



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CLÁUDIO CÉSAR BARROS DE OLIVEIRA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ÚMIDA
CATALÍTICA DA LIGNINA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO**

Recife
2018

CLÁUDIO CÉSAR BARROS DE OLIVEIRA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ÚMIDA
CATALÍTICA DA LIGNINA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu.

Coorientador: Prof. Dr. Jornandes Dias da Silva.

Recife

2018

- O48m Oliveira, Cláudio César Barros de.
Modelagem e simulação do processo de oxidação úmida catalítica da lignina em reator de leito fluidizado trifásico / Cláudio César Barros de Oliveira. – Recife, 2018.
124 f., il., figs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Coorientador: Prof. Dr. Jornandes Dias da Silva
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.
Inclui Referências e apêndices.
1. Engenharia química. 2. Balanço de massa. 3. Lignina. 4. Modelagem dinâmica. 5. Leito fluidizado. 6. Oxidação. 7. Reator catalítico trifásico. I. Abreu, Cesar Augusto Moraes de (orientador). II. Silva, Jornandes Dias da (coorientador). III. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE

BCTG/2019 -309

CLÁUDIO CÉSAR BARROS DE OLIVEIRA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ÚMIDA
CATALÍTICA DA LIGNINA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia química.

Aprovada em: 13 / 09 / 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco/DEQ

Prof. Dr. Jornandes Dias da Silva (Coorientador)
Universidade de Pernambuco/POLI-UPE

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco/DEQ

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco/DEQ

Prof.^a. Dr^a. Sandra Maria Sarmento (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco/DEQ

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Externo)
Universidade de Pernambuco/ POLI-UPE

Prof. Dr. Sergio Lucena (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco- DEQ

Dedico esse trabalho à memória do meu querido pai, *Cláudio Alves de Oliveira*.

AGRADECIMENTOS

Aos meus queridos familiares, que de forma direta ou indireta sempre contribuíram para meu crescimento intelectual, serei eternamente grato a vocês. Um muito obrigado mais que especial as pessoas que fizeram com que tudo isso se tornasse realidade, meus pais: Cláudio Alves de Oliveira (*in memoriam*) e Maria das Graças Barros de Oliveira. Aos meus irmãos Cláudia Catarina e Marcus Aurelios, que em momentos difíceis da minha vida sempre me apoiaram. As minhas filhas Maria Cecília e Maria Clara e minha amada esposa Nícia Maria que se tornou a grande idealizadora de tudo que acontece em minha vida.

Aos meus queridos sogros, Divaldo e Adelina, que me apoiaram ao longo da minha jornada.

Ao professor, amigo e orientador, Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu pela dedicação, confiança e orientação que só contribuíram significativamente para o meu crescimento e desenvolvimento profissional.

Ao professor e amigo e Coorientador Prof. Dr. Jornandes Dias da Silva que sempre se apresentou solícito, pronto a auxiliar e esclarecer as dúvidas que surgiram durante este trabalho, em nossas viagens e conversas nos bastidores e pelas paciência e orientações.

A todos que fazem parte do LPC que contribuíram de modo direto ou indireto para a realização deste trabalho, em especial aos meus amigos Prof. Dr. Frederico Dantas, dando grande ajuda na parte experimental e ao Prof. Emerson dos Anjos, que por muitas vezes foi determinante em meus Cálculos Matemáticos.

A todos os professores que sempre estiveram dispostos a me auxiliar em especial aos Prof. Dr. Mohand Benachour, Prof. Dr. Nelson Medeiros e ao grande Alvirrubro Prof. Dr. Sebastião Melo.

Quero agradecer em especial ao Prof. Msc Cleto França, que me incentivou desde o mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE pela oportunidade concedida.

RESUMO

O objetivo desse trabalho refere-se ao desenvolvimento de um modelo matemático capaz de representar, via modelagem determinística, a simulação do comportamento dinâmico de reatores catalíticos de leito fluidizado trifásicos. Para alcançar uma representação realista do sistema, são utilizados modelos dinâmicos detalhados, que consistem de equações dos balanços de massa dos componentes das fases líquida e gasosa. São aplicadas condições isotérmicas, com uma abordagem de sistemas heterogêneos que incluem as resistências às transferências de massa nas interfaces gás-líquido e líquido-sólido e nas partículas do catalisador. Para garantir condições isotérmicas, predições de manutenção da temperatura são obtidas via balanço térmico considerando as trocas térmicas entre um sistema de aquecimento com o fluido refrigerante. Tendo em vista o caráter preditivo do modelo, são utilizadas propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de massa. Viabiliza-se a descrição do processo de oxidação da lignina com base no comportamento cinético de suas principais etapas quantificadas por Sales. Os modelos devem permitir a simulação do comportamento dinâmico do reator frente as mudanças de seus parâmetros operacionais objetivando a avaliação da conversão da lignina e dos rendimentos e seletividades dos produtos químicos (aldeídos aromáticos) e ácidos orgânicos obtidos pela oxidação úmida da lignina. Em decorrência deste conhecimento será possível o desenvolvimento de uma estratégia de controle sob condições de operacionais otimizadas. Constatando-se que o consumo da lignina ocorre para produzir aldeídos e com promoção de seus consumos consecutivos são avaliadas suas produções pelas cinéticas das correspondentes etapas consecutivas, indicando-se para vanilina (V), siringaldeído (S) e p-hidroxibenzaldeído (P) as seletividades (Sp) de produção a 393 K estabelecidas na seguinte ordem $SpV = 43,9 > SpS = 36,4 > SpP = 7,8$. O reator trifásico de leito fluidizado tendo o comprimento $L = 1\text{m}$ e diâmetro $D = 10\text{cm}$ opera envolvendo vazões de 8-12 L/h do líquido, 5-10 L/h de gás e 25g de catalisador. Foi predito pelas soluções do modelo matemático que a operação atingiu estado estacionário após 5h com a lignina 96% convertida promovendo rendimentos em aldeídos de 69,4%, sendo 9,7% para vanilina, 26% para p-hidroxibenzaldeído e 33,7% para o siringaldeído.

Palavras-chave: Balanço de massa. Lignina. Modelagem dinâmica. Leito fluidizado. Oxidação. Reator catalítico trifásico.

ABSTRACT

The aim of this work is the development of a mathematical model able to represent, via deterministic modeling, the simulation of the dynamic behavior of three-phase fluidized bed catalytic reactors. To achieve a realistic representation of the system, detailed dynamic models are used, which consist of mass balance equations of the liquid and gas phase components. Isothermal conditions are applied, with a heterogeneous systems approach that includes mass transfer resistances at gas-liquid and liquid-solid interfaces and catalyst particles. To ensure isothermal conditions, temperature maintenance predictions are obtained via thermal balance considering the thermal exchanges between a heating system and the refrigerant. Given the predictive character of the model, physicochemical properties and mass transfer coefficients are used. The description of the lignin oxidation process is made possible based on the kinetic behavior of its main steps quantified by Sales. The models should allow the simulation of the reactor dynamic behavior against the changes of its operational parameters aiming at the evaluation of lignin conversion and yields and selectivities of chemicals (aromatic aldehydes) and organic acids obtained by wet oxidation of lignin. As a result of this knowledge it will be possible to develop a control strategy under optimized operating conditions. Noting that the consumption of lignin occurs to produce aldehydes and with promotion of their consecutive consumptions, their production is evaluated by the kinetics of the corresponding consecutive steps, indicating for vanillin (V), syringaldehyde (S) and p-hydroxybenzaldehyde (P) the 393 K production selectivities (Sp) established in the following order $SpV = 43,9 > SpS = 36,4 > SpP = 7,8$. The three-phase fluidized bed reactor having length $L = 1\text{m}$ and diameter $D = 10\text{cm}$ operates involving flow rates of 8-12 L / hr of liquid, 5-10 L / hr of gas and 25g of catalyst. It was predicted by the mathematical model solutions that the operation reached steady state after 5h with 96% lignin converted promoting aldehyde yields of 69.4%, with 9.7% for vanillin, 26% for p-hydroxybenzaldehyde and 33.7% for syringaldehyde.

