforma com vapor, oxidação parcial, reforma com CO₂ ou uma combinação destes processos) (ARAÚJO, 2006).

A rota mais empregada industrialmente para a produção de gás de síntese é a reforma do metano, principal constituinte do gás natural, com vapor d'água. E a grande vantagem da reforma a vapor sobre a reforma de CO₂ é que na reforma com CO₂ há um maior risco de desativação do catalisador pela formação de coque, devido o maior conteúdo carbonáceo na carga. Para que o processo de reforma a vapor do metano possa ser realizado é necessária a utilização de um catalisador. Industrialmente o catalisador mais utilizado é o Ni/Al₂O₃, que apesar de apresentar um baixo custo tem como inconveniente a deposição de carbono e a consequente desativação (ARAÚJO, 2006).

3.1.1 Reforma do metano com dióxido de carbono

Este processo começou a ser pesquisado nos anos 20 e foi primeiramente proposto por Fischer e Tropsch. A reforma do metano com CO₂ pode ser representada pela equação (3.1.a).



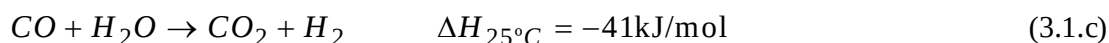
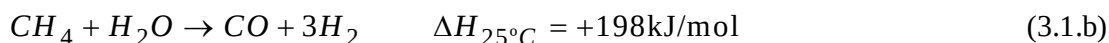
A produção de gás de síntese pela reação acima traz a vantagem de permitir uma relação teórica CO/H₂=1, sendo esta razão importante na produção de oxo-álcoois. Claramente percebe-se que este processo é altamente endotérmico, requerendo grandes quantidades de energia (SOUTO, 2005).

Segundo Souto (2005) a reforma do metano com CO₂ foi pouco estudada em escala piloto. Referências de estudos de modelagem de reatores de leito fixo, bem como cálculos de fatores de efetividade para a partícula catalítica, são encontradas para outros tipos de reforma, como a oxidação parcial, a reforma a vapor e a reforma autotérmica. Felizmente, estes estudos de modelagem e operação de reatores podem ser estendidos para o processo de reforma seca.

3.1.2 Reforma a vapor do metano

A reforma a vapor do metano é a tecnologia mais usada para produção de hidrogênio (ARMOR, 1999). Baseia-se na reação química entre vapor d'água e metano, formando gás de síntese, uma mistura de H₂ e CO, geralmente contendo CO₂. As principais reações que

ocorrem no processo de reforma a vapor de metano são: conversão do metano em monóxido de carbono e hidrogênio (equação (3.1.b)) e a reação de deslocamento ("shift") gás-água (equação (3.1.c)).



A reação de conversão do metano em gás de síntese é altamente endotérmica e favorecida a baixas pressões, mas muitas plantas requerem o hidrogênio produto com mais de 20atm (ARMOR, 1999). Excesso de vapor é usado para reduzir a formação de carbono, que é a principal causa de desativação. Muitos metais de transição como Pd, Pt, Ru, Rh e Ir podem ser usados como catalisador no processo de reforma a vapor, mas geralmente catalisadores de Ni suportados em alumina, com ou sem promotores, são empregados (MACHADO, 2007). Segundo Mark *et al.* (1997) a reforma do metano consiste de uma complexa rede de reações, mostrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Conjunto de reações para a reforma do metano com CO₂.

Reação	Descrição
$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	Reação reversa de gás-água (shift)
$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	Metanação
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	Reforma a vapor do metano
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	Reação reversa de Boudouard
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	Decomposição do metano
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	Gasificação do carbono

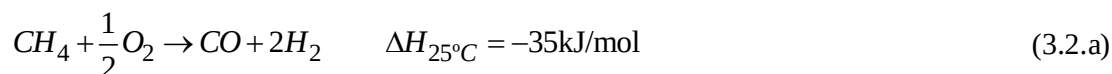
Fonte: MARK *et al.* (1997).

A deposição de carbono na superfície do catalisador tem origem nas reações de Boudouard e de decomposição do metano. Em contrapartida, há indícios de que em determinadas condições, a reação reversa de Boudouard pode ser importante na remoção de depósitos carbonáceos da superfície catalítica (SOUTO, 2005).

3.1.3 Oxidação parcial do metano

É um processo de reforma não catalítica que opera na faixa de temperatura de 1200-1500°C e a altas pressões (+140bar). A exotermicidade deste processo é aparentemente uma

vantagem sobre os outros, no entanto traz as dificuldades em se trabalhar com misturas CH_4/O_2 em altas temperaturas, além da necessidade de uma unidade de separação do oxigênio do ar. O custo da planta de separação do oxigênio do ar representa 30% do custo da unidade de reforma (FERREIRA *et al.*, 2003). Por outro lado, é uma rota de produção de gás de síntese que mitiga o carbono depositado sobre a superfície do catalisador. Este processo traz uma vantagem adicional sobre a reforma a vapor pelo fato de produzir gás de síntese com uma relação teórica de $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, sendo esta a ideal para a produção de hidrocarbonetos líquidos na síntese de Fischer-Tropsch. Geralmente pode ser representado pela equação (3.2.a).



3.1.4 Reforma autotérmica do metano

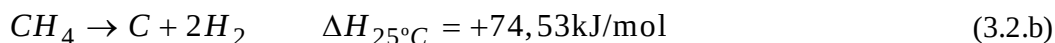
A reforma autotérmica é uma alternativa para produção de hidrogênio que combina as duas tecnologias anteriores. Utiliza um catalisador para reformar o gás natural em gás de síntese na presença de vapor e O_2 . A energia para produção de H_2 e CO é produzida por oxidação parcial de hidrocarbonetos. A primeira alimentação (hidrocarbonetos) reage com O_2 . Gás natural e vapor são então misturados com O_2 dentro do queimador onde as reações parciais da oxidação ocorrem e fornecem calor para as reações endotérmicas (ARMOR, 1999).

A reforma autotérmica usa menos O_2 que a oxidação parcial. Devido às condições mais brandas de operação e ao uso do vapor, o gás de síntese é livre de fuligem (ARMOR, 1999).

3.1.5 Decomposição catalítica do metano

A decomposição catalítica do metano em hidrogênio e carbono é uma alternativa interessante, pois o hidrogênio produzido é de alta pureza, isento de CO , podendo ser utilizado diretamente como combustível nas células a combustível (TAKENAKA *et al.*, 2004).

A reação é endotérmica (equação (3.2.b)), produzindo hidrogênio e carbono sólido e, desse modo, eliminando a necessidade de separação do hidrogênio de outros produtos gasosos:



O catalisador é facilmente desativado pela deposição de carbono. Takenaka *et al.* (2004) propõem a gaseificação do carbono para resolver o problema. Primeiramente, hidrogênio é gerado pela decomposição catalítica do metano e depois o carbono depositado no catalisador é eliminado com oxigênio ou vapor.

Em algumas situações, o carbono se deposita no catalisador na forma de nanotubos, como observado por Li *et al.* (1997), Ermakova *et al.* (2002) e Perez-Lopez *et al.* (2005). Este é um material de excelentes propriedades e grande potencial de utilização.

Nanotubos de carbono já são comercializados em compósitos e materiais para baterias. Outras aplicações, como sensores, armazenamento de hidrogênio, suporte catalítico e adsorventes, estão em fase de pesquisa e desenvolvimento. Em compósitos, tem aplicação nas áreas automobilísticas, aeroespaciais, telecomunicações, eletrônica, têxtil, etc (MACHADO, 2007).

3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA

Pacífico (2004) modelou a cinética da reação de reforma do metano com CO_2 utilizando as reações: reversa de shift, reversa de Boudouard e decomposição do metano, determinando os parâmetros cinéticos e de adsorção a partir de uma otimização com dados experimentais de um reator de leito diferencial. Pacífico (2004) utilizou um modelo de Langmuir-Hinshelwood para representar a taxa de reação do metano. Além disso, considerou que nas suas condições de reação, a reação reversa de Boudouard é praticamente irreversível e, adicionalmente, que a reação reversa de shift é homogênea, ou seja, que o CO_2 não adsorve na superfície metálica do catalisador. As reações do modelo podem ser representadas como na Tabela 3.2.

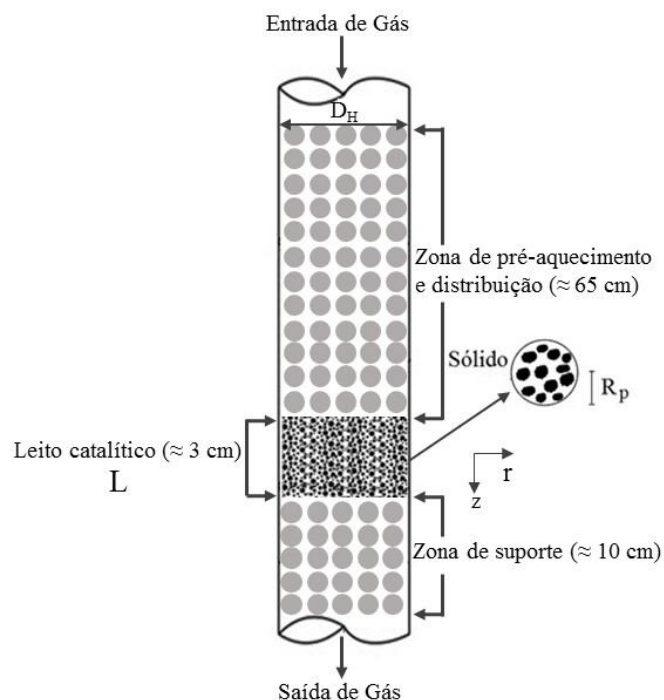
Tabela 3.2 – Conjunto de reações utilizadas por Pacífico (2004).

Reação	Descrição
$CH_4 \xrightarrow{k_1, K_{CH_4}} C + 2H_2$	Catalítica
$CO_2 + H_2 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} CO + H_2O; \quad K_{eq} = k_2 / k_{-2}$	Homogênea
$C + CO_2 \xrightarrow{k_3} 2CO$	Heterogênea não catalítica

Fonte: PACÍFICO (2004).

A Figura 3.1 representa a geometria do problema, similar à usada por Souto (2005). O reator de leito fixo utilizado para o processamento do processo de reforma seca operou sob estruturação composta de 3 zonas de recheio: a primeira, constituída de esferas cerâmicas, foi identificada como zona de pré-aquecimento e distribuição da mistura gasosa; a segunda compõe o leito catalítico propriamente dito e finalmente, a terceira zona, composta de um outro leito de esferas cerâmicas, tinha a função de suporte do leito catalítico.

Figura 3.1.a – Representação esquemática da geometria do problema.



Fonte: Elaboração própria.

Desta forma foram adotadas as seguintes hipóteses:

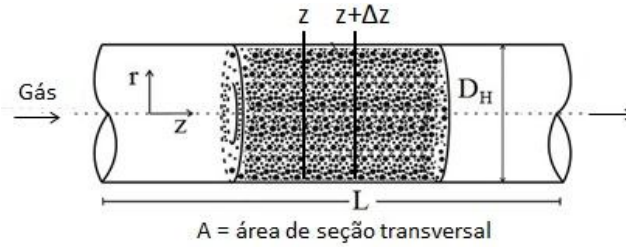
- A matriz é um sólido poroso;
- As partículas sólidas são consideradas uniformes e esféricas;
- O processo de transferência de massa no leito é unidimensional transiente $C_i(t, z)$;
- O processo de transferência de massa na partícula é unidimensional transiente $C_{pi}(t, r)$;
- O sistema é isotérmico e isobárico;
- A velocidade de escoamento do fluido não varia em nenhuma dimensão espacial;
- As propriedades físicas do fluido são constantes;
- O comprimento do volume de controle é suficientemente grande, de modo que a condição $(\partial C_i / \partial z)_{z=L}$, seja satisfeita.

3.2.1 Balanços materiais e descrição do modelo

Realizando o balanço molar na direção z (conforme Figura 3.1.b), definem-se as taxas molares na entrada do elemento de volume e na saída e o termo de geração ou consumo:

- Chegando em z : $\left[\varepsilon_b A N_i^{dif} + A u_0 C_i \right]_z$
- Saindo em $z+\Delta z$: $\left[\varepsilon_b A N_i^{dif} + A u_0 C_i \right]_{z+\Delta z}$
- Termo de geração ou consumo: $R_i A \Delta z$

Figura 3.1.b – Reator de leito fixo mostrando o elemento diferencial de comprimento.

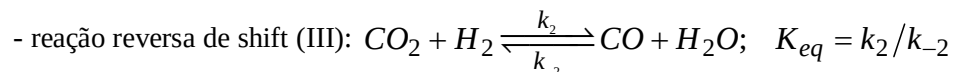
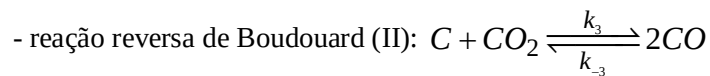


Fonte: Elaboração própria.

Sabendo-se que $N_i^{dif} = -D_{ax} \frac{dC_i}{dz}$, o balanço molar para um reator de leito fixo em regime transiente com dispersão axial pode ser escrito como:

$$\varepsilon_b A \Delta z \frac{\partial C_i}{\partial t} = \left[-\varepsilon_b A D_{ax} \frac{dC_i}{dz} + A u_0 C_i \right]_z - \left[-\varepsilon_b A D_{ax} \frac{dC_i}{dz} + A u_0 C_i \right]_{z+\Delta z} \pm R_i A \Delta z \quad (3.3.a)$$

O modelo cinético empregado envolve as reações de decomposição do metano, reversa de Boudouard e reversa de shift, como apresentado a seguir:



Neste modelo, considerou-se que a única reação catalítica é a de decomposição do metano. A reação reversa de Boudouard é considerada heterogênea não catalítica e a reação reversa de shift como homogênea. Faz-se necessário explicar que a reação reversa de Boudouard foi considerada, nas condições experimentais, irreversível (SOUTO, 2005). Desta forma, baseado nas expressões das reações em estudo, definem-se as seguintes taxas de reação:

$$\begin{aligned} r_{CH_4}^I &= \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \\ r_{CO_2}^{II} &= k_3 C_{CO_2} \\ r_{CO_2}^{III} &= k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \end{aligned} \quad (3.4.b-d)$$

Para determinar as taxas de reação para cada componente é necessário seguir a estequiometria das reações I, II e III, desta forma resulta:

$$\begin{aligned} r'_{CH_4} &= r_{CH_4}^I; \quad r'_{CO_2} = r_{CO_2}^{II} + r_{CO_2}^{III} \\ r'_{H_2} &= 2r_{CH_4}^I + r_{CO_2}^{III}; \quad r'_{CO} = 2r_{CO_2}^{II} + r_{CO_2}^{III} \\ r'_{H_2O} &= r_{CO_2}^{III} \end{aligned} \quad (3.5.a-e)$$

Avaliando o termo R_i presente na equação (3.6.a) para cada componente, sabendo-se que (1=CH₄, 2=CO₂, 3=H₂, 4=CO e 5=H₂O), considerando os efeitos que ocorrem no fluido ε_b e na partícula $(1-\varepsilon_p)$ e considerando ainda os fatores de efetividade a fim de corrigir as taxas de reação para o CH₄ ($r'_{CH_4} = \eta_1 r_1^I$) e CO₂ ($r'_{CO_2} = \eta_2 r_2^{II} + r_2^{III}$) tem-se:

$$\begin{aligned} R_1 &= -(1-\varepsilon_b) \eta_1 \rho_{cat} \frac{k_1 K_{CH_4} C_{p1}}{1 + K_{CH_4} C_{p1}} \\ R_2 &= -(1-\varepsilon_b) \eta_2 \rho_{cat} k_3 C_{p2} - \rho_{gas} k_2 \left(C_3 C_2 - \frac{C_4 C_5}{K_{eq}} \right) \end{aligned} \quad (3.6.a,b)$$

$$\begin{aligned}
R_3 &= 2(1 - \varepsilon_b) \eta_1 \rho_{cat} \frac{k_1 K_{CH_4} C_{p1}}{1 + K_{CH_4} C_{p1}} - \rho_{gas} k_2 \left(C_3 C_2 - \frac{C_4 C_5}{K_{eq}} \right) \\
R_4 &= 2(1 - \varepsilon_b) \eta_2 \rho_{cat} k_3 C_{p2} + \rho_{gas} k_2 \left(C_3 C_2 - \frac{C_4 C_5}{K_{eq}} \right) \\
R_5 &= \rho_{gas} k_2 \left(C_3 C_2 - \frac{C_4 C_5}{K_{eq}} \right)
\end{aligned} \tag{3.6.c-e}$$

onde os termos C_{p1} e C_{p2} indicam as concentrações de metano e dióxido de carbono na superfície das partículas, respectivamente.