Keywords: Mass balance. Lignin Dynamic modeling. Fluidized bed. Oxidation. Three phase catalytic reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura dos materiais lignocelulósicos, os quais são constituídos de celulose, hemicelulose e lignina.....	21
Figura 2 –	Estrutura básica da lignina e dos álcoois precursores: (I) <i>p</i> -cumarílico, (II) coniferílico e (III) sinapílico.....	22
Figura 3 –	Aldeídos aromáticos: (I) Vanilina e (II) Siringaldeído e (III) <i>p</i> -Hidroxibenzaldeído.....	25
Figura 4 –	Etapas individuais de um componente do fluido catalítico simples e heterogêneo realizada em um catalisador poroso.....	26
Figura 5 –	Perfil de concentração do reagente $A_{(G)}$ nas fases gasosa, líquida e sólida.....	27
Figura 6 –	Tipos de reatores trifásicos.....	30
Figura 7 –	Evolução operacional desde o leito fixo até o leito fluidizado.....	31
Figura 8 –	Evolução operacional desde o leito fixo do tipo gotejante até o sistema com leito de lama.....	31
Figura 9 –	Modos de operação dos reatores de leito fluidizado trifásico.....	33
Figura 10 –	Reator trifásico de leito fluidizado.....	36
Figura 11 –	Técnicas CIEA.....	47
Figura 12 –	Mecanismo simplificado da oxidação catalítica da lignina.....	49
Figura 13 –	Perfil de concentração da lignina. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, $P_{total}=20$ bar , $C_{L,0}= 30,0$ mmol/L, pH(meio)= 8-9.....	53
Figura 14 –	Perfil de concentração do oxigênio na fase gasosa. Efeito da vazão da fase líquida e da temperatura. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina a 373 K, $P_{total}=20$ bar , $Co_{2,0} = 0,21$ (%vv) , pH(meio) =8-9.....	53
Figura 15 –	Perfil de concentração do oxigênio na fase líquida. Efeito da vazão da fase líquida e da temperatura. Condições:	

	Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina a 373 K, $P_T=20\text{bar}$, $C_{O_2,0}$ = $0,21\text{mmol.L}^{-1}$, $\text{pH}(\text{meio}) = 8-9$	54
Figura 16 –	Perfil de concentração da vanilina. Validação do modelo. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina a 373 K, $P_{O_2}=5,0\text{ bar}$, $\text{pH}(\text{meio}) = 8$ -9.....	55
Figura 17 –	Perfil de concentração da vanilina. Validação do modelo. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina a 393 K, $P_{O_2} = 5,0\text{bar}$, $\text{pH}(\text{meio}) =$ 8 -9.....	55
Figura 18 –	Perfil de concentração da siringaldeído. (Validação do modelo. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina a 393 K, $P_{O_2} = 5,0\text{ bar}$, $\text{pH}(\text{meio}) = 8-9$).....	57
Figura 19 –	Perfil de concentração da p-hidroxibenzaldeído. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 393K e 373 K, $P_{O_2}=5.0\text{ bar}$, $\text{pH}(\text{meio}) =$ 8-9.....	57
Figura 20 –	Evoluções da concentração do oxigênio na fase gasosa em reator de leito fluidizado trifásico. Efeito da vazão da fase gasosa. Oxidação úmida catalítica da lignina. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, $90\mu\text{m}$ - $105\mu\text{m}$, 393K, 20 bar.....	60
Figura 21 –	Evolução da concentração do oxigênio na fase gasosa. Efeitos da vazão da vazão da fase gasosa e da temperatura. Condições: Oxidação úmida catalítica da lignina. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, $90\mu\text{m}$ - $105\mu\text{m}$, 393K, 20 bar, vazão da fase líquida 10 L/h.....	61
Figura 22 –	Evoluções da concentração do oxigênio na fase líquida em reator de leito fluidizado trifásico. Efeito da vazão da fase líquida. Oxidação úmida catalítica da lignina. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, $90\mu\text{m}$ -	

	105 μ m, 393K, 20 bar.....	61
Figura 23 –	Evolução da concentração da lignina. Efeito da vazão da fase líquida. Oxidação úmida catalítica da lignina. Condições: Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar.....	62
Figura 24 –	Evolução da concentração da vanilina. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, vazão da fase gasosa 10 L/h.....	63
Figura 25 –	Evolução da concentração do siringaldeído. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, vazão da fase gasosa 10 L/h.....	63
Figura 26 –	Evolução da concentração do p-hidroxibenzaldeído. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, vazão da fase gasosa 10 L/h.....	64
Figura 27 –	Esquema das etapas de transferência de massa do processo de oxidação úmida catalítica da lignina. (a) bolha-líquido, (b) oxigênio(G-L-S), lignina(L-S), (c) aldeídos(S-L-G).....	66
Figura 28 –	Evolução do fluxo de massa do oxigênio (G-L). Condições: Cat. Pd (4% em massa) / γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, nas vazões da fase gasosa 5 L/h e 10 L/h.....	66
Figura 29 –	Evolução do fluxo de massa do oxigênio(L-S). Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, nas vazões da fase gasosa 5 L/h e 10 L/h.....	67
Figura 30 –	Esquema do perfil concentração do oxigênio entre as fases gás-líquido e líquido- sólido.....	67
Figura 31 –	Evolução do fluxo de massa do oxigênio. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20	