Substituindo as equações (C.4.a-e) na equação (C.1), agrupando os termos, dividindo a equação resultante por $(\varepsilon_b A \Delta z)$, tomando o limite para $\Delta z \rightarrow 0$ e inserindo as condições iniciais e de contornos obtém-se:

Baseado nas suposições anteriores, nas considerações de Pacífico (2004) e no balanço diferencial de massa, o seguinte modelo, com suas respectivas condições iniciais e de contornos, foi proposto para descrever o processo de reforma de metano com CO_2 , para a fase fluida, sabendo-se ainda que, neste caso a velocidade intersticial é dada como $u = \frac{u_0}{\varepsilon_b}$.

$$\begin{cases}
\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_1}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} - R_{f1}; & 0 < z < L; \quad t > 0 \\
\frac{\partial C_2}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_2}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} - R_{f2}; & 0 < z < L; \quad t > 0 \\
\frac{\partial C_3}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_3}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_3}{\partial z^2} + R_{f3}; & 0 < z < L; \quad t > 0 \\
\frac{\partial C_4}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_4}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_4}{\partial z^2} + R_{f4}; & 0 < z < L; \quad t > 0 \\
\frac{\partial C_5}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_5}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_5}{\partial z^2} + R_{f5}; & 0 < z < L; \quad t > 0 \\
C_i = C_{i0} & \text{em } t = 0 \\
-D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z} = u(C_{ie} - C_i) & \text{em } z = 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \\
\frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 & \text{em } z = L
\end{cases} \tag{3.7-14}$$

sendo:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{f1} = \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_1 R_{fa} \\ R_{f2} = \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_2 R_{fb} + \rho_{gas} R_{fc} \\ R_{f3} = \frac{2(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_1 R_{fa} - \rho_{gas} R_{fc} \\ R_{f4} = \frac{2(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_2 R_{fb} + \rho_{gas} R_{fc} \\ R_{f5} = \rho_{gas} R_{fc} \end{array} \right. \quad (3.15-19)$$

em que:

$$R_{fa} = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{p1}}{1 + K_{CH_4} C_{p1}} : \text{a taxa de reação para o metano;}$$

$$R_{fb} = k_3 C_{p2} : \text{a taxa de reação (heterogênea) para o dióxido de carbono;}$$

$$R_{fc} = k_2 \left(C_2 C_3 - \frac{C_4 C_5}{K_{eq}} \right) : \text{a taxa de reação (homogênea) para o dióxido de carbono.}$$

Os termos η_1 e η_2 representam o fator de efetividade para o CH_4 e CO_2 , respectivamente e dados pelas equações (3.22-23). Os fatores representam efeitos difusivos e químicos, ou seja, se os efeitos de difusão são muito fortes, o fator de efetividade tende a zero e a reação ocorre numa pequena camada do grão catalítico. Pelo contrário, se ocorre regime químico, praticamente toda área superficial do catalisador é aproveitada (SOUTO, 2005).

$$\eta_1 = \frac{3D_{CH_4,ef} \left(\frac{\partial C_{p1}}{\partial r} \right)_{R_p}}{R_p \rho_{cat} R_{fa}}; \quad \eta_2 = \frac{3D_{CO_2,ef} \left(\frac{\partial C_{p2}}{\partial r} \right)_{R_p}}{R_p \rho_{cat} R_{fb}} \quad (3.20.a,b)$$

No sentido de quantificar os fatores de efetividade, os gradientes de concentração na partícula para cada componente foram determinados através da resolução do sistema de equações para o balanço de massa na partícula em coordenadas esféricas, mostrado a seguir:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_{p1}}{\partial t} = \frac{D_{1,ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p1}}{\partial r} \right) - R_{p1}; \quad 0 < r < R_p; \quad t > 0 \\ \frac{\partial C_{p2}}{\partial t} = \frac{D_{2,ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p2}}{\partial r} \right) - R_{p2}; \quad 0 < r < R_p; \quad t > 0 \\ \frac{\partial C_{p3}}{\partial t} = \frac{D_{3,ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p3}}{\partial r} \right) + R_{p3}; \quad 0 < r < R_p; \quad t > 0 \\ \frac{\partial C_{p4}}{\partial t} = \frac{D_{4,ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p4}}{\partial r} \right) + R_{p4}; \quad 0 < r < R_p; \quad t > 0 \\ \frac{\partial C_{p5}}{\partial t} = \frac{D_{5,ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p5}}{\partial r} \right) + R_{p5}; \quad 0 < r < R_p; \quad t > 0 \\ C_{pi} = C_{pi0} \quad \text{em } t = 0 \\ \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} = 0 \quad \text{em } r = 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \\ \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} = D_{i,ef} h (C_i - C_{pi}) \quad \text{em } r = R_p \end{array} \right. \quad (3.21-28)$$

sendo:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{p1} = \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_1 R_{pa} \\ R_{p2} = \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_2 R_{pb} + \rho_{gas} R_{pc} \\ R_{p3} = \frac{2(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_1 R_{pa} - \rho_{gas} R_{pc} \\ R_{p4} = \frac{2(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_2 R_{pb} + \rho_{gas} R_{pc} \\ R_{p5} = \rho_{gas} R_{pc} \end{array} \right. \quad (3.29-33)$$

em que: $R_{pa} = R_{fa}$, $R_{pb} = R_{fb}$ e $R_{pc} = R_{fc}$.

3.2.2 Adimensionalização

A adimensionalização das equações que governam a transferência de massa, assim como das condições iniciais e de contornos são feitas a partir dos seguintes grupos adimensionais:

$$Y_i = \frac{C_i}{C_T}; Y_{ie} = \frac{C_{ie}}{C_T}; X_i = \frac{C_{pi}}{C_T}; X_{i0} = \frac{C_{pi0}}{C_T}; \tau = \frac{u_0 t}{L}; \eta = \frac{r}{R_p}; Pe = \frac{uL}{D_{ax}}; Z = \frac{z}{L} \quad (3.34.a-h)$$

$$\alpha_0 = \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}; \mathbb{R}_{fi} = \frac{R_{fi} C_T u_0}{L}; \alpha_p = \frac{(1-\varepsilon_p)}{\varepsilon_p}; \gamma_i = \frac{LD_{i,ef}}{u_0 R_p^2}; Bi_{m,i} = \frac{hR_p}{D_{i,ef}} \quad (3.35.a-e)$$

$$a = C_T K_{CH_4}; \mathbb{R}_{pi} = \frac{R_{pi} C_T u_0}{L}; \mathbb{k}_1 = \frac{\rho_{cat} L k_1}{u_0 C_T}; \mathbb{k}_2 = \frac{\rho_{gas} L k_2 C_T}{u_0}; \mathbb{k}_3 = \frac{\rho_{cat} L k_3}{u_0} \quad (3.36.a-e)$$

Portanto, o modelo, na sua forma adimensional apresenta-se da seguinte forma:

Para a fase fluida:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial Y_i}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} \pm \mathbb{R}_{fi}; \quad 0 < Z < 1; \quad \tau > 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \\ Y_i = Y_{i0} \quad \text{em } \tau = 0 \\ \frac{\partial Y_i}{\partial Z} = Pe(Y_i - Y_{ie}) \quad \text{em } Z = 0 \\ \frac{\partial Y_i}{\partial Z} = 0 \quad \text{em } Z = 1 \end{array} \right. \quad (3.37-40)$$

em que:

$$\begin{aligned} \mathbb{R}_{f1} &= \alpha_0 \eta_1 \mathbb{R}_{fa} \\ \mathbb{R}_{f2} &= \alpha_0 \eta_2 \mathbb{R}_{fb} + \mathbb{R}_{fc} \\ \mathbb{R}_{f3} &= 2\alpha_0 \eta_1 \mathbb{R}_{fa} - \mathbb{R}_{fc} \\ \mathbb{R}_{f4} &= 2\alpha_0 \eta_2 \mathbb{R}_{fb} + \mathbb{R}_{fc} \\ \mathbb{R}_{f5} &= \mathbb{R}_{fc} \end{aligned} \quad (3.38.a-e)$$

sendo:

$$\mathbb{R}_{fa} = \frac{k_1 a X_1}{1 + a X_1}; \quad \mathbb{R}_{fb} = k_3 X_2; \quad \mathbb{R}_{fc} = k_2 \left(Y_2 Y_3 - \frac{Y_4 Y_5}{K_{eq}} \right) \quad (3.39.a-c)$$

Para a fase poro:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial X_i}{\partial \tau} = \frac{\gamma_i}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^2 \frac{\partial X_i}{\partial \eta} \right) \pm \mathbb{R}_{pi}; \quad 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \\ X_i = X_{i0} \quad \text{em } \tau = 0 \\ \frac{\partial X_i}{\partial \eta} = 0 \quad \text{em } \eta = 0 \\ \frac{\partial X_i}{\partial \eta} = Bi_{m,i}(Y_i - X_i) \quad \text{em } \eta = 1 \end{array} \right. \quad (3.40-43)$$

em que:

$$\begin{aligned} \mathbb{R}_{p1} &= \alpha_p \mathbb{R}_{pa}; \quad \mathbb{R}_{p2} = \alpha_p \mathbb{R}_{pb} + \mathbb{R}_{pc}; \quad \mathbb{R}_{p3} = 2\alpha_p \mathbb{R}_{pa} - \mathbb{R}_{pc} \\ \mathbb{R}_{p4} &= 2\alpha_p \mathbb{R}_{pb} + \mathbb{R}_{pc}; \quad \mathbb{R}_{p5} = \mathbb{R}_{pc} \end{aligned} \quad (3.44.a-e)$$

sendo:

$$\mathbb{R}_{pa} = \mathbb{R}_{fa}; \quad \mathbb{R}_{pb} = \mathbb{R}_{fb}; \quad \mathbb{R}_{pc} = \mathbb{R}_{fc} \quad (3.45.a-c)$$

3.2.3 Parâmetros do modelo

Os parâmetros envolvidos no modelo de transferência de massa são o coeficiente de transferência de massa para o fluido (h) o coeficiente de dispersão axial (D_{ax}), o coeficiente de difusividade efetiva (D_{ef}). Os parâmetros foram estimados a partir das correlações apresentadas abaixo:

3.2.3.1 Difusividade de A em B

Utilizou-se o método de Wilke e Lee (Poling *et al.*, 2001), representado pela equação (3.46):

$$D_{ab} = \frac{(3,03 - (0,98 / M_{ab})) \times 10^{-3} \times T^{3/2}}{P \times M_{ab} \times \sigma_{ab}^2 \times \Omega_D} \quad (3.46)$$

em que:

Ω_D = Integral de colisão;

M_{ab} = Massa molar média dos componentes, g/mol;

σ_{ab} = Comprimento característico médio, m;

3.2.3.2 Difusividade efetiva

Para a difusividade efetiva, seguindo-se a metodologia de Souto (2005), utilizou-se o modelo de Wheeler (Figueiredo, 1989) para a difusão em meios porosos:

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_\tau} \frac{1}{\frac{1}{D_{ka}} + \frac{1}{D_{ab}}} \quad (3.47)$$

sendo:

τ_τ = Tortuosidade dos poros da partícula.

A difusividade de Knudsen (D_{ka}) predomina quando o livre caminho médio das moléculas é muito maior que o raio do poro, e a resistência à difusão se dá pelos choques das moléculas com as paredes. Este coeficiente é definido pela equação (3.48):

$$D_{ka} = 9700 R_p \sqrt{\frac{T}{M_a}} \quad (3.48)$$

3.2.3.3 Coeficiente de transferência de massa

O coeficiente de transferência de massa foi calculado com o auxílio da correlação para o cálculo do número de Sherwood em leitos de recheio fornecida por Frössling (Fogler, 1999) e dada por:

$$Sh = 2 + 0,6 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (3.49)$$

Em que os grupos adimensionais Reynolds (Re), Schmidt (Sc) e Sherwood (Sh) são definidos por:

$$Re = \frac{\rho_{gas} u d_p}{\mu} \quad (3.50)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{ab}} \quad (3.51)$$

$$Sh = \frac{d_p h}{D_{ab}} \quad (3.52)$$

3.2.3.4 Dispersão axial

O coeficiente de dispersão axial foi determinado pela expressão fornecida por Ruthven (1984), conforme a equação (3.53):

$$\frac{D_{ax}}{u.d_p} = \frac{20}{\varepsilon_b} \left(\frac{D_{ab}}{u.d_p} \right) + \frac{1}{2} \quad (3.53)$$

3.3 METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

Para a solução do problema proposto inicialmente se realizou um processo de média na concentração da partícula (média na direção radial) e junto com a CIEA originou uma formulação simplificada, assim as cinco equações diferenciais parciais para a concentração na

partícula foram reduzidas a cinco equações diferenciais ordinárias em função do tempo. A técnica das equações integrais acopladas (CIEA) foi utilizada nas equações que descrevem a fase sólida (equações (3.40-43)) e a GITT foi aplicada no sistema diferencial parcial resultante.

3.3.1 Técnica das equações integrais acopladas (CIEA)

A CIEA busca a redução do número de variáveis independentes através de um processo de média, seguido da integração de toda a equação diferencial parcial, carregando informações das condições de contorno.

Assim pode-se desenvolver uma formulação simplificada para a equação diferencial parcial, através da eliminação da dependência espacial do raio da partícula, ou seja, as partículas são consideradas pequenas de tal forma que permita a aproximação $X_i(\tau, \eta) \cong \tilde{X}_i(\tau)$.