	bar, vazão da fase gasosa.....	68
Figura 32 –	Evolução do fluxo de massa do oxigênio. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, vazão da fase gasosa 10 L/h.....	69
Figura 33 –	Comparação das Evoluções dos fluxos de massa da Lignina e Vanilina. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, vazão das fases gasosa e líquida 10 L/h.....	69
Figura 34 –	Evoluções das taxas de reação. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 20 bar, vazões $Q_G = 10$ L/h e $Q_L = 10$ L/h, $T = 393$ K.....	70
Figura 35 –	Evoluções das taxas de reação. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 373K, 20 bar, vazões $Q_G = 10$ L/h e $Q_L = 10$ L/h, $T=373$ K.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Composição química de materiais lignocelulósicos.....	20
Tabela 2 –	Parâmetros e condições de deslignificação do bagaço da cana de açúcar.....	23
Tabela 3 –	Valores das constantes de velocidade para reação catalítica segundo o modelo cinético de primeira ordem para a produção de aldeídos aromáticos, a uma pressão parcial de oxigênio de 5,0 bar e pressão total de 20bar.....	49
Tabela 4 –	Taxas de reação da oxidação da lignina e aldeídos. Condições: cat. Pd (2,85 % massa)/ γ -Al ₂ O ₃ , 373 – 413 K, 4,0 bar (O ₂).....	49
Tabela 5 –	Dados de entrada para a simulação de um reator de leito de leito fluidizado trifásico e condições de operação.....	59
Tabela 6 –	Velocidades de transferência de massa e reação química no reator de leito fluidizado trifásico. Oxidação catalítica da lignina. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 20 bar, vazões Q _G = 10 L/h e Q _L = 10 L/h, T=373K , tempo = 6 horas.....	71
Tabela 7 –	Comparação das produções de aldeídos em reatores descontínuo RLL e contínuo RLFT, Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 20 bar, vazões Q _G = 10L/h e Q _L = 10 L/h, T=393K , t = 3horas.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C_i	Concentração do componente i
CIEA	Coupled Integral Equations Approach
D_{ax}	Coeficiente de Dispersão axial
D_{ef}	Difusividade efetiva
D_p	Diâmetro das partículas de catalisador
d_R	Diâmetro interno do reator
g	Aceleração da gravidade
H	Constante de Henry
k	Constante de velocidade da reação
K	Constante de equilíbrio de adsorção
k_{LS}	Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido
LATEA	Laboratório de Tecnologia Energética e Ambiental
LPC	Laboratório de Processos Catalíticos
m_{cat}	Massa de catalisador
n	Número de partículas no leito
N_p	Número de potência, 10
P	Pressão
Q_g	Vazão da fase gasosa
Q_L	Vazão da fase líquida
R	Taxa de reação
r_{ap}	Taxa de reação aparente
RLFT	Reator de Leito Fluidizado Trifásico
RLL	Reator de Leito de lama
S_r	Área transversal do reator
S_t	Seletividade
T	Temperatura
u_g	Velocidade superficial da fase gasosa
u_L	Velocidade superficial da fase líquida
V_p	Volume de poros da partícula de catalisador
X	Conversão
Z	Comprimento do leito

ϵ_g	Porosidade da fase gasosa
ϵ_s	Porosidade da fase líquida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	QUÍMICA DA BIOMASSA.....	20
2.1.1	Macromoléculas da biomassa vegetal.....	21
2.1.2	Obtenção da lignina.....	22
2.1.3	Processo da lignina.....	23
2.1.4	Processo por oxidação.....	24
2.2	CINÉTICA DE REAÇÕES CATALÍTICAS.....	25
2.2.1	Cinética das reações Gás – Líquido – Sólido catalíticas.....	27
2.3	REATORES TRIFÁSICOS.....	28
2.3.1	Tipos de reatores trifásicos.....	29
2.3.2	Vantagens e desvantagens dos reatores trifásicos.....	33
3	METODOLOGIA E MODELAGEM DE PROCESSO TRIFÁSICO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO.....	35
3.1	AVALIAÇÃO FENOMENOLÓGICA E HIPÓTESES DO PROCESSO CATALÍTICO CONTÍNUO.....	36
3.2	EQUAÇÕES DE MODELO E SIMULAÇÃO EM REGIME ESTACIONÁRIO E DINÂMICO.....	37
3.2.1	Equações de balanço em regime estacionário.....	38
3.2.2	Equações de balanço em regime transiente.....	40
3.3	MÉTODOS DE SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS.....	42
3.3.1	Método de solução das equações – Método de Runge-Kutta.....	42
3.3.2	Método de solução das equações no regime transiente.....	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1	AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DA OXIDAÇÃO ÚMIDA DA LIGNINA.....	48
4.2	EQUAÇÕES DE BALANÇO DOS COMPONENTES DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ÚMIDA CATALÍTICA DA LIGNINA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO.....	50

4.2.1	Equações de balanço gerais em regime transiente.....	50
4.3	SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE MODELO E SIMULAÇÃO DO PROCESSO EM REGIME ESTACIONÁRIO.....	52
4.3.1	Avaliações preliminares da simulação.....	52
4.3.2	Avaliações em regime estacionário com o efeito da vazão líquida.....	54
4.4	SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE MODELO E SIMULAÇÃO DO PROCESSO EM REGIME DINÂMICO.....	57
4.4.1	Avaliação do processo de oxidação catalítica da lignina em reator de leito fluidizado trifásico.....	58
4.4.2	Simulação e análise da operação do processo.....	58
4.4.3	Evoluções das concentrações de oxigênio.....	60
4.4.4	Evoluções das concentrações da lignina.....	62
4.4.5	Evoluções das contrações dos aldeídos aromáticos.....	63
4.5	EFEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E REAÇÃO NA OPERAÇÃO DO PROCESSO.....	65
4.6	CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESCALONAMETO DO PROCESSO.....	71
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	73
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
	REFERÊNCIAS.....	76
	APÊNDICE A – SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO E SIMULAÇÃO EM REGIME.....	85
	APÊNDICE B – SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO E SIMULAÇÃO EM REGIME TRANSIENTE.....	104

1 INTRODUÇÃO

A complexidade das transformações da biomassa vegetal tem destaque segundo as seus macro-componentes poliméricos celuloses, hemicelulose e a lignina. Em particular, quando se trata da lignina, diferentemente dos dois primeiros identificados como estruturas mais linear e de monossacarídeos (glicose, xilose, arabinose), apresenta-se como um polímero com ramificações variadas e de composição química mais diversificada. Tratando-se de parcela importante da biomassa vegetal (20-30% em massa), suas características diversificadas e disponibilidade alta como matéria-prima extraída da biomassa implicam em projetos com elevadas escalas quando se coloca para processamento visando a produção de derivados. A citada disponibilidade da lignina, colocada em solução aquosa tem como principal fonte a indústria de papel, celulose e bagaço de cana-de-açúcar.

Processamentos de produtos de extratos orgânicos de vegetais têm sido operados tradicionalmente em reatores descontínuos (batelada). No caso da biomassa lignocelulósica, a necessidade de se conduzir a fabricação de derivados através de operações contínuas deve constar como opção obrigatória. A despolimerização da lignina via oxidações catalíticas pode ser colocada como uma das opções de processamento, as quais deve recorrer à utilização dos reatores trifásicos contínuos. Na prática mais disseminada de operações trifásicas, em geral, tem-se recorrido ao reator de leito de lama, cuja produção em batelada é aceitável para menores produções. No caso da biomassa, em particular para a lignina solúvel, o escalonamento da transformação do leito de lama para o leito fluidizado trifásico se recomenda.

As análises de sistemas trifásicos com contato fluido-sólido têm recebido grande atenção, tendo em vista as possibilidades da quantificação dos fenômenos ocorrendo nas operações de sistemas gás-líquido-sólido. A característica pela a presença das três fases lhes confere complexidade pelo efeito combinado de reação química e transferência de massa.

Considerando os citados aspectos químicos da matéria biomassa vegetal e a possibilidade de desenvolvimento de seus processamentos por estas vias, uma abordagem preditiva deve ser cogitada como base de fornecimento de dados para o seu processamento químico industrial, de modo a descrever o comportamento dos sistemas trifásicos, fenômenos de transferência de massa e interação na superfície

catalítica, que podem ser quantificados através de parâmetros representativos e incluídos nos modelos matemáticos concebidos. Complementações às modelagens podem ser introduzidas, fruto de extensivos trabalhos experimentais, fornecendo correlações, parâmetros adimensionais e mapeando regiões de operações relativas ao escoamento de fluidos em contato com os sólidos.

A abordagem prevista para o presente trabalho tem como foco a elaboração de um modelo matemático dinâmico com vistas ao estabelecimento de simulações das operações de um processo catalítico trifásico (G-L-S), proposto para operação em um reator de leito fluidizado trifásico.