3.3.1.1 Potencial médio

Ao considerar partículas pequenas um potencial médio foi definido para X_i :

$$\tilde{X}_i(\tau) = \frac{\int_V X_i(\tau, \eta) dV}{\int_V dV} \Rightarrow \tilde{X}_i(\tau) = 3 \int_0^1 \eta^2 X_i(\tau, \eta) d\eta \quad (3.54)$$

Considerando o potencial médio definido, multiplicando a equação (3.40) por η^2 , integrando a mesma no domínio de validade ($0 \leq \eta \leq 1$) e fazendo uso da equação do potencial médio e das condições de contorno, determinam-se as seguintes EDPs:

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \tau} = 3\gamma_i B_{im} i (Y_i - X_i(\tau, 1)) \pm \tilde{\mathbb{R}}_{pi}; & \tau > 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \\ \tilde{X}_i = \tilde{X}_{i0} & \text{em } \tau = 0 \end{cases} \quad (3.55.a,b)$$

em que:

$$\tilde{\mathbb{R}}_{p1} = \alpha_p \frac{k_1 a \tilde{X}_1}{1 + a \tilde{X}_1} \quad (3.56.a)$$

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbb{R}}_{p2} &= \alpha_p \mathbb{k}_3 \tilde{X}_2 + \mathbb{k}_2 \left(\tilde{Y}_2 \tilde{Y}_3 - \frac{\tilde{Y}_4 \tilde{Y}_5}{K_{eq}} \right) \\
\tilde{\mathbb{R}}_{p3} &= 2\alpha_p \frac{\mathbb{k}_1 a \tilde{X}_1}{1 + a \tilde{X}_1} - \mathbb{k}_2 \left(\tilde{Y}_2 \tilde{Y}_3 - \frac{\tilde{Y}_4 \tilde{Y}_5}{K_{eq}} \right) \\
\tilde{\mathbb{R}}_{p4} &= 2\alpha_p \mathbb{k}_3 \tilde{X}_2 + \mathbb{k}_2 \left(\tilde{Y}_2 \tilde{Y}_3 - \frac{\tilde{Y}_4 \tilde{Y}_5}{K_{eq}} \right) \\
\tilde{\mathbb{R}}_{p5} &= \mathbb{k}_2 \left(\tilde{Y}_2 \tilde{Y}_3 - \frac{\tilde{Y}_4 \tilde{Y}_5}{K_{eq}} \right)
\end{aligned} \tag{3.56.b-e}$$

3.3.1.2 Aproximação clássica

Uma formulação simplificada para as equações diferenciais pode ser desenvolvida através da eliminação da dependência espacial, isto é, em termos de potenciais médios, essa consideração é bem aceita devido à partícula de catalisador ser pequena, o que significa que a concentração ao longo da variável espacial não deve variar significativamente, podendo-se fazer uma aproximação clássica $[X_i(\tau, 1) \equiv \tilde{X}_i(\tau)]$, onde o potencial médio é igual ao potencial na superfície. Dessa forma o modelo para a fase poro se reduz a:

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \tau} = 3\gamma_i f_i \pm \tilde{\mathbb{R}}_{pi}; \quad \tau > 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \\ \tilde{X}_i = \tilde{X}_{i0} \quad \text{em} \quad \tau = 0 \end{cases} \tag{3.57.a,b}$$

sendo:

$$f_i = Bi_{m,i} (Y_i - \tilde{X}_i) \tag{3.58}$$

3.3.2 Técnica da transformada integral generalizada (GITT)

Para obter a solução geral do modelo simplificado pela CIEA para $Y_i(Z, \tau)$ é proposto uma solução para este potencial na seguinte forma, com a finalidade de tornar o problema

original não homogêneo em um problema homogêneo e assim melhorar a convergência do comportamento das autofunções (Cotta, 1993; Cotta e Mikhailov, 1997):

$$\theta_i(Z, \tau) = Y_i(Z, \tau) - Y_{ie} \quad (3.59)$$

Isolando $Y_i(Z, \tau)$ e substituindo no modelo reduzido tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \theta_i}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial \theta_i}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta_i}{\partial Z^2} \pm \mathbb{R} f_i; \quad 0 < Z < 1; \quad \tau > 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \\ \frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \tau} = 3\gamma_i f_i \pm \tilde{\mathbb{R}} p_i; \quad \tau > 0 \\ \tilde{X}_i = \tilde{X}_{i0}; \quad \theta_i = \theta_{i0} \quad \text{em } \tau = 0 \\ \frac{\partial \theta_i}{\partial Z} = \theta_i Pe \quad \text{em } Z = 0 \\ \frac{\partial \theta_i}{\partial Z} = 0 \quad \text{em } Z = 1 \end{array} \right. \quad (3.60-64)$$

3.3.2.1 Determinação do problema auxiliar

Devido às características homogêneas das condições de contorno, o problema auxiliar para os potenciais θ_i e $\tilde{X}_i$, admitindo que os mesmos estejam em equilíbrio, está descrito pelas equações (2.65-67).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 \psi_l}{dZ^2} + \mu_l^2 \psi_l = 0; \quad 0 < Z < 1 \\ -\frac{d\psi_l}{dZ} + Pe \psi_l = 0 \quad \text{em } Z = 0 \\ \frac{d\psi_l}{dZ} = 0 \quad \text{em } Z = 1 \end{array} \right. \quad (3.65-67)$$

O qual é resolvido analiticamente para fornecer as autofunções, autovalores e norma, respectivamente:

$$\begin{aligned}
\psi_l(Z) &= \text{Cos}[\mu_l(1-Z)] \\
\mu_l \text{Sen}(\mu_l) &= Pe \text{Cos}(\mu_l), \quad l=1,2,3,\dots \\
N_l &= \frac{1}{2} \frac{\mu_l^2 + Pe^2 + Pe}{\mu_l^2 + Pe^2}
\end{aligned} \tag{3.68.a-c}$$

Em que ψ_l , μ_l e N_l , são respetivamente as autofunções, autovalores e a integral de normalização do problema (3.65-67), o qual satisfaz a seguinte propriedade de ortogonalidade:

$$\int_0^1 \tilde{\psi}_l \tilde{\psi}_j d\eta = \begin{cases} 0, & \text{se } l \neq j \\ N_l, & \text{se } l = j \end{cases} \tag{3.69}$$

Sedo $\tilde{\psi}_l$ a autofunção normalizada dada por:

$$\tilde{\psi}_l = \frac{\psi_l}{\sqrt{N_l}} \tag{3.70}$$

3.3.2.2 Determinação dos pares transformada-inversa

O problema (3.65-67) permite a definição do seguinte par transformada-inversa para os potenciais θ_i e $\tilde{X}_i$:

$$\begin{cases} \bar{\theta}_{i\ l}(\tau) = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \theta_i(Z, \tau) dZ, & \text{transformada} \\ \theta_i(Z, \tau) = \sum_{l=1}^{\infty} \tilde{\psi}_l(Z) \bar{\theta}_{i\ l}(\tau), & \text{inversa} \end{cases} \tag{3.71.a,b}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\tilde{X}}_{i\ l}(\tau) = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \tilde{X}_i(Z, \tau) dZ, \quad \text{transformada} \\ \tilde{X}_i(Z, \tau) = \sum_{l=1}^{\infty} \tilde{\psi}_l(Z) \bar{\tilde{X}}_{i\ l}(\tau), \quad \text{inversa} \end{array} \right. \quad (3.72.a,b)$$

3.3.2.3 Transformação integral do sistema de EDPs

O processo de transformação integral do sistema de equações diferenciais parciais que representa o problema se inicia com a aplicação do respectivo operador integral nas equações diferenciais, com o auxílio das condições de contorno originais e com o uso das propriedades de ortogonalidade e das fórmulas de inversão, resultando no sistema de equações diferenciais ordinárias para os potenciais $\bar{\theta}_{i\ l}(\tau)$ e $\bar{\tilde{X}}_{i\ l}(\tau)$.

Multiplicando as EDPs (originais) por $\tilde{\psi}_l(Z)$ e integrando no domínio $Z = 0$ até $Z = 1$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \left\{ \frac{\partial \theta_i}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial \theta_i}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta_i}{\partial Z^2} \pm \mathbb{R}_{fi} \right\} dZ \\ \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \left\{ \frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \tau} = 3\gamma_i f_i \pm \mathbb{R}_{pi} \right\} dZ; \quad f_i = B_{im} i (\theta_i + Y_{ie} - \tilde{X}_i) \end{array} \right. \quad (3.73.a,b)$$

Resultando no seguinte sistema diferencial ordinário acoplado e infinito:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\bar{\theta}_{i\ l}}{d\tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \sum_{j=1}^{\infty} A_{lj} \bar{\theta}_{i\ j} = -\frac{\mu_l^2}{Pe} \bar{\theta}_{i\ l} \pm \bar{q}_{i\ l}; \quad \tau > 0 \\ \frac{d\bar{\tilde{X}}_{i\ l}}{d\tau} = 3\gamma_i \bar{f}_{i\ l} \pm \bar{p}_{i\ l}; \quad \tau > 0 \\ \bar{\theta}_{i\ l} = \theta_{i0} D_l; \quad \bar{\tilde{X}}_{i\ l} = \tilde{X}_{i0} F_l \quad \text{em } \tau = 0 \end{array} \right. \quad (3.74.a-c)$$

em que os termos não-transformáveis resultam em somatórios infinitos e acoplados, cujos coeficientes do sistema são definidos por:

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{lj} = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \tilde{\psi}'_j(Z) dZ \\ \bar{f}_{il} = B_{im} i \left[\sum_{j=1}^{\infty} \int_0^1 (\tilde{\psi}_l(Z) \tilde{\psi}_j(Z) dZ) \tilde{\theta}_{ij} - \bar{X}_{il} + Y_{ie} F_l \right] \\ F_l = D_l = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) dZ; \quad \bar{q}_{il} = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \mathbb{R}_{fi} dZ \\ \bar{p}_{il} = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \tilde{\mathbb{R}}_{pi} dZ \end{array} \right. \quad (3.75.a-e)$$

Os coeficientes integrais formados pelas equações (3.75.a-c) foram resolvidos analiticamente com o auxílio do software *Mathematica* (Wolfram, 2005) e a solução resultante foi incorporada ao algoritmo utilizado.

3.3.2.4 Integração semianalítica

Os coeficientes formados pelas equações (3.75.d,e) requer a solução de integrais envolvendo as autofunções. Em alguns casos, essas integrais podem ser avaliadas numericamente, entretanto, frequentemente isso não é possível e uma integração numérica é, normalmente, necessária. A utilização de um esquema de integração numérica geral pode apresentar algumas desvantagens, especialmente para grandes autovalores, devido à natureza altamente oscilatória das autofunções. Portanto, com o objetivo de oferecer uma alternativa, um esquema de integração semianalítica é proposto (SPHAIER *et al.*, 2011). As integrais $\bar{q}_{il}$ e $\bar{p}_{il}$ são calculadas na forma:

$$\bar{q}_{il} = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \mathbb{R}_{fi} dZ = \sum_{k=1}^{NIQ} \int_{Z_{k-1}}^{Z_k} \tilde{\psi}_l(Z) \mathbb{R}_{fi} dZ \quad (3.76.a)$$

$$\bar{p}_{il} = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \tilde{\mathbb{R}}_{pi} dZ = \sum_{k=1}^{NIQ} \int_{Z_{k-1}}^{Z_k} \tilde{\psi}_l(Z) \tilde{\mathbb{R}}_{pi} dZ \quad (3.76.b)$$

sendo:

$$\begin{aligned}\mathbb{R}_{fi} &= a_k Z + b_k \\ \tilde{\mathbb{R}}_{pi} &= \tilde{a}_k Z + \tilde{b}_k\end{aligned}\tag{3.77.a,b}$$

$$\begin{aligned}a_k &= \frac{\mathbb{R}_{fi,k} - \mathbb{R}_{fi,k-1}}{\Delta Z} \\ \tilde{a}_k &= \frac{\tilde{\mathbb{R}}_{pi,k} - \tilde{\mathbb{R}}_{pi,k-1}}{\Delta Z}\end{aligned}\tag{3.78.a,b}$$

$$\begin{aligned}b_k &= \mathbb{R}_{fi,k} - a_k Z_k \\ \tilde{b}_k &= \tilde{\mathbb{R}}_{pi,k} - \tilde{a}_k Z_k \\ \Delta Z &= Z_k - Z_{k-1} = \frac{1}{NIQ}\end{aligned}\tag{3.79.a-c}$$

Substituindo as equações (3.77.a,b) nas equações (3.76.a,b) e integrando-se:

$$\begin{aligned}\bar{q}_{il} &= \sum_{k=1}^{NIQ} \left\{ \left(\int_{Z_{k-1}}^{Z_k} Z \tilde{\psi}_l(Z) dZ \right) a_k + \left(\int_{Z_{k-1}}^{Z_k} \tilde{\psi}_l(Z) dZ \right) b_k \right\} \\ \bar{p}_{il} &= \sum_{k=1}^{NIQ} \left\{ \left(\int_{Z_{k-1}}^{Z_k} Z \tilde{\psi}_l(Z) dZ \right) \tilde{a}_k + \left(\int_{Z_{k-1}}^{Z_k} \tilde{\psi}_l(Z) dZ \right) \tilde{b}_k \right\}\end{aligned}\tag{3.80.a,b}$$

em que:

$$\begin{aligned}\int_{Z_{k-1}}^{Z_k} Z \tilde{\psi}_l(Z) dZ &= \frac{\cos[\mu_l(1-Z)] - \mu_l Z \sin[\mu_l(1-Z)]}{\mu_l^2 \sqrt{N_l}} \Big|_{Z_{k-1}}^{Z_k} \\ \int_{Z_{k-1}}^{Z_k} \tilde{\psi}_l(Z) dZ &= -\frac{\sin[\mu_l(1-Z)]}{\mu_l \sqrt{N_l}} \Big|_{Z_{k-1}}^{Z_k}\end{aligned}\tag{3.81.a,b}$$

O sistema de EDOs formado pelas equações (3.73.a-c) foi resolvido numericamente pela rotina DIVPAG da biblioteca IMSL do FORTRAN 90/95. Na rotina DIVPAG (rotina apropriada para a solução de problemas de valor inicial) utilizou-se o método de Gear, para sistemas rígidos, com um erro prescrito pelo usuário de 10^{-7} .

3.3.3 Casos estudados

Para simulação deste fenômeno foram utilizados os parâmetros listados nas Tabelas 3.3 e 3.4. Os valores apresentados foram extraídos de Souto (2005) e dos parâmetros em questão, a dispersão axial, constantes de reação e fatores de efetividade precisaram ser reajustados, haja vista que o modelo proposto no presente trabalho apresenta algumas correções do modelo de Souto (2005).

Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados na simulação da reforma de metano com CO₂ e utilizando catalisador de Níquel (*Ni/γ-Al₂O₃*) para T = 750°C.