Destaca-se a importância das predições estabelecidas para um novo processo em desenvolvimento que envolve as operações isotérmicas transientes e estacionárias de oxidação da lignina. A confiabilidade do modelo tem como base os quantitativos da cinética da oxidação catalítica da lignina validada experimentalmente para a produção da vanilina, siringaldeído, p-hidróxibenzaldeído (SALES, 2001).

O objetivo do presente trabalho de pesquisa para a tese de doutorado constou como o desenvolvimento de um modelo matemático fenomenológico para estabelecer e avaliar com base na cinética experimental, o comportamento dinâmico-operacional do processo catalítico contínuo de oxidação úmida da lignina alcalina em um reator trifásico de leito fluidizado.

As soluções do modelo, servindo à realização dos referidos objetivos, permitiram, de forma específica, obter perfis estacionários de concentração da lignina residual e dos aldeídos aromáticos produzidos, bem como suas evoluções ao longo do reator, e recorrendo a formulação da cinética da oxidação úmida da lignina, efetuar as quantificações dos valores dos parâmetros envolvidos no processo. Adicionalmente, procedem-se uma análise operacional que fornecem as condições para o estabelecimento de conversões da lignina, rendimentos e seletividades dos produtos da oxidação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O processamento de matéria fluida para fins de transformação química com vistas à produção de derivados para uso industrial exige à operacionalização de modo contínuo, o que requer a utilização de processos e respectivos equipamentos apropriados. Em destaque, a transformação do petróleo recorre às essas práticas, as quais têm servido de base e modelo para outras aplicações de transformações de diferentes matérias prima (RUIZ *et al* 2012).

Na direção do processamento de grandes quantidades de matéria, posiciona-se a biomassa vegetal, abundante e crescente em suas aplicações. Na condição de ser processada em fase líquida a biomassa solubilizada é motivo de utilização dos processos e equipamentos aplicados para transformações de outras matérias.

Biomassas solubilizadas em fase líquida podem ser transformadas por vias químicas homogêneas ou heterogêneas, não catalíticas e catalíticas. Segundo o objetivo da transformação em termos dos produtos a serem obtidos, e considerando a constituição da biomassa, catalisadores sólidos são requeridos e diferentes reagentes (gases, outros líquidos) de transformação devem ser introduzidos. Assim, as presenças de componentes de reação envolvendo outras fases (gás, líquido, sólido) podem caracterizar o processo de transformação como heterogêneo, requerendo em consequência equipamentos do tipo reatores também heterogêneos bifásicos e trifásicos. (SUDIPTA *et al.*, 2016).

Biomassas sólidas exigem prévios tratamentos para se tornarem solúveis em fase líquida, os quais necessariamente envolvem o fracionamento da matéria vegetal proporcionando fases solúveis e fases insolúveis. Para tal fim, a biomassa vegetal tem sido fracionada em três principais componentes que constituem sua estrutura macromolecular. Pelos métodos tradicionais conseguem-se frações de celulose, lignina e hemicelulose, que são polímeros naturais com características próprias. Estas frações têm sido postas em solução por diferentes métodos, incluindo tratamentos com ácidos, bases e outras substâncias, além de catalisadores heterogêneos. Os polissacarídeos (celulose, hemicelulose) podem ser postos em solução aquosa via despolimerização (ZAKZESKI *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2014) de suas ligações químicas glicosídicas, gerando oligossacarídeos e monossacarídeos. Em particular, a terceira estrutura polimérica, a lignina, pode ser

removida da estrutura biomássica via tratamento com álcalis, tornando-a solúvel em água, garantindo assim uma possível sequência de transformação.

Constituindo base para presente trabalho, foi elaborada uma pesquisa bibliográfica direcionada para o processamento da lignina, evidenciando a rota química de oxidação, seus produtos, modos de operação e equipamentos para fins industriais.

2.1 QUÍMICA DA BIOMASSA

As biomassas lignocelulósicas e seus resíduos agrícolas (palhas, cascas, caules, pedúnculos, madeiras de coníferas e folhosas, resíduos de indústrias de polpa e papel, colheitas herbáceas e etc.) constituem fonte de carboidratos e lignina. De um modo geral, o componente mais abundante é a celulose, seguido de teores similares em hemicelulose e lignina. Inorgânicos, fenólicos, ácidos graxos e outros constituintes, denominados extrativos, compõem a fração remanescente destas biomassas vegetais (SLUITER *et al.*, 2010). A composição química da biomassa varia de acordo com o tipo de planta, condições de cultivo, estação e idade da planta como exposto na Tabela 1 (YANG *et al.* 2013, SANTOS *et al.*, 2012).

Tabela 1 – Composição química de materiais lignocelulósicos

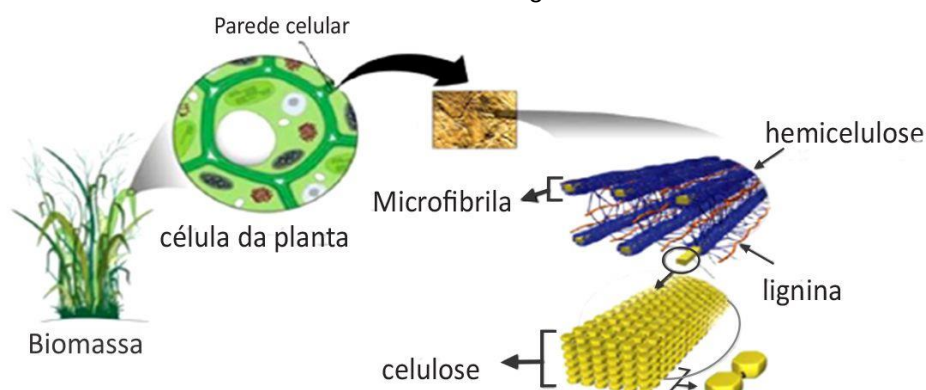
Materiais lignocelulósicos	Celulose (%)	Hemicelulosos (%)	Lignina (%)
Forragem de milho	38-40	28	7-21
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Bagaço de cana	32-48	19-24	18-23
Fibra de Bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de trigo	33-38	26-32	17-19

Fonte: YANG *et al.*, 2013.

Os hidratos de carbono e a lignina de biomassas vegetais podem ser despolimerizados em oligossacarídeos e compostos de lignina solúveis no meio aquoso. Na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos (GARROTE *et al.*, 2004) as misturas oligoméricas selecionadas podem ser processadas de modo a produzir compostos químicos de valor agregado superior (HAMOUDI *et al.*, 1999).

A dificuldade de converter-se os materiais lignocelulósicos em insumos químicos é atribuída às suas características químicas e morfológicas. Esses materiais são constituídos de fibras de celulose envolvidas em uma matriz amorfa de pentoses e lignina (Figura 1).

Figura 1 - Estrutura dos materiais lignocelulósicos, os quais são constituídos de celulose, hemicelulose e lignina.



Fonte: ZHANG, 2008.

A matriz amorfa age como uma barreira natural ao ataque de microrganismos e/ou enzimas e torna esses materiais estruturalmente rígidos e pouco reativos (FENGEL *et al*, 1989).