Parâmetros	Valores
Temperatura (°C)	750
Tempo de simulação (s)	2,47
Comprimento do leito (m)	0,0325
Diâmetro do leito (m)	0,022
Diâmetro da partícula (m)	0,002
Porosidade do leito	0,67
Porosidade da partícula	0,61
Vazão volumétrica (mL/min)	600
Dispersão axial (cm ² /s)	3,68x10 ⁻³
Difusividade do CH ₄ em Ar (cm ² /s)	1,8886
Difusividade do CO ₂ em Ar (cm ² /s)	1,3774
Difusividade do H ₂ em Ar (cm ² /s)	5,3041
Difusividade do CO em Ar (cm ² /s)	1,6706
Difusividade do H ₂ O em Ar (cm ² /s)	1,9793
Difusividade efetiva do CH ₄ (cm ² /s)	0,002458
Difusividade efetiva do CO ₂ (cm ² /s)	0,001488
Difusividade efetiva do H ₂ (cm ² /s)	0,006933
Difusividade efetiva do CO (cm ² /s)	0,001865
Difusividade efetiva do H ₂ O (cm ² /s)	0,002324
Viscosidade da mistura (μ P)	499,4706
Fator de efetividade do CH ₄	0,001423
Fator de efetividade do CO ₂	0,001481
k ₁ (mol/g _{cat} .s)	1,019
k ₂ (m ⁶ /g _{cat} .s.mol)	9,89 x10 ⁻⁶
k ₃ (m ³ /g _{cat} .s)	3,94 x10 ⁻⁴
K _{CH₄} (m ³ /mol)	6,47 x10 ⁻³
K _{eq}	0,75
Concentração de entrada de CH ₄ (g/m ³)	18,18
Concentração de entrada de CO ₂ (g/m ³)	70,25
Massa específica do catalisador (g/cm ³)	2,3

Fonte: Adaptado de SOUTO (2005).

Tabela 3.4 – Parâmetros utilizados na simulação da reforma de metano com CO₂ e utilizando catalisador de Níquel (Ni/γ-Al₂O₃) para T = 850°C.

Parâmetros	Valores
Temperatura (°C)	850
Tempo de simulação (s)	2,47
Comprimento do leito (m)	0,0325
Diâmetro do leito (m)	0,022
Diâmetro da partícula (m)	0,002
Porosidade do leito	0,67
Porosidade da partícula	0,61
Vazão volumétrica (mL/min)	600
Dispersão axial (cm ² /s)	3,68x10 ⁻³
Difusividade do CH ₄ em Ar (cm ² /s)	2,2066
Difusividade do CO ₂ em Ar (cm ² /s)	1,6114
Difusividade do H ₂ em Ar (cm ² /s)	6,1902
Difusividade do CO em Ar (cm ² /s)	1,9508
Difusividade do H ₂ O em Ar (cm ² /s)	2,3205
Difusividade efetiva do CH ₄ (cm ² /s)	0,002580
Difusividade efetiva do CO ₂ (cm ² /s)	0,001561
Difusividade efetiva do H ₂ (cm ² /s)	0,007276
Difusividade efetiva do CO (cm ² /s)	0,001956
Difusividade efetiva do H ₂ O (cm ² /s)	0,002439
Viscosidade da mistura (μ P)	531,3402
Fator de efetividade do CH ₄	0,003713
Fator de efetividade do CO ₂	0,003564
k ₁ (mol/g _{cat} .s)	8,61 x10 ⁻³
k ₂ (m ⁶ /g _{cat} .s.mol)	1,92 x10 ⁻⁶
k ₃ (m ³ /g _{cat} .s)	3,30 x10 ⁻⁴
K _{CH₄} (m ³ /mol)	1,12
K _{eq}	1,07
Concentração de entrada de CH ₄ (g/m ³)	16,56
Concentração de entrada de CO ₂ (g/m ³)	63,99
Massa específica do catalisador (g/cm ³)	2,3

Fonte: Adaptado de SOUTO (2005).

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi realizada uma análise de convergência de malha na solução do sistema de EDOs. Nas Tabelas 3.5 e 3.6 são apresentados os resultados de convergência para a concentração de CH₄ e CO₂, respectivamente, em três instantes de tempo. Observa-se que a mesma apresenta uma convergência, em pelo menos quatro algarismos significativos, com

tolerância de mais ou menos um algarismo, em torno de NT=100. Portanto, para os demais casos estudados, o sistema diferencial ordinário foi resolvido mantendo-se o NT=100 e NIQ=160 para a integração semianalítica.

Tabela 3.5 – Convergência para a concentração de CH₄ (mol/ m³) em T = 750°C.

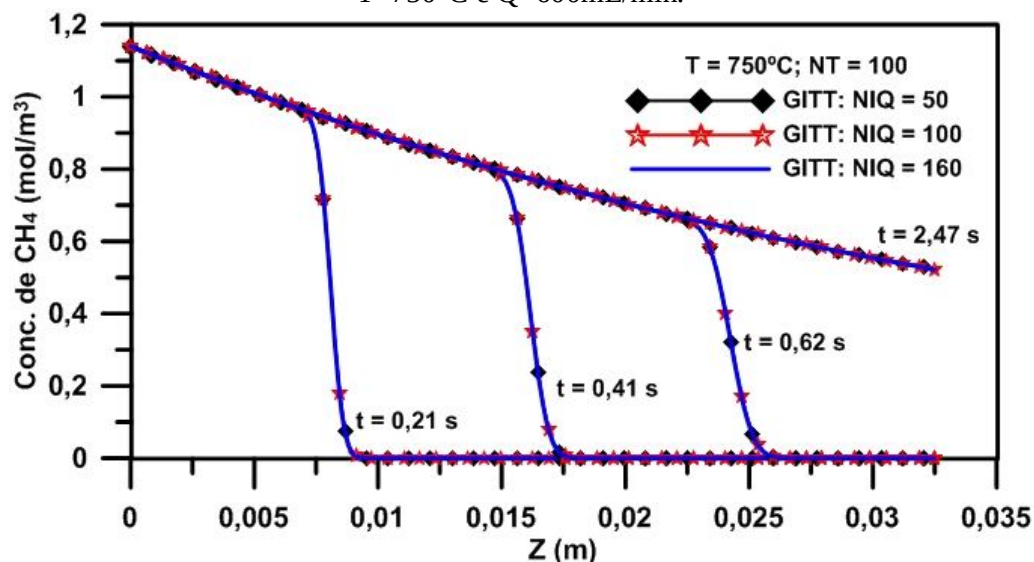
NT	t = 0,1 s		t = 0,93 s		t = 1,85 s	
	z=0,00108m	z=0,0325m	z=0,00108m	z=0,0325m	z=0,00108m	z=0,0325m
20	1,11196	0,00108	1,11852	0,52175	1,11809	0,52427
30	1,10690	-0,00121	1,11483	0,52155	1,11483	0,52327
40	1,11189	0,00006	1,11572	0,52154	1,11230	0,52278
50	1,10901	0,00027	1,11286	0,52153	1,11122	0,52248
60	1,11054	-0,00013	1,11209	0,52153	1,11117	0,52229
70	1,10958	0,00000	1,11198	0,52153	1,11139	0,52215
80	1,11007	0,00003	1,11177	0,52153	1,11137	0,52205
90	1,10987	-0,00002	1,11132	0,52153	1,11104	0,52197
100	1,10996	0,00000	1,11085	0,52154	1,11064	0,52191
110	1,10993	0,00000	1,11060	0,52154	1,11044	0,52186
120	1,10994	0,00000	1,11057	0,52153	1,11045	0,52182
130	1,10993	0,00000	1,11064	0,52153	1,11053	0,52178

Tabela 3.6 – Convergência para a concentração de CO₂ (mol/ m³) em T = 750°C.

NT	t = 0,1 s		t = 0,93 s		t = 1,85 s	
	z=0,00108m	z=0,0325m	z=0,00108m	z=0,0325m	z=0,00108m	z=0,0325m
20	1,57403	0,00173	1,62455	0,82512	1,58359	0,82735
30	1,57127	-0,00183	1,58914	0,82495	1,58013	0,82644
40	1,57674	0,00008	1,58067	0,82497	1,57775	0,82603
50	1,57405	0,00041	1,57818	0,82499	1,57675	0,82580
60	1,57591	-0,00020	1,57744	0,82500	1,57664	0,82565
70	1,57442	0,00000	1,57725	0,82501	1,57675	0,82554
80	1,57543	0,00005	1,57699	0,82503	1,57665	0,82547
90	1,57490	-0,00002	1,57657	0,82504	1,57633	0,82541
100	1,57528	0,00000	1,57618	0,82505	1,57600	0,82537
110	1,57514	0,00000	1,57597	0,82505	1,57584	0,82533
120	1,57525	0,00000	1,57595	0,82506	1,57584	0,82530
130	1,57522	0,00000	1,57598	0,82506	1,57588	0,82527

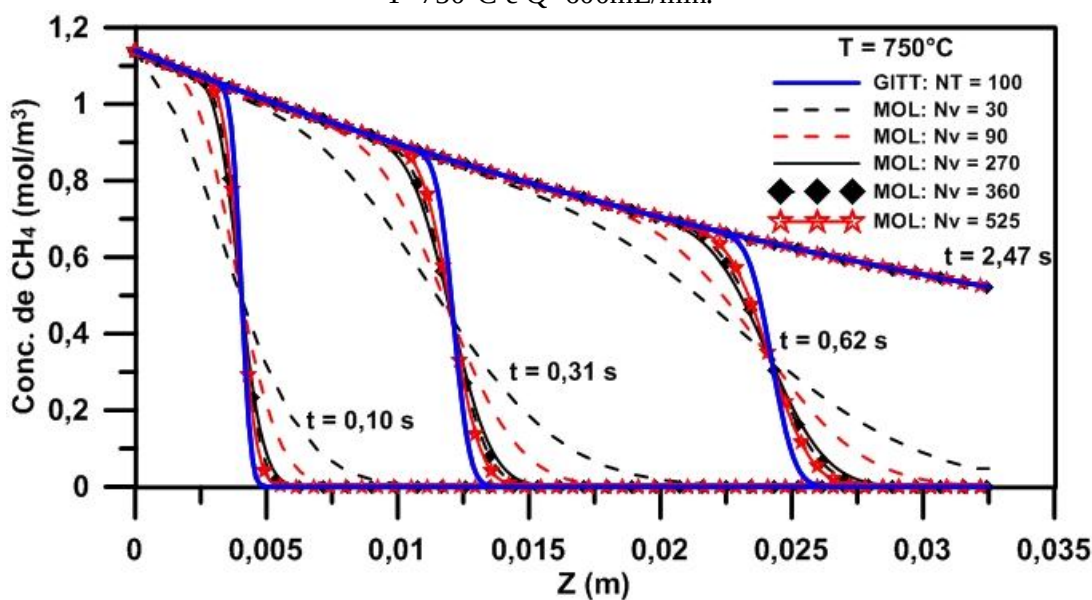
No Gráfico 3.1 tem-se o perfil de concentração para o CH₄ variando-se o NIQ para observar se a malha na integral semianalítica interfere de forma significativa nos resultados. Nota-se que mantendo o número de termos igual a 100 e com NIQ = 160 os resultados já estão perfeitamente convergidos.

Gráfico 3.1 – Análise do número de termos na integral semianalítica. Condições: $P=1\text{atm}$, $T=750^\circ\text{C}$ e $Q=600\text{mL/min}$.



Conforme pode-se observar no Anexo B o modelo proposto também foi solucionado pelo método das linhas com volumes finitos, portanto faz-se necessário ainda uma análise de convergência para o número de volumes de controle (N_v) utilizado. Nota-se no Gráfico 3.2 que o método das linhas apresenta uma lenta convergência se comparado com os resultados obtidos pela GITT com $NT = 100$. Caso um número maior de volumes de controle pudesse ser utilizado os resultados apresentariam melhor concordância, o que não foi possível por problemas de memória computacional e até limitações do próprio software utilizado.

Gráfico 3.2 – Análise de convergência para o método das linhas. Condições: $P=1\text{atm}$, $T=750^\circ\text{C}$ e $Q=600\text{mL/min}$.



3.4.1 Análise dos perfis de concentração

Os perfis de concentração mostrados a seguir correspondem à vazão de 600 mL/min para todos os componentes na temperatura de 750°C. Conforme observado por Souto (2005), com os dados experimentais das operações do processo de reforma do metano que foram obtidos na saída do reator de leito fixo, foi possível identificar validações do modelo, comparando-se os níveis de concentração estimados para a posição de descarga do reator com aqueles medidos experimentalmente. Nos Gráficos 3.3 a 3.7 os valores das concentrações experimentais estão destacados em pontos posicionados na saída do reator, onde se completam os perfis previstos pelo modelo.

O modelo proposto estabelece boas previsões para reagentes e produtos, no regime permanente (regime estudado por Souto (2005)), com pequenos desvios para o dióxido de carbono e hidrogênio. Entretanto essas previsões foram melhores que os resultados de Souto (2005) o que pode ser devido às pequenas correções em alguns termos do modelo que não diferenciavam os fenômenos que ocorriam na partícula ($1 - \varepsilon_b$) e fora dela (ε_b). O modelo proposto por Souto, 2005 pode ser mais bem verificado no Anexo C para maiores observações.

Nota-se que no regime transiente um perfil em forma de onda para todos os componentes em questão, até alcançar a curva do regime permanente no qual os resultados obtidos não apresentam mais variações com o tempo.

Gráfico 3.3 - Perfil de concentração para o CH₄ ao longo do leito e em função do tempo.
Condições: P=1atm, T=750°C e Q=600mL/min.

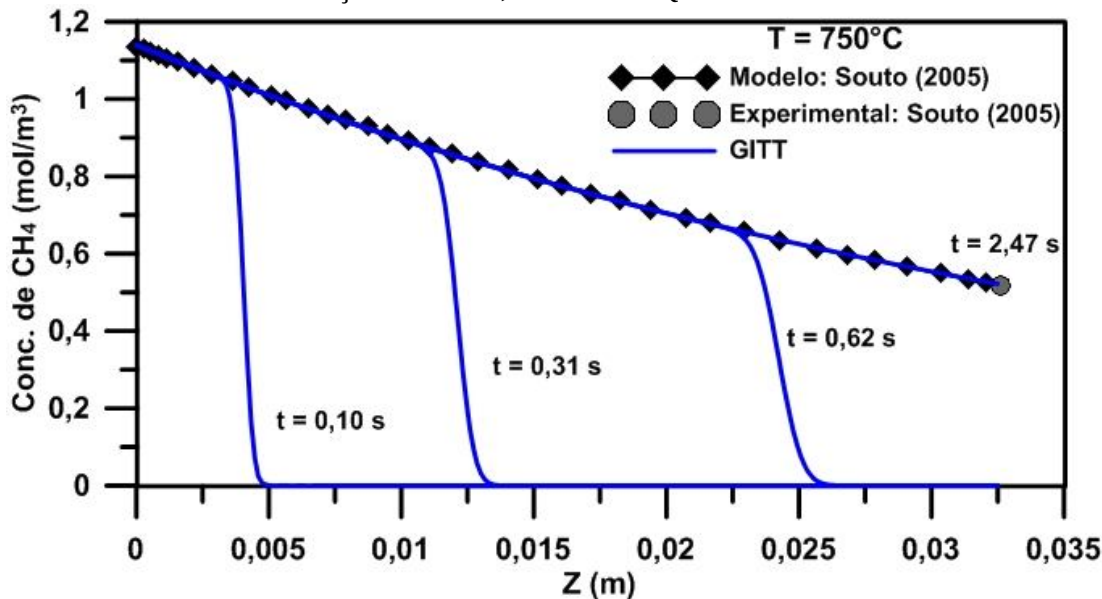


Gráfico 3.4 - Perfil de concentração para o CO_2 ao longo do leito e em função do tempo.
Condições: $P=1\text{atm}$, $T=750^\circ\text{C}$ e $Q=600\text{mL/min}$.

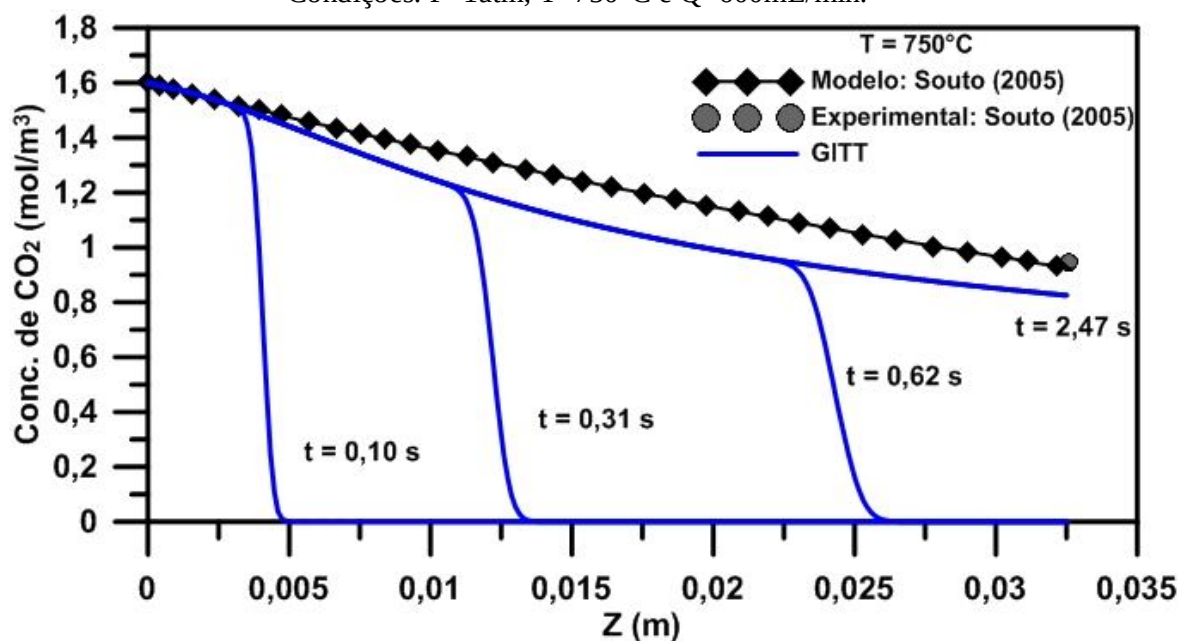


Gráfico 3.5 - Perfil de concentração para o H_2 ao longo do leito e em função do tempo.
Condições: $P=1\text{atm}$, $T=750^\circ\text{C}$ e $Q=600\text{mL/min}$.

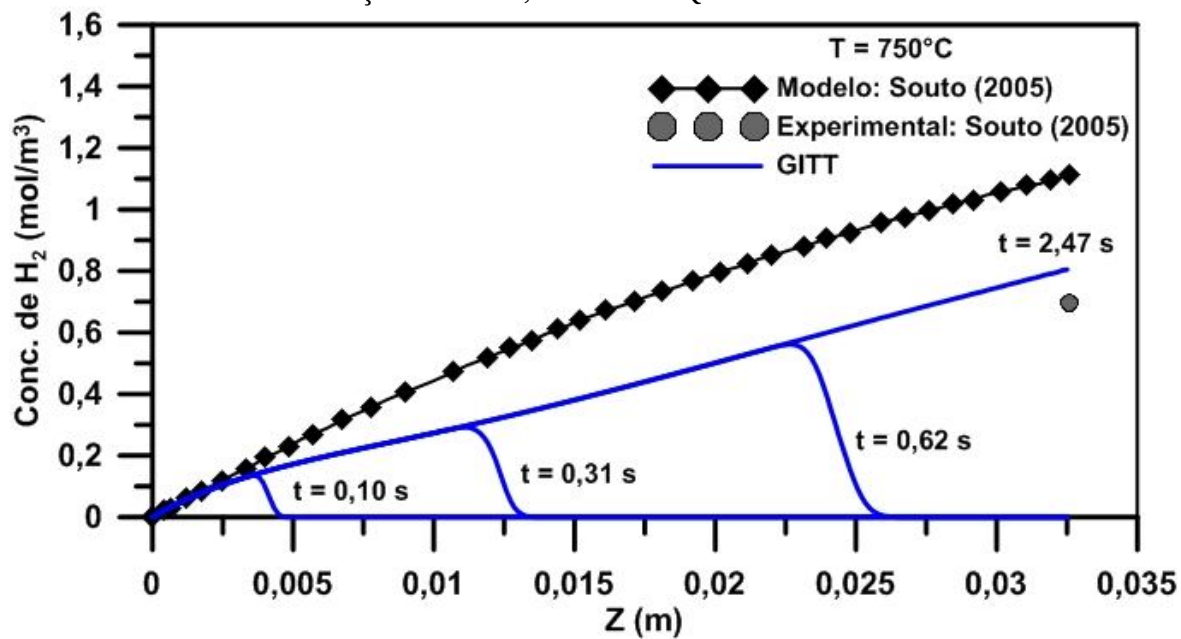


Gráfico 3.6 - Perfil de concentração para o CO ao longo do leito e em função do tempo.
Condições: $P=1\text{atm}$, $T=750^\circ\text{C}$ e $Q=600\text{mL/min}$.

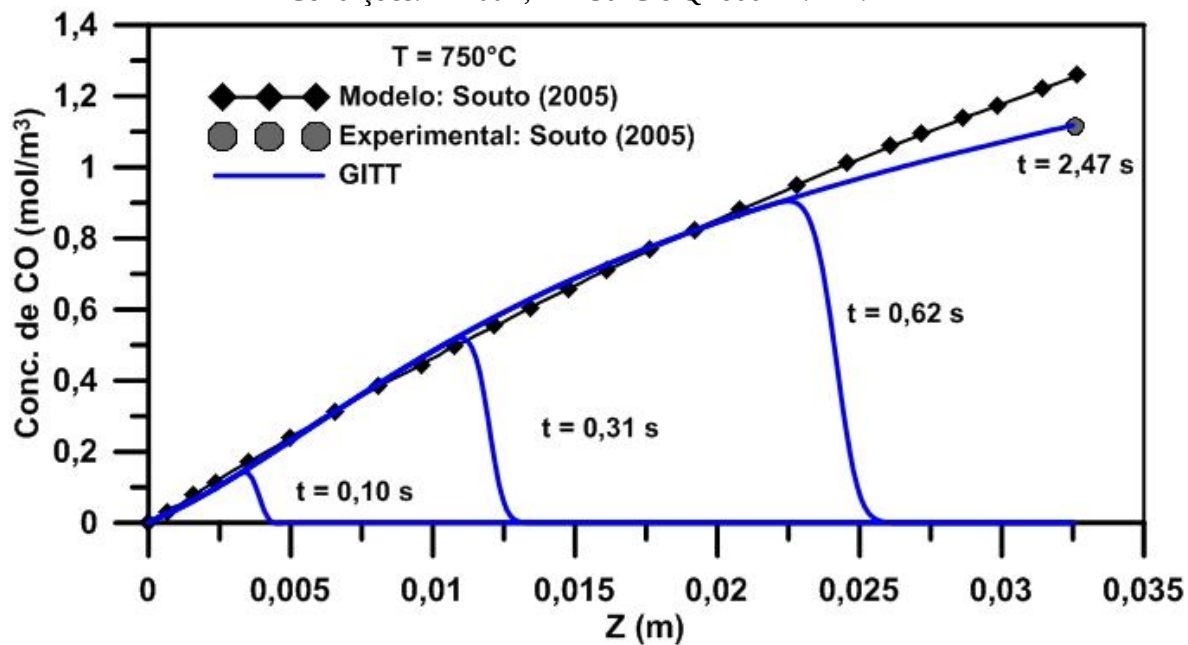
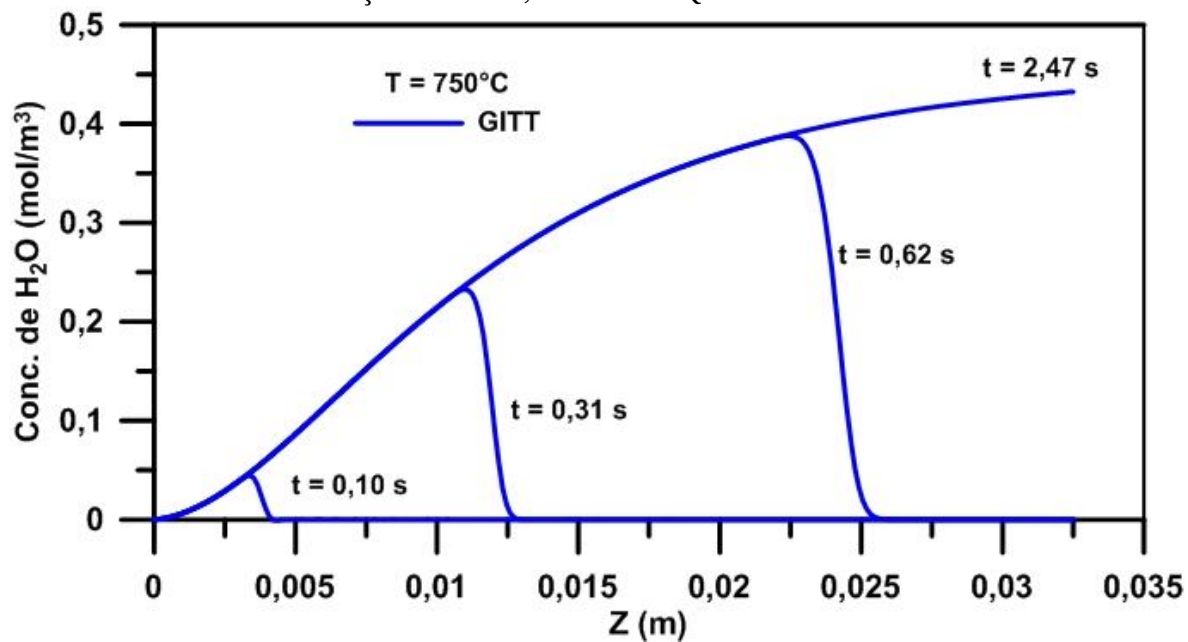


Gráfico 3.7 - Perfil de concentração para a H_2O ao longo do leito e em função do tempo.
Condições: $P=1\text{atm}$, $T=750^\circ\text{C}$ e $Q=600\text{mL/min}$.



3.4.2 Efeito da temperatura

Nos Gráficos 3.8 a 3.12 têm-se os perfis de concentração de todos os componentes envolvidos para as temperaturas de 750 e 850°C. Nota-se, novamente que o modelo proposto estabelece boas previsões para reagentes e produtos, no regime permanente e em alguns casos melhores que as obtidas por Souto (2005).

Gráfico 3.8 – Efeito da temperatura no perfil de concentração do CH₄. Condições: P=1atm e Q=600mL/min.

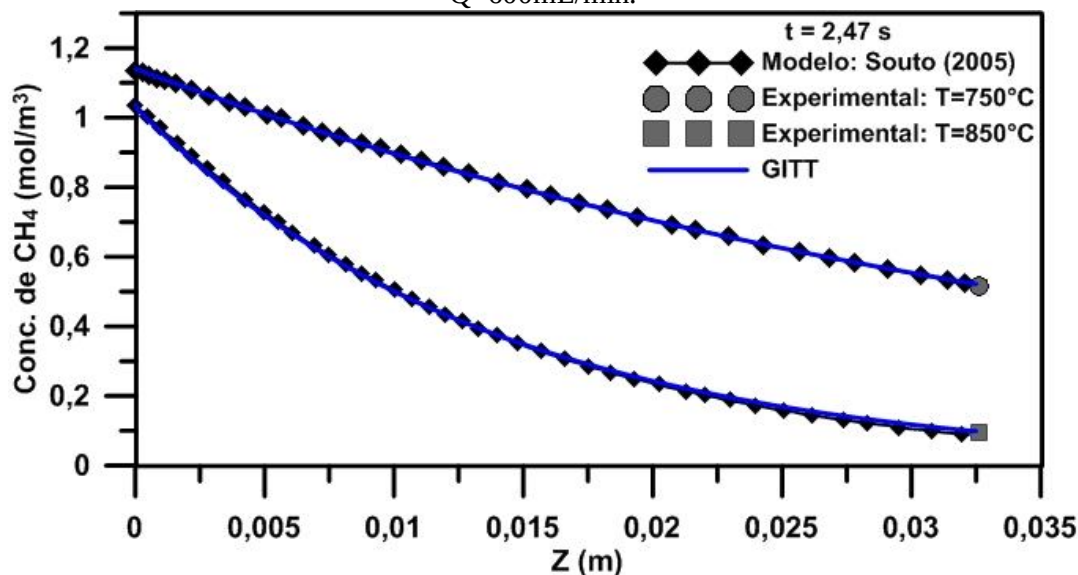


Gráfico 3.9 – Efeito da temperatura no perfil de concentração do CO₂. Condições: P=1atm e Q=600mL/min.

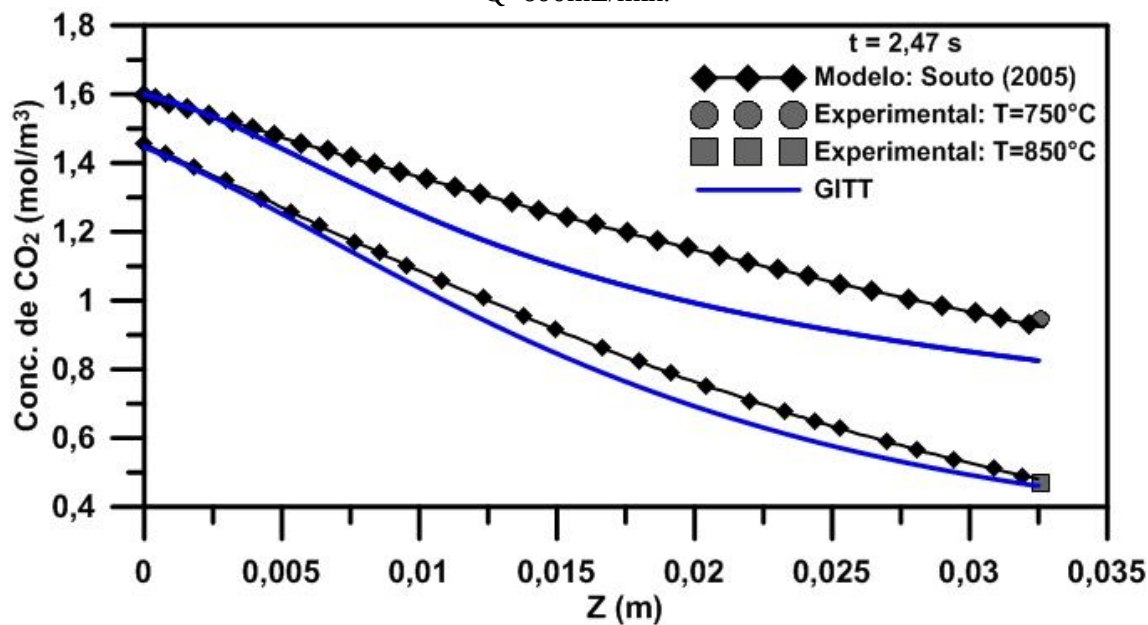


Gráfico 3.10 – Efeito da temperatura no perfil de concentração do H_2 . Condições: $P=1\text{atm}$ e $Q=600\text{mL/min}$.