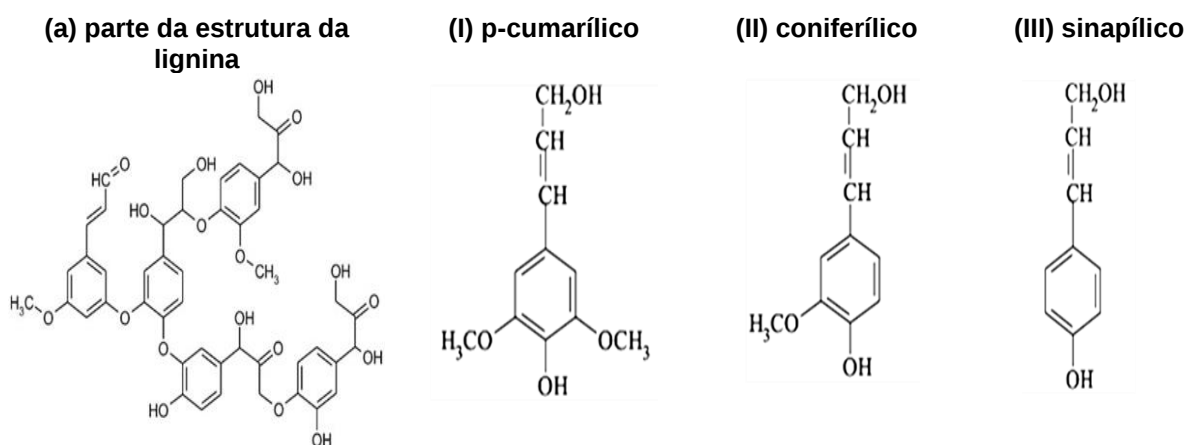
2.1.1 Macromoléculas da Biomassa Vegetal

A celulose é um polímero linear de glicopirranose associada por ligações β (1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas (ZHANG, 2008), sendo a celobiose a unidade repetitiva do polímero. Em uma molécula de celulose pode haver mais de 15.000 unidades de glicose. As cadeias de celulose se encontram agregadas paralelamente para formar as fibrilas elementares, que são insolúveis em água e apresentam regiões cristalinas e amorfas (FENGEL; WEGENER., 1989). As ligações de hidrogênio inter e intramoleculares são responsáveis pela manutenção das regiões cristalinas e tornam a celulose altamente resistente à hidrólise ácida, alcalina ou enzimática (WOOD; SADDLER., 1988; CONVERSE; WARE, 1994). As hemiceluloses diferem substancialmente da celulose por serem amorfas, com estruturas ramificadas e compostas pela combinação de vários açúcares (pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e desoxiexoses). Nos materiais lignocelulósicos, a hemicelulose está intimamente ligada à celulose e à lignina, funcionando como uma fase adesiva na estrutura do material. As hemiceluloses são classificadas de acordo com carboidratos presentes na cadeia principal do polímero como: xilanas, glucomananas e galactanas (FENGEL, 1989).

Devido à combinação de diversos açúcares e por apresentar grande parte de uma estrutura molecular amorfa, a hemicelulose é mais solúvel em água e mais fácil de ser degradada do que a celulose.

Depois da celulose, a lignina é a macromolécula orgânica mais abundante dentre os materiais lignocelulósicos (CARINA *et al.*, 2018). Possui estrutura amorfa, não plana e características poliméricas de natureza aromática (Figura 2). Ocorre nos vegetais, em diferentes naturezas e estruturas, estando em geral situada como parte da parede celular e da lamela média desses vegetais, sendo responsável pelo aumento da resistência mecânica das plantas (PINTO *et al.*, 2011). As estruturas das ligninas apresentam grande diversidade, variando de uma espécie vegetal para outra ou, até mesmo, dentro da mesma espécie, em partes diferentes do vegetal (ACHYUTHAN *et al.*, 2010). De um modo geral, é constituída principalmente dos precursores hidroxicinâmílicos (Figura 2): p-cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III), tendo em sua composição unidades de fenilproprano associadas por ligações estáveis do tipo C-C, aril-éter e aril-aril (FENGEL *et al.*, 1989; BIDLACK *et al.*, 1992).

Figura 2 - Estrutura básica da lignina e dos álcoois precursores: (I) p-cumarílico, (II) coniferílico e (III) sinapílico.



Fonte: adaptado de Fengel, *et al.*, 1989.

2.1.2 Obtenção da Lignina

Grande parte da lignina disponível é obtida como subproduto da produção de polpa celulósica por digestão térmica alcalina (PYE *et al.*, 2008). Neste processo, extrai-se o licor negro (lignato de sódio) como efluente que é tratado para a

recuperação do sódio procedendo-se a sua queima para geração de energia na própria indústria.

Como alternativa à produção de energia, uma grande variedade de produtos químicos mais valiosos poderiam ser produzidos de forma sustentável a partir da estrutura aromática da lignina (VANDERGHEM *et al.*, 2011). De modo a se processar a lignina, deve-se inicialmente isolá-la livre de extrativos, operando-se de modo brando para evitar alterações drásticas na sua natureza química.

Os procedimentos de isolamento podem ser classificados em três tipos: isolamento por extração, isolamento como resíduo e isolamento como derivados (HENDRIK *et al.*, 2015, FENGEL *et al.*, 1983). A extração alcalina da lignina ocorre com baixa mudança estrutural nos polissacarídeos fixos na biomassa. As bases NaOH (hidróxido de sódio) e NH₄OH (hidróxido de amônio) têm sido usadas para obter diferentes ligninas e hidratos de carbono. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros e as condições de operação utilizadas na extração lignina a partir do bagaço da cana-de-açúcar.

Tabela 2 – Parâmetros e condições de deslignificação do bagaço da cana de açúcar.

PARÂMETROS	CONDIÇÕES	
Atividade Alcalina	NH ₄ OH	NaOH
Concentração	1.0%	1.0%
Temperatura	70°C	90°C

Fonte: O autor, 2017.

2.1.3 Processo da Lignina

Diversas transformações químicas (hidrogenólise, oxidação e hidrólise) são discutidas em detalhe na literatura para a conversão de lignina em produtos de baixa massa molar (GOHEEN *et al.*, 1981; CHEN *et al.*, 2001). Uma revisão abrangente foi publicada por Zakzeski *et al.* (2010) com o escopo da conversão química catalítica de lignina e as reações químicas envolvidas nos processos. Entre as reações para a produção de produtos de lignina de baixa massa molar, a conversão de lignina em vanilina, em particular, foi avaliada como sendo altamente viável (HERMANS *et al.*, 2009).

2.1.4 Processo por oxidação

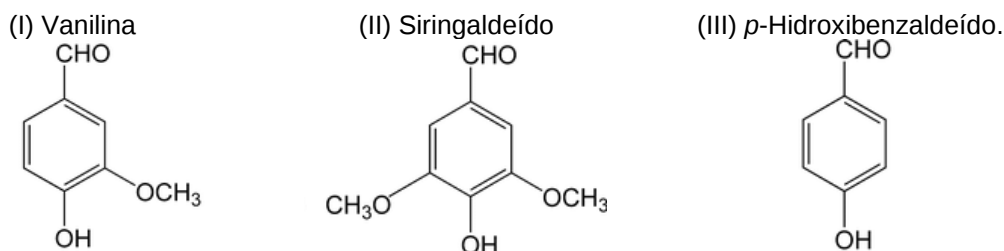
A oxidação da lignina produz compostos de baixa massa molar, tais como vanilina, ácido vanílico e outros ácidos e aldeídos aromáticos, utilizados em sínteses orgânicas (GONÇALVES; LUZ, 2001). As ligninas de alta massa molar podem ser usadas para produzir fibras de carbono, modificadores de polímeros, adesivos, matrizes para liberação controlada de herbicidas e resinas (FROLLINI; CASTELLAN, 2012; COTTERILL *et al.*, 1996; FERRAZ *et al.*, 1997). Dependendo da origem, há diferenças entre as ligninas tanto na composição como nos produtos formados pela sua oxidação (TARABANKO, *et al.*, 2017; SCHUTYSER *et al.*, 2018).