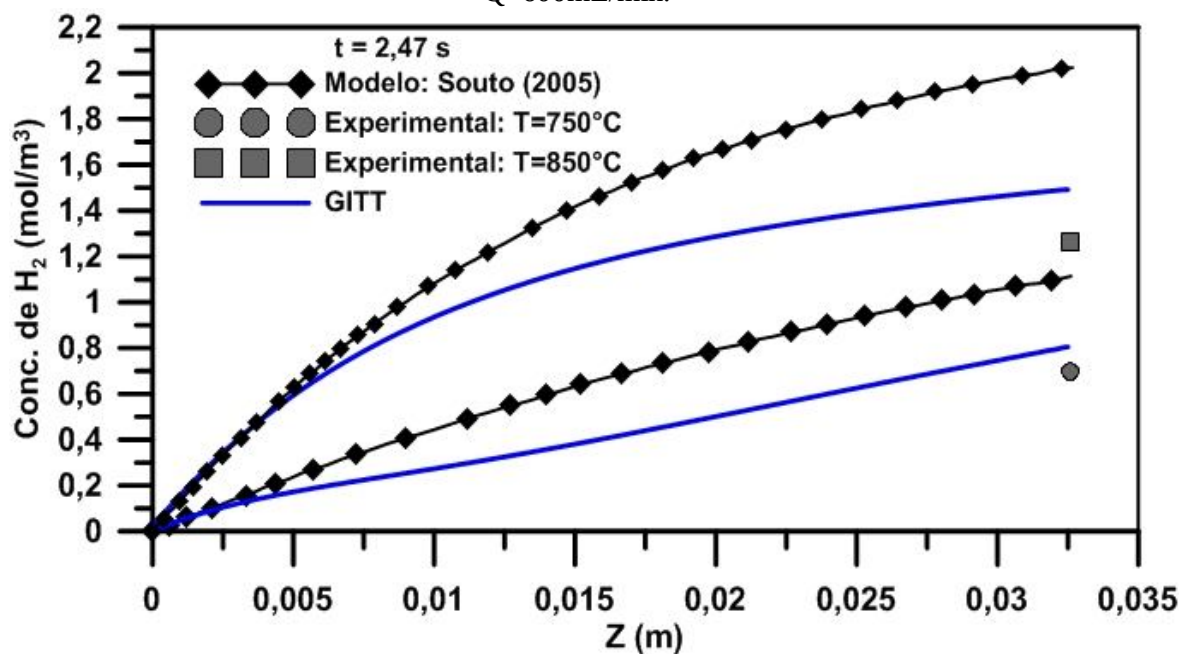


Gráfico 3.11 – Efeito da temperatura no perfil de concentração do CO . Condições: $P=1\text{atm}$ e $Q=600\text{mL/min}$.

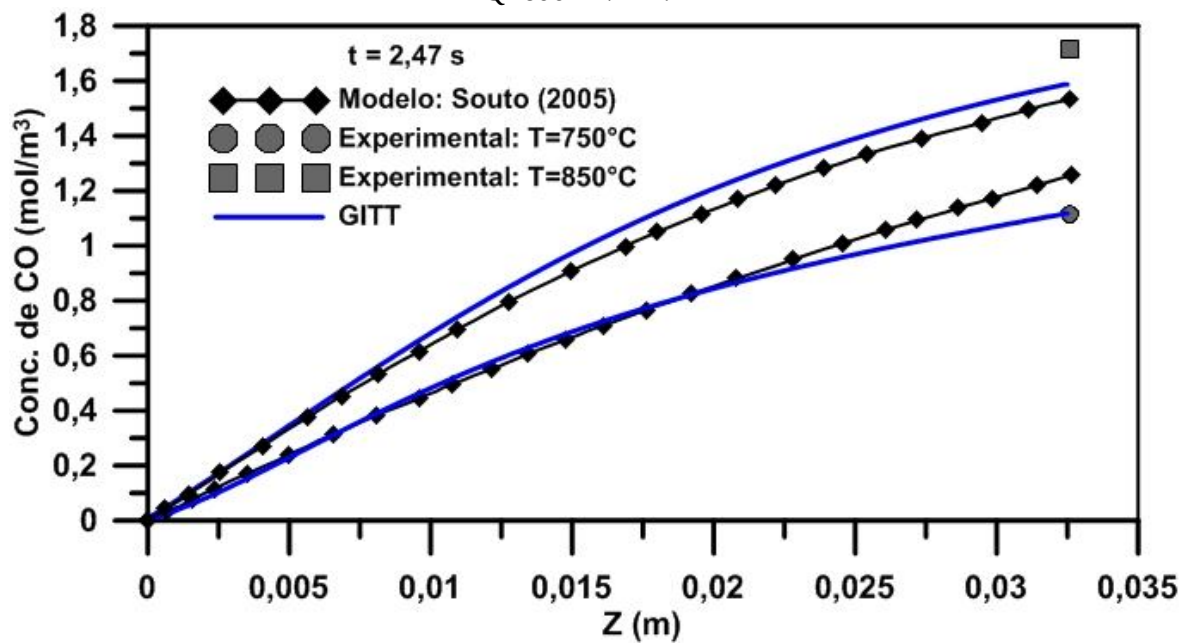
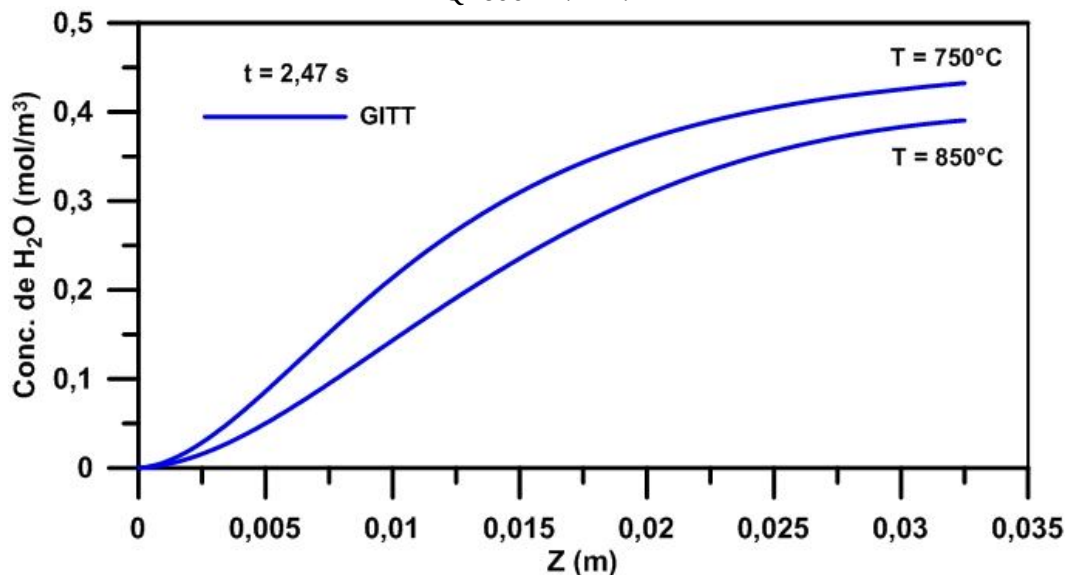


Gráfico 3.12 – Efeito da temperatura no perfil de concentração de H₂O. Condições: P=1atm e Q=600mL/min.



3.4.3 Análise das conversões e rendimentos

Os resultados experimentais obtidos por Souto (2005) permitem avaliar o desempenho do processo de reforma do metano com dióxido de carbono, o qual pode ser expresso em termos das conversões dos reagentes e do rendimento em produtos.

Conversão e rendimento estimados para o processo de reforma estão assim definidos:

- conversão:

$$X_i^{conv} = \frac{C_{ie} - C_i}{C_{ie}} \times 100, \quad i = CH_4 \text{ e } CO_2 \quad (3.82)$$

- rendimento:

$$R_i^{rend} = \frac{C_i}{C_{1e} + C_{2e}} \times 100, \quad i = H_2, CO, CO + H_2 \quad (3.83)$$

Observa-se no Gráfico 3.13 que, em termos de conversão, há uma excelente previsão para o metano e um desvio para o dióxido de carbono, o que era de se esperar da análise dos Gráficos 3.3 e 3.4. Da mesma forma que no Gráfico 3.14, o desvio da previsão do modelo em relação ao H₂ acarretou um desvio para o gás de síntese, o que também poderia se inferir dos Gráficos 3.5 e 3.6.

Gráfico 3.13 – Conversões para o CH_4 e CO_2 ao longo do leito no regime permanente. Condições: $P=1\text{atm}$, $T=750^\circ\text{C}$ e $Q=600\text{mL/min}$.

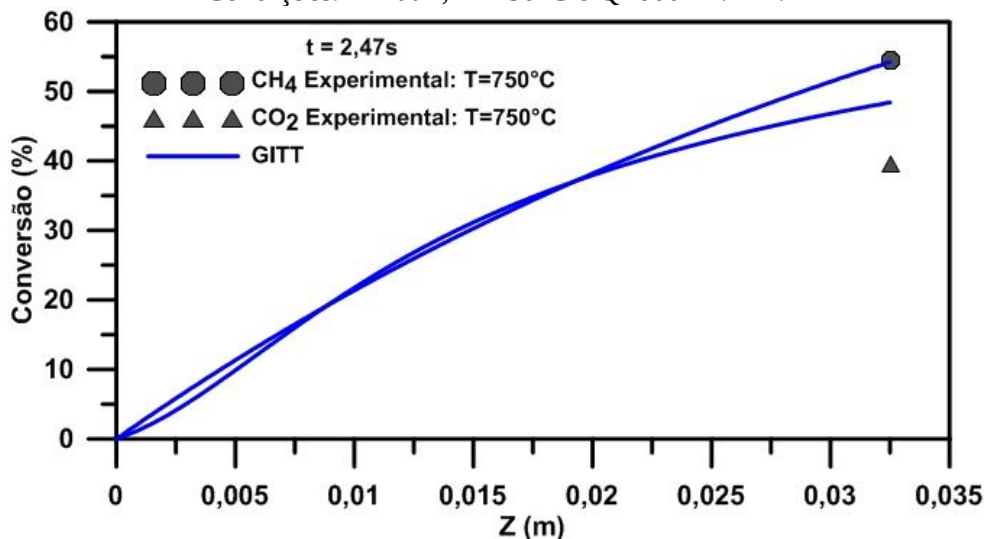
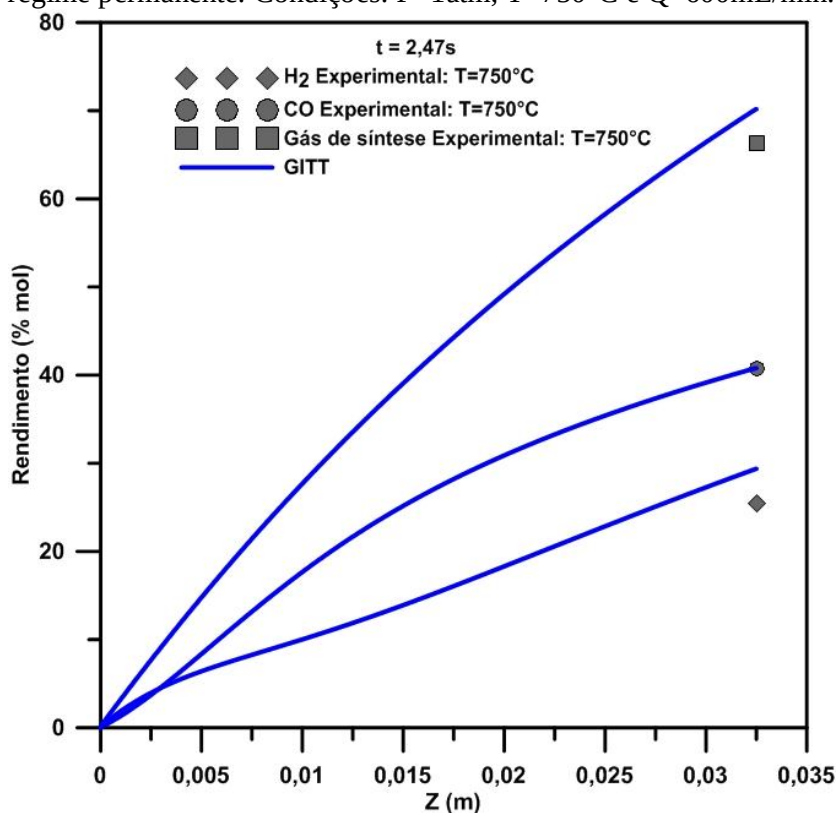


Gráfico 3.14 – Rendimentos para a CO , H_2 e gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) ao longo do leito no regime permanente. Condições: $P=1\text{atm}$, $T=750^\circ\text{C}$ e $Q=600\text{mL/min}$.



Nota-se no Gráfico 3.15 que, em termos de conversão, há uma excelente previsão para o metano e o dióxido de carbono, o que era de se esperar da análise dos Gráficos 3.8 e 3.9. Da mesma forma que no Gráfico 3.16, os desvios das previsões do modelo em relação ao H_2 e

CO, acarretaram um desvio para o gás de síntese, o que também poderia se inferir dos Gráficos 3.10 e 3.11.

Gráfico 3.15 – Conversões para o CH₄ e CO₂ ao longo do leito no regime permanente.
Condições: P=1atm, T=850°C e Q=600mL/min.

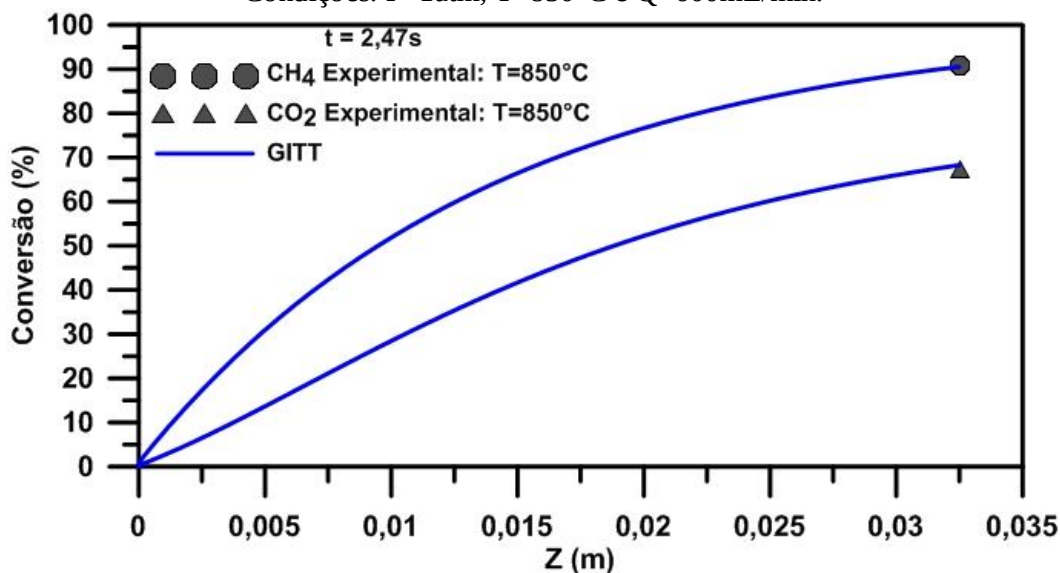
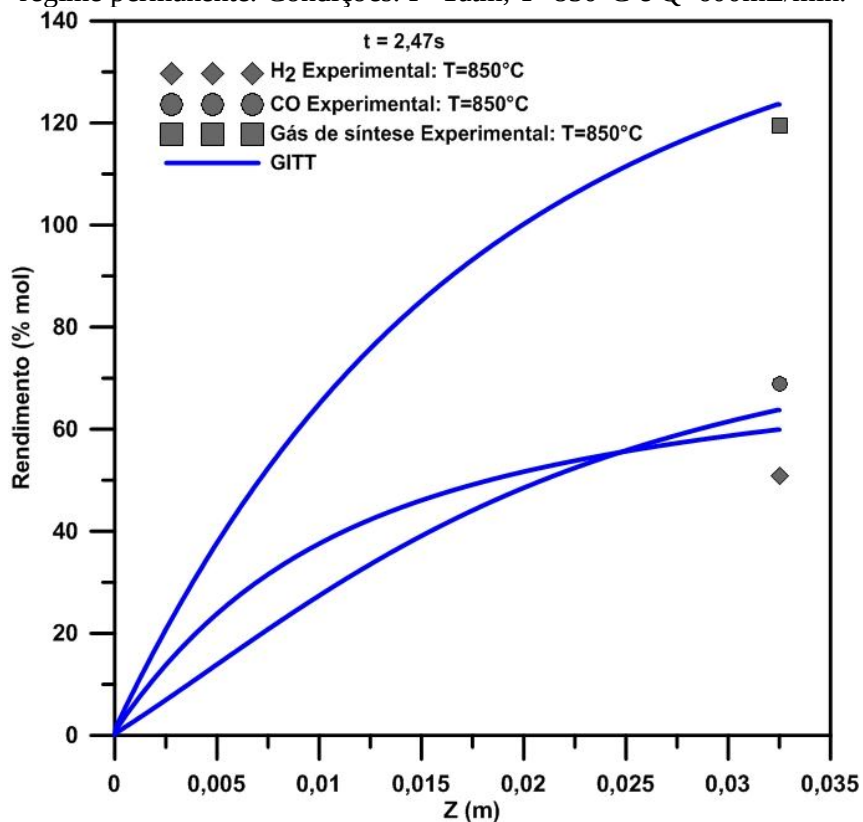


Gráfico 3.16 – Rendimentos para a CO, H₂ e gás de síntese (CO + H₂) ao longo do leito no regime permanente. Condições: P=1atm, T=850°C e Q=600mL/min.



3.5 CONCLUSÕES

A formulação adotada neste trabalho demonstra que não é necessário estudar a distribuição de concentração em função do raio da partícula uma vez que os resultados tiveram boa concordância com os resultados numéricos e boas previsões para os resultados experimentais. Embora a formulação melhorada elimine a coordenada radial, ela incorpora ao modelo os fenômenos de transferência de massa na superfície da partícula.

Pode-se verificar que o modelo matemático aplicado à reforma de metano com dióxido de carbono foi capaz de descrever os resultados experimentais. As soluções numéricas das equações do modelo, em termos dos quatro principais componentes do processo mais a água, permitiram simulações dos perfis de concentração destes componentes.

A formulação matemática melhorada obtida pela CIEA juntamente com a aplicação da GITT são metodologias que se mostraram eficazes na resolução do problema de transferência de massa, uma vez que os resultados apresentaram boa concordância com os dados experimentais e representaram de forma mais correta se comparado com o modelo apresentado na literatura.

CAPÍTULO 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1 CONCLUSÕES GERAIS

Um estudo do processo de extração usando fluidos supercríticos e reforma de metano com dióxido de carbono foi desenvolvido no presente trabalho. A modelagem matemática dos problemas físicos foi feita através das equações de conservação de massa das espécies químicas, que foram resolvidas através da técnica GITT, a qual demonstrou ser capaz de resolver com eficácia os problemas analisados. A excelente concordância dos resultados numéricos do presente estudo com os da literatura demonstrou a coerência desta abordagem e adequação para aferir resultados para essa classe de problemas.

No estudo apresentado no Capítulo 2 para a extração de β -caroteno, óleo de sementes de gergelim, óleo de canola e óleo de prirrioca, observou-se que a aplicação da GITT na solução das equações do balanço de espécies, conduziu para resultados satisfatórios, pois o modelo matemático solucionado pela GITT conseguiu acompanhar a tendência física da extração, conforme os dados experimentais presentes na literatura.

O Capítulo 3 abordou o problema de reforma de metano com dióxido de carbono, em leito fixo, utilizando a GITT como metodologia de solução das equações provenientes do balanço de espécies no reator catalítico. Nesse capítulo mostrou-se que a GITT foi capaz de solucionar as equações do modelo e que os resultados obtidos mostraram uma boa concordância com os previamente reportados na literatura.

4.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Continuação do presente estudo utilizando novas metodologias de solução, inclusive a estimativa de parâmetros ótimos dos processos através do problema inverso.

Comparar os resultados obtidos com novos dados experimentais e se possível realizar experimentos para a comparação.

Desenvolver novos modelos cinéticos para a reforma de metano incorporando os mesmos nas equações de transporte de espécies a fim de se produzir resultados mais confiáveis.

Detalhamento do modelo aplicado, incluindo possíveis efeitos de desativação por formação de coque nas parcelas correspondentes às taxas de reação.

Tentar aplicar um modelo para a modelagem e simulação de reforma de etanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN, K.; BAK HANSEN, J. H.; CHRISTENSEN, T. S.; DYBKJAER, I.; SEIER CHRISTENSEN, P.; STUP NIELSEN, C.; WINTER MADSEN, S. E. L.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Technologies for Large-scale gas conversion. **Applied Catalysis A: General**, vol.221, p.379-387, 2001.

ANIKEEV, V. e FAN, M. **Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications**, Elsevier B. V., 2014.

ARAÚJO, A. S. **Desenvolvimento de catalisadores zeolíticos destinados à reforma do metano**. Campina Grande: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2006. Tese (Doutorado).

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A: General**, vol.176, p.159-176, 1999.

AMORIM, J. A. **Influência de fatores agronômicos na solubilidade, na atividade antioxidante e no rendimento do óleo essencial de Alecrim Pimenta (Lippia Sidides Cham.) em CO₂ Pressurizado**. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2002. Dissertação (Mestrado).

BARROSO, M.S. T.; VILLANUEVA, G.; LUCAS, A. M.; PEREZ, G. P.; VARGAS, R. M. F.; BRUN, G. W.; CASSEL, E. Supercritical fluid extraction of volatile and non-volatile compounds from *Schinus molle* L. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol.28, n.2, p. 305-312, 2011.

BARTLE, K. D.; CLIFFORD, A. A.; HAWTHORNE, S. B.; LANGENFELD, J. J.; MILLER, D. J.; ROBINSON, R. A model for dynamic extraction using a supercritical fluid. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol.3, p.143-149, 1990.

BERNARDO-GIL, M. G.; RIBEIRO, M. A.; ESQUÍVEL, M. M. Produção de extractos para a indústria alimentar: uso de fluidos supercríticos. Indústria Alimentar, **Boletim de Biotecnologia**, v.73, p. 14-21, 2002.

BRUNNER, G. **Gas extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes**. 1.ed. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994.

BRUNNER, G. Industrial process development Countercurrent multistage gas extraction (SFE) processes, **The Journal of Supercritical Fluids**, v.13, p. 283-301, 1998.

CARDOSO, S. A. **A técnica da transformada integral na modelagem e simulação de processos de separação de metais por membranas difusivas poliméricas**. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, UFPA. Belém, 2010.

CONTE M., IACOBAZZI A., ROCHETTI M., VELLONE R., Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the art and technological perspectives, **Journal Power Sources**, vol.100, p.171, 2001.

COTTA, R. M. Hybrid numerical-analytical approach to nonlinear diffusion problems, **Num. Heat Transfer - Part B**, vol. 127, p.217-226, 1990.

COTTA, R. M. Benchmark results in computational heat and fluid flow: the integral transform method, **Int. J. Heat & Mass Transfer** (Invited Paper), vol. 37, Suppl. 1, p. 381-394, 1994.

COTTA, R. M. **The Integral Transform Method in Thermal and Fluids Sciences and Engineering**, Begell House, New York, 1998.

COTTA, R. M., e MIKHAILOV, M. D. **Hybrid methods and symbolic computations**, in: Handbook of Numerical Heat Transfer, 2nd edition, Chapter 16, Eds. W.J. Minkowycz, E.M. Sparrow, and J.Y. Murthy, John Wiley, New York, 2006.

COTTA, R. M. e MIKHAILOV, M. D. **Heat Conduction: Lumped Analysis, Integral Transforms, Symbolic Computation**, Wiley-Interscience, Chichester, UK, 1997.

COTTA, R. M. **Integral transforms in computational heat and fluid flow**. 1. ed. USA: Florida, p.340, 1993.

COTTA, R. M; MIKHAILOV, M. D. Unified integral transform method. **Journal Braz. Assoc. Mech. Sciences**, RBCM (Invited Paper), vol. 12, p. 301-310, 1990.

COTTA, R. M; MIKHAILOV, M.D. The integral transform method, **Appl. Math. Modeling**, vol. 17. p. 156-161, 1993.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**, 2ª ed, Editora da Unicamp, Campinas, 2002.

DIEHL, L. C. P. **Extração e fracionamento de compostos com princípios ativos de própolis usando o dióxido de carbono supercrítico**. 2008. 248f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas, Campinas, 2008.

ELIZONDRO, E.; MORENO, E.; CABRERA, I.; CÓRDOBA, A.; SALA, S.; VECIANA, J.; VENTOSA, N. Liposomes and other vesicular systems: structural characteristics, methods of preparation, and use in nanomedicine, **Progress in Molecular Biology and Translation Science**, vol. 104, p. 1-52, 2011.

ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D.Y. Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition. **Catalysis Today**, vol. 77, p. 225-235, 2002.

FERREIRA, R. L. P.; BOMTEMPO, J. V.; ALMEIDA, E. L. F. **Estudo das inovações tecnológicas em GTL com base em patentes: o caso Shell**. 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2003.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian/Lisboa, 1989.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Editora Livros Técnicos e Científicos (LTC), terceira edição (1999).

GHOREISHI, S. M.; SHARIFI, S. Modeling of supercritical extraction of Mannitol from plane tree leaf. **J. Pharmaceut. Biomed. Anal.**, vol. 24, p. 1073-1048, 2001.

HE, C. H.; YU, Y. S. New Equation for Infinite-Dilution Diffusion Coefficients in Supercritical and High-Temperature Liquid Solvents. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol.37, p. 3793-3798, 1998.

GOTO, M.; SATO M.; HIROSE, T. Supercritical carbon dioxide extraction of carotenoides from carrots, in: **6th Int. Congress on Engineering and Food**, Makuhari Messe Chiba, Japan, May, 1987.

HERMITE, M. Ch. Sur la Formule d'Interpolation de Lagrange, **J. Crelle**, vol. 84, 1878.

HONARVAR, B.; SAJADIAN, S. A.; KHORRAN, M.; SAMIMI, A. Mathematical modeling of supercritical fluid extraction of oil from canola and sesame seeds. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol.30, n.1, p. 159-166, 2013.

IMSL Library, MATH/LIB, Houston, TX, 1987.

JAHN, G. B. **Extração supercrítica do óleo de farelo de arroz e obtenção de frações enriquecidas em γ -orizanol**. 2004. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química e de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

KNUPP, D. C. **Análise de problemas conjugados em microdissipadores térmicos por transformada integral em domínio único e técnicas ópticas não intrusivas**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, COPPE, UFRJ. Rio de Janeiro, 2013.

LI, Y.; CHEN, J.; CHANG, L. Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from eitknecht compound precursor. **Applied Catalysis**, vol. 163, p. 45-57, 1997.

LUNSFORD, J.H., Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, **Catalysis Today**, vol. 63, p. 165, 2000.

MACÊDO, E. N. **Simulação computacional e estimativa de propriedades termofísicas na combustão de troncos cilíndricos de madeira**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade do Rio de Janeiro, COPPE, UFRJ. Rio de Janeiro, 1998.

MACÊDO, E. N.; MACHADO, L. F. G.; PEREIRA, T. J. G.; FERREIRA, J. L. **Modelagem matemática do processo de extração supercrítica: modelo de duas fases com equilíbrio não linear**. XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Maceió, 2013. **Anais**.

MACHADO, T. E. **Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni-Al: taxa da reação e regeneração do catalisador**. Porto Alegre: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007. Dissertação (Mestrado).

MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**, 2^a ed, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2004.

MARK, M. F.; MARK F.; MAIER W. F. Reaction kinetics of the CO₂ reforming of methane. **Chem. Eng. Technology**, vol. 20, p. 361-370, 1997.

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical fluid extraction: Principles and**

Practice. Boston. Butterworth-Heinemann, 1994.

MUKHOPADHYAY, M. **Natural extract using supercritical carbon dioxide.** 1nd ed., Florida, CRC Press LLC, 2000.

NAIK, S. N., LENTZ, H., MAHESHWARI, R. C. Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid-vapor equilibrium conditions. **Fluid Phase Equilibria**, vol. 49, p. 115-126, 1989.

NGUYEN, K.; BARTON, P.; SPENCER, J. S. Supercritical carbon dioxide extraction of vanilla. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol.4, p. 40-46, 1991.

ÖZISIK, M. N; MURRAY, R. L. On the solution of linear diffusion problems with variable boundary conditions parameters, **Journal of Heat Transfer**, vol. 96, p. 48-51, 1974.

PACÍFICO, J. A. **Cinética do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado.** Dissertação de Mestrado/UFPE, 2004.

PEREIRA, T. J. G.; MACHADO, L. F. G.; FERREIRA, J. L.; MACÊDO, E. N. **Mathematical modeling of supercritical extraction: model of two phases with linear equilibrium.** XXXIV Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering, Pirenópolis, 2013. **Anais.**

PEREZ-LOPEZ, O. W.; FAGGION, P.; LANSARIN, M. A. **Influence of the catalyst activation on the production of carbon nanotubes by methane decomposition.** In: III Congresso Brasileiro de Carbono, Rio de Janeiro, 2005. **Anais.**

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids.** Fifth Ed., McGraw-Hill Co. Inc., New York, 2001.