Nos processos de oxidação da lignina, a principal fonte de matéria prima tem sido os lignosulfonatos (FARGUES *et al.*, 1996) oriundos da indústria do papel e celulose. Nestes casos, vale salientar que, ora o objetivo é a obtenção de produtos químicos (MATHIAS *et al.*, 1993), ora é a redução da demanda biológica de oxigênio visando a minimização do impacto ambiental quando da liberação da lignina na forma de efluentes industriais (ZHANG *et al.*, 1998). Em ambos os casos, a ausência de catalisadores requer condições mais severas de reação, elevando portanto, os custos das instalações industriais.

A oxidação pelo ar, associada ao uso de catalisadores, tem resultado em baixos rendimentos em vanilina (SALES *et al.*, 2004). Melhores rendimentos em produtos fenólicos foram obtidos quando nitrobenzeno foi utilizado como oxidante, mas os produtos nitrosos da reação tinham que ser separados, inviabilizando sua aplicação industrial (SALES, 2001).

A oxidação úmida catalítica, utilizando catalisadores suportados, surgiu como um método atrativo para o tratamento de efluentes, objetivando a remoção total dos compostos orgânicos, em que a concentração de poluentes orgânicos é muito baixa para um processo de incineração e inadequada para tratamentos biológicos em função da sua toxidez (SCHUTYSER *et al.*, 2018, HARMSSEN *et al.*, 1997, HAMOUDI, *et al.*, 1999, LEE *et al.*, 2000). Utilizou-se a CWAQ, em condições de reação adequadas à obtenção de produtos de oxidação intermediários, tais como a vanilina, o p-hidroxibenzaldeído e o siringaldeído (Figura 3).

Figura 3 – Aldeídos aromáticos: (I) Vanilina e (II) Siringaldeído e (III) *p*-Hidroxibenzaldeído.



Fonte: DENG *et al.*, 2010.

No processamento da oxidação pressões parciais de oxigênio moderadas e curtos tempo de reação são aplicados, evitando-se a oxidação degradativa dos aldeídos produzidos, levando a uma mistura de pequenos ácidos (fórmicos, lácticos, oxálicos). Os aldeídos vanilina, siringaldeído, e *p*-hidroxibenzaldeído podem ser produzidos através da oxidação branda da lignina em meio alcalino. Estes aldeídos têm ampla aplicações, tais como aromatizantes, intermediários químicos para medicamentos e defensivos agrícolas (SRIDHAR *et al.*, 2005; SALES *et al.*, 2006); MANCHAND *et al.*, 1992, TARABANKO *et al.*, 2017). Converter seletivamente lignina em ácidos dicarboxílicos e outros ácidos orgânicos de cadeia aberta, por meios químicos e biológicos, agora se tornou um grande interesse de pesquisa RUOSHUI *et al.*, 2018).

2.2 CINÉTICA DE REAÇÕES CATALÍTICAS

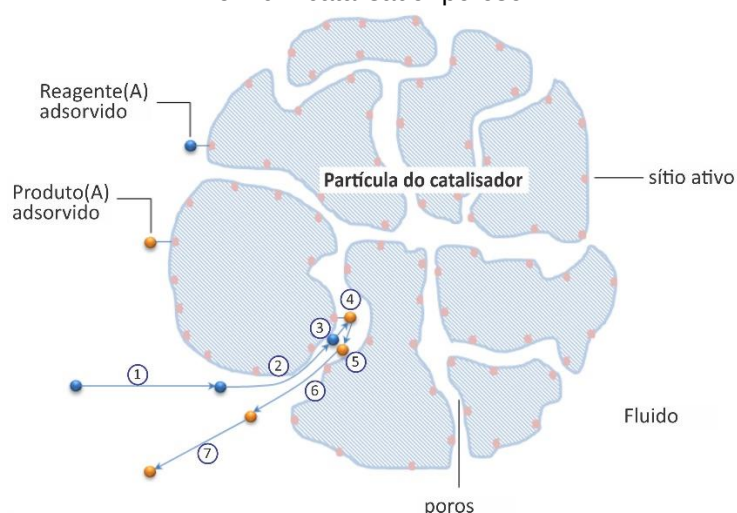
As reações catalíticas heterogêneas ocorrem sobre a superfície do material sólido catalisador, onde componentes da fase fluida fazem contato, iniciando interação sob ativação em pontos específicos (sítios ativos) e dando sequência com geração de produtos.

Para uma reação catalítica trifásica $A_{(g)} + B_{(l)} \rightarrow P_{(g)} + Q_{(l)}$ é possível detalhar as seguintes etapas:

- 1) Transporte de A da fase gasosa para a interface gás-líquido;
- 2) Transporte de A da interface gás-líquido para a fase líquida;
- 3) Difusão dos reagentes A e B da fase líquida para a superfície externa do catalisador

- 4) Difusão intrapartícula dos reagentes A e B no fluido no interior do catalisador.
- 5) Adsorção dos reagentes A e B.
- 6) Reação na superfície gerando P e Q, e ficando residual de A e B.
- 7) Dessorção dos produtos e dos reagentes residuais.
- 8) Difusão dos produtos e dos reagentes residuais do interior da partícula para a superfície externa.
- 9) Difusão dos produtos e dos reagentes residuais da superfície externa da partícula para o interior das fases fluidas, P e A passando pela fase até a fase gasosa, e B e Q até a fase líquida.

Figura 4 – Etapas individuais de um componente do fluido catalítico simples e heterogêneo realizada em um catalisador poroso.



Fonte: Adaptada pelo autor de Dittmeyer e Emig, 2008.

As interações de superfície incluem reação química, adsorção e dessorção, e constituem o processo controlado pelo regime único de superfície caracterizado por uma evolução dependente destas etapas e identificado como regime cinético químico.

Segundo o modo de operação, outros efeitos além destes de superfície, acrescentam etapas sobre a cinética do processo, envolvendo principalmente efeitos de transferência de massa. De acordo com as suas velocidades relativas, considerando entre estas as transferências de massa e aquelas etapas de superfície, o processo pode ter um outro tipo de controle com envolvimento das transferências de massa.

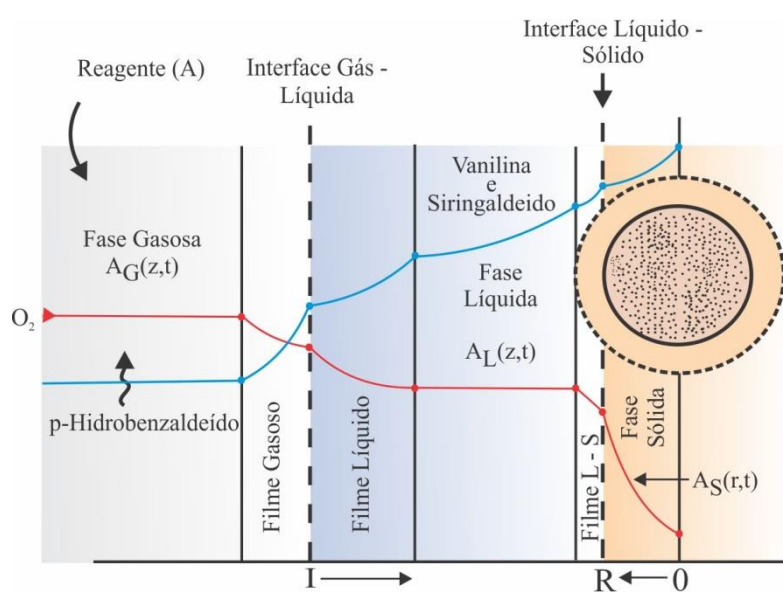
2.2.1 Cinética das reações Gás – Líquido - Sólido catalíticas

Estudos sobre sistemas reativos trifásicos, envolvendo o desenvolvimento de modelos matemáticos (ARAUJO *et al.*, 2010; LUO *et al.*, 2009; DEBDUT *et al.*, 2005, HAILIANG *et al.*, 2014), incluem o comportamento dos componentes envolvidos no processo, considerando suas evoluções em teores, e o decorrer da formação dos perfis de concentração, em particular nos sistemas contínuos. Nestes casos, cuidados são tomados para que os macros fatores envolvidos no escoamento, que influenciam os efeitos de transferência de massa, sejam considerados nas equações do modelo.

Na sequência das etapas indicadas os reagentes $A_{(G)}$ e $B_{(L)}$ podem ser analisados por seus perfis de concentração, desde as suas quantidades introduzidas nas fases gasosa e líquida do sistema trifásico.

De um modo geral, tem-se que a concentração do reagente $A_{(G)}$ varia nas fases gasosa, líquida e sólida, e converge para a superfície do catalisador. A Figura 5 apresenta o perfil de concentração do reagente $A_{(G)}$ desde o interior da fase gasosa até o interior da fase sólida. As resistências à transferência de massa nos filmes gasoso, líquido e L-S são consideradas.

Figura 5 - Perfil de concentração do reagente $A_{(G)}$ nas fases gasosa, líquida e sólida.



Fonte: Silva, 2011.

Os efeitos decorrentes abrangem para o reagente $A_{(G)}$ acumulações por retenções nas fases gasosa e líquida, convecções forçadas das fases gasosa e líquida, dispersão axial nas fases gasosa e líquida, transferência de massa gás-líquido, gás-sólido, líquido-sólido, difusão intraparticular do reagente na fase sólida, adsorção e reação química na superfície do catalisador e dessorção.

A formulação da cinética do processo catalítico heterogêneo com vistas a modelagem do comportamento da operação pode seguir duas abordagens. Uma primeira, quase heterogênea, na qual os efeitos de transferência de massa e de interação com catalisador compõem a expressão da taxa de reação, e uma outra, dita heterogênea, em que se isolam os efeitos de interação na superfície do catalisador e se avaliam separadamente os efeitos de transferência de massa e devidos aos escoamentos

Tomando como base o esquema da Figura 5, podem ser destacadas as duas abordagens, expressando a taxa de reação aparente (r_{Aap} , componente A):

- Abordagem pseudo-homogênea, com a taxa de reação $r_{Aap} = r_{As}$; associada aos balanços de massa nas fases líquida e gasosa em escoamento, que incluem os efeitos de transferência de massa, formulando a dinâmica do sistema;
- Abordagem heterogênea, com a condição de regime estacionário no contato entre as fases, $r_{Aap} = N_{Ag} = N_{AL} = N_{ALS} = r_{As}$; associada aos balanços de massa nas fases líquida e gasosa em escoamento, formulando a dinâmica do sistema;

A avaliação do desempenho de reatores trifásicos, sob operação contínua, requer a associação dos efeitos em ocorrência nas fases fluidas e aqueles que envolvem diretamente o catalisador.

Análises realizadas com base nos resultados avaliados na entrada e em outras posições do reator são feitas por amostragens no interior das fases fluidas, ocorrem segundo quantificações das concentrações dos reagentes e produtos. Assim, a elaboração de modelos para a formulação das citadas avaliações deve considerar o conjunto completo das etapas, mas atingem consolidação por confrontação com os resultados das amostragens nas fases fluidas.

2.3 REATORES TRIFÁSICOS

Os reatores heterogêneos, com destaque para os sistemas catalíticos, denominados reatores polifásicos, conduzem operações de processos que ocorrem envolvendo reações químicas entre componentes contidos em duas ou mais fases da matéria (FOGLER, 2002). Nos reatores catalíticos bifásicos ou trifásicos há participação de uma fase fluida, gasosa ou líquida, em contato com um catalisador na fase sólida. Na maioria das aplicações, em processo trifásicos, as reações ocorrem entre um gás reagente dissolvido e um líquido reagente, ambos na fase líquida, e na presença de um catalisador sólido.

Nos processos da indústria química em geral, há tendência para o desenvolvimento de processos cujas temperaturas e pressões sejam as mais baixas possíveis. É dentro dessa diretriz que se insere o uso de reatores trifásicos, os quais são muitas vezes utilizados pela impossibilidade da operação ocorrer em fase homogênea, que requeria elevações excessivas de temperatura ou pressão.

Lauwaert (2017) apresenta vantagens dos reatores trifásicos relacionadas à presença da fase líquida e às menores temperaturas operacionais utilizadas. Nestas se incluem economia de energia; prevenção de perda de reagentes e/ou produtos; perda de catalisador e/ou suporte; melhor seletividade; alta efetividade catalítica; bom controle de temperatura e flexibilidade de projeto.

2.3.1 Tipos de reatores trifásicos

Os reatores trifásicos, com indicação dos principais aspectos relacionados às suas operações e considerando a adequação para determinadas reações industriais podem ser classificados segundo Ramachandran *et al* (1983), e Santana *et al* (2001), em duas principais categorias: Reatores com leito fixo do catalisador e reatores com catalisador em suspensão.