RECANSSENS, F.; ABAROUDI, K.; TRABELSI, F.; CALLOUD-GABRIEL, B. Mass transport enhancement in modified supercritical fluid. **Industrial Engineering Chemistry Research**, vol. 38, p. 3505-3518, 1999.

REVERCHON, E.; DONSI, G.; OSSEO, L. S. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 32, p. 2721-2726, 1993.

ROY, C.; GOTO, M.; HIROSE, T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide, **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 35, p. 607-612, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, 1984.

SANDERS, N. **Food legislation and the scope for increased use of near-critical fluid extraction operations in the food, flavouring and pharmaceutical industries**. In: KING, M. B. e BOTT, T. R. Extraction of natural products using near-critical solvents. London: Chapman & Hall, 325p. Cap.2, p. 35-29, 1993.

SANTOS, N. S. **Extração com dióxido de carbono supercrítico e estudo da composição dos extratos de sementes de Pitanga (*Eugenia uniflora* L.)**. 2012. 98f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

SILVA, I. C. M.; SANTOS, W. L.; LEAL, I. C. R.; ZOGHBI, M. G. B.; FEIRHMANN, A. C.; CABRAL, V. F.; MACÊDO, E. N.; FILHO, L. C. Extraction of essential oil from *Cyperus articulatus* L. var. *articulatus* (priprioca) with pressurized CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**. vol.88, p. 134-141, 2014.

SOUTO R, T. **Modelagem e validação experimental do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fixo**. Recife: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2005. Dissertação (Mestrado).

SOUZA V. P. **Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Pt-Ni/ α -Al₂O₃: Efeito das condições de síntese e do teor da Pt nas propriedades de oxi-redução, estruturais e catalíticas**. São Carlos: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2011. Tese (Doutorado).

SOVOVÁ, H.; KUCERA, J.; JEZ, J. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – II. Extraction of grape oil. **Chem. Eng. Sci.** vol.49, p. 415-420, 1994a.

SOVOVÁ, H.; KUCERA, J.; JEZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of caraway essential oil, **Chem. Eng. Sci.**, vol.49, p. 2499-2505, 1994b.

SPHAIER, L. A.; COTTA, R. M.; NAVEIRA-COTTA, C. P.; QUARESMA, J. N. N. The UNIT Algorithm for Solving One-Dimensional Convection-Diffusion Problems via Integral Transforms, **Int. Comm. Heat & Mass Transfer**, v.38, n.5, p. 565-571, 2011.

SUBRA, P.; CASTELLANI, S.; JESTIN, P.; AOUI, A. Extraction of β -carotene with

supercritical fluids experimental and modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol.12, p. 261-269, 1998.

TAKENAKA, S., TOMIKUBO, Y., KATO, E., OTSUKA, K. Sequential production of H₂ and CO over supported Ni catalysts. **Fuel**, vol.83, p.47–57, 2004.

TAN, C. S.; LIOU, D. C. Axial dispersion of supercritical carbon dioxide in packed beds. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 28, p. 1246-1250, 1989.

TAYLOR, L. T. **Supercritical Fluid Extraction**, John Wiley & Sons Inc., Canadá, 1996, 180p.

TEMELLI, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils, **J. Supercrit. Fluids.**, vol. 47, p. 583-590, 2009.

TORRES, E. B. M. **Estudo dos processos de destilação molecular para a obtenção de alfa-tocoferol (vitamina E) e de extração supercrítica para a obtenção de alfa-tocoferol e beta-caroteno (pró-vitamina A)**, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 387 p. Tese (Doutorado).

TURDERA, E. M. V., GUERRA, S. M., ALMEIDA, R. A., “Alocação da Renda Gasífera: Uma Análise do Gasoduto Brasil-Bolívia”, **Revista Brasileira de Energia**, vol. 6, p. 57, 1997.

VOSLOO, A. C. Fischer-Tropsch: a futuristic view. **Fuel Processing Technology**, vol. 71, p. 149-155, 2001.

WOLFRAM, S. **The Mathematica Book**, Cambridge, Wolfram Media, 2005.

WOUWER, A.V., SAUCEZ, P. H., SCHIESSER, W.E. **Adaptive method of Lines**. Chapman Hall/CRC, 2001.

ANEXO A

CÁLCULO DAS DIFUSIVIDADES MOLECULARES DOS COMPONENTES DA MISTURA GASOSA (MÉTODO DE WILKE e LEE)

Segundo Souto (2005) as difusividades moleculares dos componentes foram determinadas considerando-se que os gases estão diluídos em argônio, ou seja, uma difusão binária, devido à proporção de argônio presente na alimentação ser elevada (75% v/v). Dessa forma, foram calculadas as difusividades binárias para o sistema. Utilizou-se o Método de Wilke e Lee (Poling *et al.*, 2001), representado pela equação (A.1).

$$D_{ab} = \frac{(3,03 - (0,98 / M_{ab})) \times 10^{-3} \times T^{3/2}}{P \times M_{ab} \times \sigma_{ab}^2 \times \Omega_D} \quad (\text{A.1})$$

Sendo Ω_D é a integral de colisão (equação (A.2)) e M_{ab} é uma média das massas molares dos componentes dada pela equação (A.3). O parâmetro σ_{ab} representa o comprimento característico médio e o parâmetro ε_{ab} que representa a energia máxima de atração entre duas moléculas são calculados, respectivamente, pelas equações (A.4 e A.5).

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(D^*T^*)} + \frac{E}{\exp(F^*T^*)} + \frac{G}{\exp(H^*T^*)} \quad (\text{A.2})$$

$$M_{ab} = \frac{2}{\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}} \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma_{ab} = \frac{\sigma_a + \sigma_b}{2} \quad (\text{A.3})$$

$$\varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_b} \quad (\text{A.4})$$

em que:

$$\sigma_i = 1,18 T_b^{1/3}; \quad \frac{\varepsilon_i}{k} = 1,15 T_b \quad (\text{A.5.a,b})$$

Nas equações (A.5.a,b) σ_i está em $\text{\AA}$ e T_b é a temperatura normal de ebulição em K. A temperatura reduzida é expressa pela equação (A.6) e os valores das constantes presentes na equação (A.2) são apresentados na Tabela A.1:

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{ab}} \quad (\text{A.6})$$

Tabela A.1 – Valores das constantes para o cálculo da integral de colisão.

A=1,06036	C=0,1930	E=1,03587	G=1,76474
B=0,15610	D=0,47635	F=1,52996	H=3,89411

Fonte: CREMASCO (2002).

ANEXO B

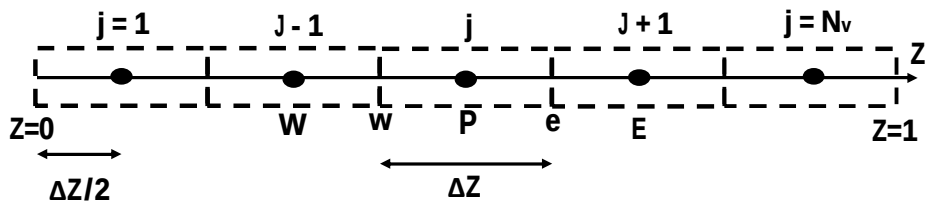
SOLUÇÃO DO MODELO DE REFORMA DE METANO PELO MÉTODO DAS LINHAS COM VOLUMES FINITOS

Após a adimensionalização das equações que governam o problema físico e a aplicação da CIEA nas equações da fase poro, o modelo resultante é dado pelas equações (B.1.a-f).

Como o problema definido pela EDP (B.1.a) e as condições inicial e de contornos, equações (B.1.c-e), são não-lineares, uma solução analítica para o mesmo não é possível de ser obtida. Entretanto, o Método dos Volumes Finitos (MVF), descrito por Maliska (2004), vem a ser uma alternativa à solução de problemas não-lineares como os definidos aqui. Para obter a solução aproximada do problema definido pelas equações (B.1.a) e (B.1.c-e), divide-se o domínio $0 < Z < 1$ em um número adequado de volumes de controle (N_v), conforme a Figura B.1. A discretização das equações é obtida através da integração da equação diferencial parcial (B.1) neste volume de controle.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial Y_i}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} \pm \mathbb{R} f_i \quad i = 1, 2, \dots, 5 \\ \frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \tau} = 3\gamma_i f_i \pm \tilde{\mathbb{R}} p_i \\ Y_i = Y_{i0}, \quad \tilde{X}_i = \tilde{X}_{i0} \quad \text{em } \tau = 0 \\ \frac{\partial Y_i}{\partial Z} = Pe(Y_i - Y_{ient}) \quad \text{em } Z = 0; \quad Y_{ient} = \text{Concentração de entrada} \\ \frac{\partial Y_i}{\partial Z} = 0 \quad \text{em } Z = 1; \quad f_i = Bi_{m,i}(Y_i - \tilde{X}_i) \end{array} \right. \quad (\text{B.1.a-f})$$

Figura B.1 – Discretização do domínio.



Fonte: Elaboração própria.

Portanto para um volume de controle genérico tem-se a seguinte integração, no espaço da equação (B.1.a):

$$\int_w^e \left\{ \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial Y_i}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} \pm \mathbb{R}_{fi} \right\} dZ \quad (B.2)$$

Linearizando o termo fonte, de acordo com Macêdo (1998), na forma abaixo:

$$\mathbb{R}_{fi} = S_{pi} Y_i + S_{ci} \quad (B.3)$$

em que:

$$S_{pi} = \left. \frac{\partial \mathbb{R}_{fi}}{\partial Y_i} \right|_P ; \quad S_{ci} = \mathbb{R}_{fi}|_P - \left. \frac{\partial \mathbb{R}_{fi}}{\partial Y_i} \right|_P Y_{iP} \quad (B.4.a,b)$$

e integrando-se tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \int_w^e Y_i dZ + \frac{1}{\varepsilon_b} \int_w^e \frac{\partial Y_i}{\partial Z} dZ &= \frac{1}{Pe} \int_w^e \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} dZ \pm \int_w^e (S_{pi} Y_i + S_{ci}) dZ \\ &\Downarrow \\ \frac{d}{d\tau} (Y_{iP} \Delta Z) + \frac{1}{\varepsilon_b} (Y_{ie} - Y_{iw}) &= \frac{1}{Pe} \left[\left. \frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right|_e - \left. \frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right|_w \right] \pm (S_{pi} Y_{iP} + S_{ci}) \Delta Z \end{aligned} \quad (B.5.a,b)$$

Numa breve análise da equação (B.5.b), constata-se que serão necessárias as avaliações da concentração e de suas derivadas nas interfaces dos volumes de controle. Logo, uma função de interpolação deve ser empregada. Optou-se por utilizar nesta etapa a função de interpolação WUDS – *Weighted Upstream Differencing Scheme* (MALISKA, 2004), onde dois coeficientes α e β , que dependem do número de Peclet de malha, servem como pesos entre o transporte convectivo e difusivo. Neste caso, as concentrações e suas derivadas nas interfaces “e” e “w” (conforme Figura B.1) são escritas, respectivamente como:

$$\begin{aligned}
Y_{ie} &= (0,5 + \alpha_e) Y_{iP} + (0,5 + \alpha_e) Y_{iE} \\
Y_{iw} &= (0,5 + \alpha_w) Y_{iW} + (0,5 + \alpha_w) Y_{iP} \\
F_e &= \left. \frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right|_e = \beta_e \frac{Y_{iE} - Y_{iP}}{\Delta Z}; \quad F_w = \left. \frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right|_w = \beta_w \frac{Y_{iP} - Y_{iW}}{\Delta Z}
\end{aligned} \tag{B.6.a-d}$$

sendo os coeficientes α e β , são dados por:

$$\alpha_{e,w} = \frac{P_{E\ w,e}^2}{10 + 2P_{E\ w,e}^2}; \quad \beta_{e,w} = \frac{1 + 0,005P_{E\ w,e}^2}{1 + 0,05P_{E\ w,e}^2} \tag{B.7.a,b}$$

e o número de Peclet de malha é definido por:

$$P_{E\ w,e} = \frac{Pe \Delta Z}{\varepsilon_b} \tag{B.8}$$

Fazendo-se $\Gamma_i = -\frac{1}{\varepsilon_b}(Y_{ie} - Y_{iw})$ e $\delta_i = \frac{1}{Pe}[F_e - F_w]$ a equação (B.5.b) fica da

seguinte forma:

$$\begin{cases} \Delta Z \frac{dY_{iP}}{d\tau} = \Gamma_i + \delta_i \pm \mathbb{R}_{fi} \Big|_P \Delta Z \\ Y_{iP} = Y_{i0} \text{ em } \tau = 0 \end{cases} \tag{B.9.a,b}$$

A equação (B.9.a) é válida para os volumes de controle internos, porém nos resta ainda encontrar expressões para a concentração nas fronteiras, o que é obtido através das condições de contorno.

Para o primeiro volume ($Z=0$) temos $\frac{\partial Y_i}{\partial Z} = Pe(Y_i - Y_{ient})$. Discretizando por diferenças finitas:

$$\frac{Y_{iP} - Y_{iw}}{\Delta Z / 2} = Pe(Y_{iw} - Y_{ient}) \Rightarrow Y_{iw} = \frac{Y_{iP} + \mathbb{C} Y_{ient}}{1 + \mathbb{C}} \tag{B.10.a,b}$$

em que:

$$\mathbb{C} = \frac{Pe\Delta Z}{2} \quad (\text{B.11})$$

Para o último volume ($Z=1$) temos $\frac{\partial Y_i}{\partial Z} = 0$. Discretizando por diferenças finitas:

$$\frac{Y_{ie} - Y_{iP}}{\Delta Z / 2} = 0 \Rightarrow Y_{ie} = Y_{iP} \quad (\text{B.12})$$

Dessa forma tem-se como modelo final:

$$\begin{cases} \Delta Z \frac{dY_{iP}}{d\tau} = \Gamma_i + \delta_i \pm \mathbb{R} f_i \Big|_P \Delta Z; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \\ \frac{d\tilde{X}_i}{d\tau} = 3\gamma_i f_i \pm \tilde{\mathbb{R}}_{pi}; \quad f_i = Bi_{m,i}(Y_{iP} - \tilde{X}_i) \\ Y_{iP} = Y_{i0}, \quad \tilde{X}_i = \tilde{X}_{i0} \quad \text{em } \tau = 0 \end{cases} \quad (\text{B.13.a-c})$$

Para solucionar o sistema de EDOs, equações (B.13.a-c), foi desenvolvido um código computacional em linguagem de programação FORTRAN 90/95, onde se utilizou a rotina DIVPAG (método de Gear) da biblioteca IMSL com um erro prescrito pelo usuário de 10^{-7} .

Como já foi comentado anteriormente, o método das linhas com volumes finitos apresentou uma lenta convergência e por problemas de memória computacional e até limitações do próprio software utilizado não foi possível utilizar um número maior de termos (volumes de controle) que seriam suficientes para o ajuste das curvas. As curvas referentes ao MOL, apresentadas no presente trabalho foram para $N_v = 525$.