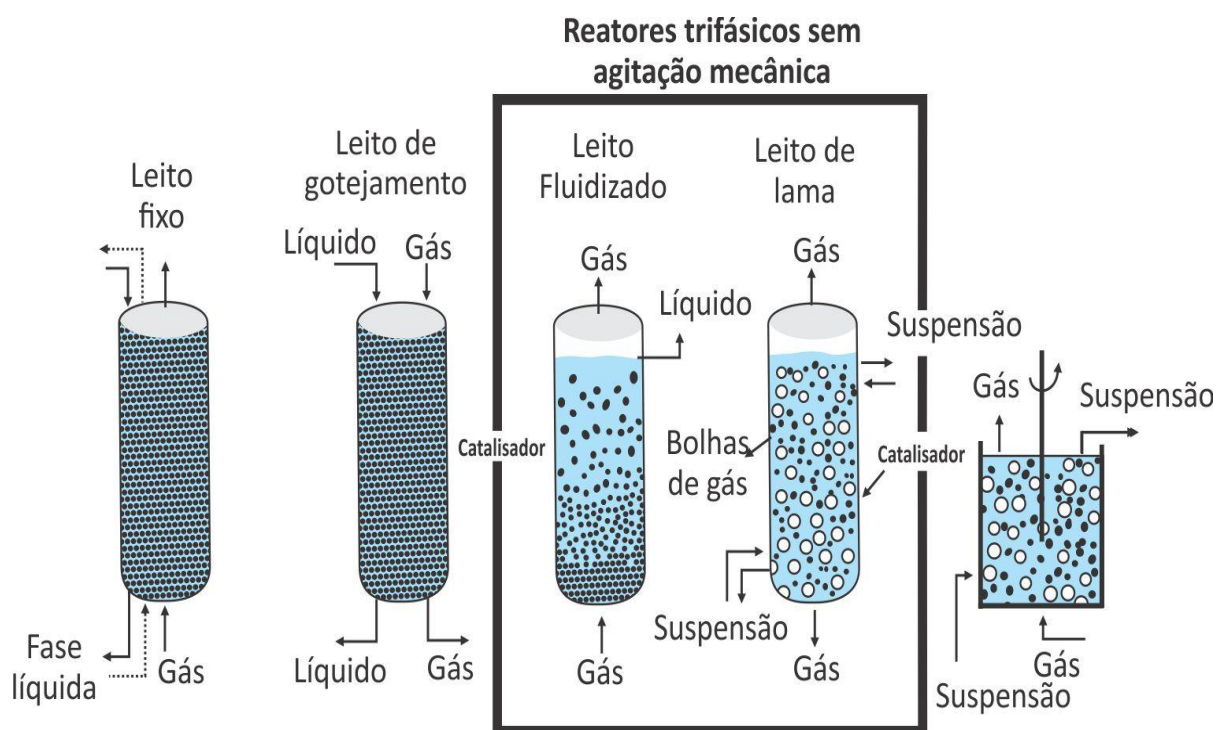
Os autores classificam os reatores trifásicos em duas categorias principais de acordo com o posicionamento do catalisador: reatores onde o catalisador sólido está em suspensão e em movimento e reatores com leito de catalisador sólido estacionário

Os principais reatores com sólido em movimento são: reator de leito de lama agitado (*'slurry reactor'*), reator coluna de bolhas e lama (*'bubble column slurry reactor'*) e reator de leito fluidizado trifásico (*'fluidized slurry reactor'*).

Os principais reatores em que o sólido encontram-se estacionário são: reator de leito fixo submerso com borbulhamento de gás e reator de leito gotejante (*'trickle bed reactor'*).

No que se refere aos reatores trifásicos, uma evolução semelhante pode ser destacada, incluindo desde o leito fixo até o sistema com agitação (Figura 6).

Figura 6 - Tipos de reatores trifásicos



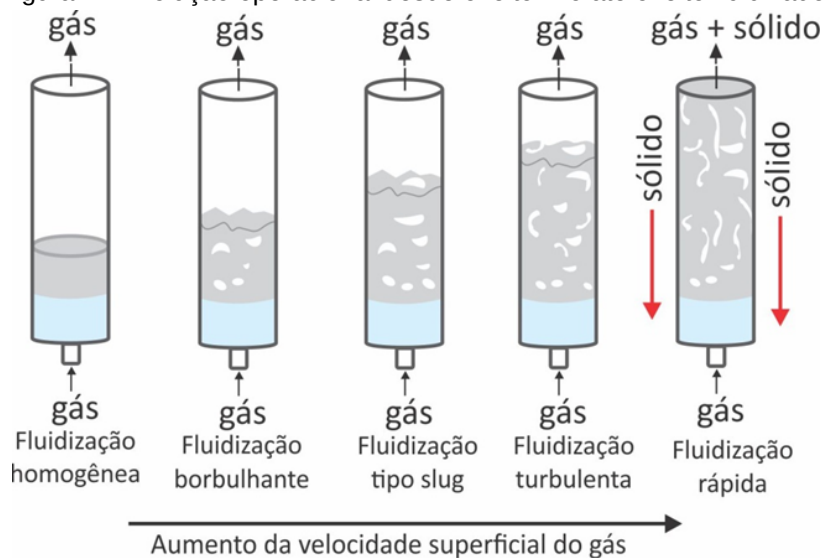
Fonte: Adaptado pelo Autor de BOLESŁAW, *et al.*, 2017.

Segundo Santana *et al.* (2001), devido à natureza heterogênea de um sistema trifásico, um grande número de etapas deve ser completado antes que as espécies reagentes possam ser convertidas em produtos, de modo que muitos fatores influenciam no desempenho final do reator. As taxas dos processos de transferência de massa, especialmente quando a difusão intraparticular é considerável, são comumente mais rápidas em reatores de lama que em reatores de leito estacionário. O mesmo autor relata que além da transferência de massa, a taxa de reação é também influenciada pela maneira como as fases gasosa e líquida escoam e

interagem. São possíveis duas situações extremas: fluxo pistonado (*'plug-flow'*) e mistura perfeita (*'backmixing'*).

De um modo geral, é possível esquematizar uma progressão baseada no modo de operação dos reatores que estabeleça uma evolução desde o leito fixo até o leito fluidizado. Na Figura 7 mostra-se esta evolução para sistemas bifásicos gás-sólido.

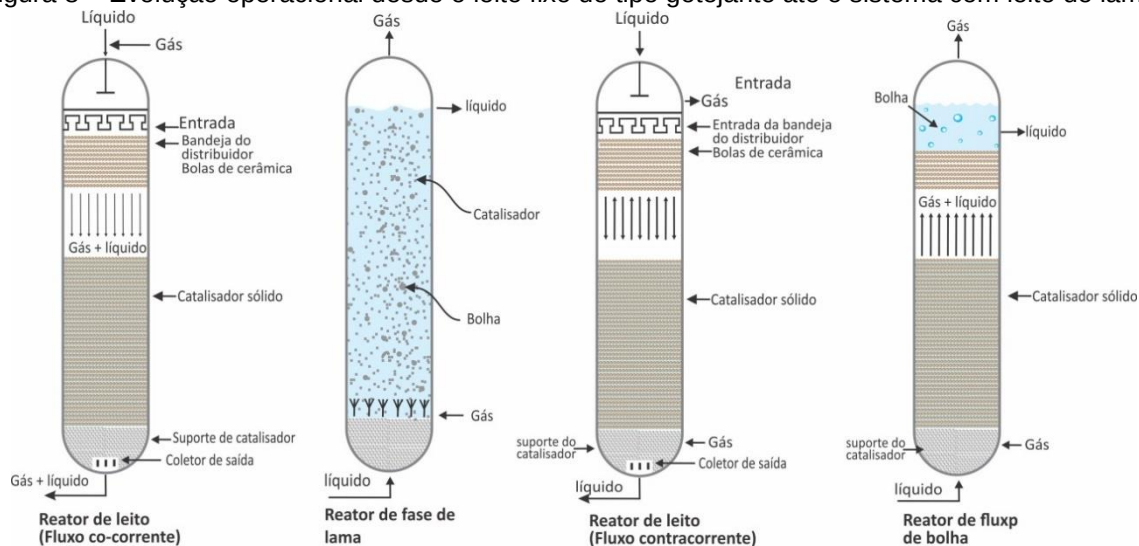
Figura 7 - Evolução operacional desde o leito fixo até o leito fluidizado.



Fonte: Adaptado pelo Autor de Kunii e Levenspiel, 1999.

No que se refere aos reatores trifásicos, uma evolução semelhante pode ser destacada, incluindo desde o leito fixo do tipo gotejante até o sistema com leito de lama (Figura 8).

Figura 8 – Evolução operacional desde o leito fixo do tipo gotejante até o sistema com leito de lama.



Fonte: Medeiros *et al*, 2009.

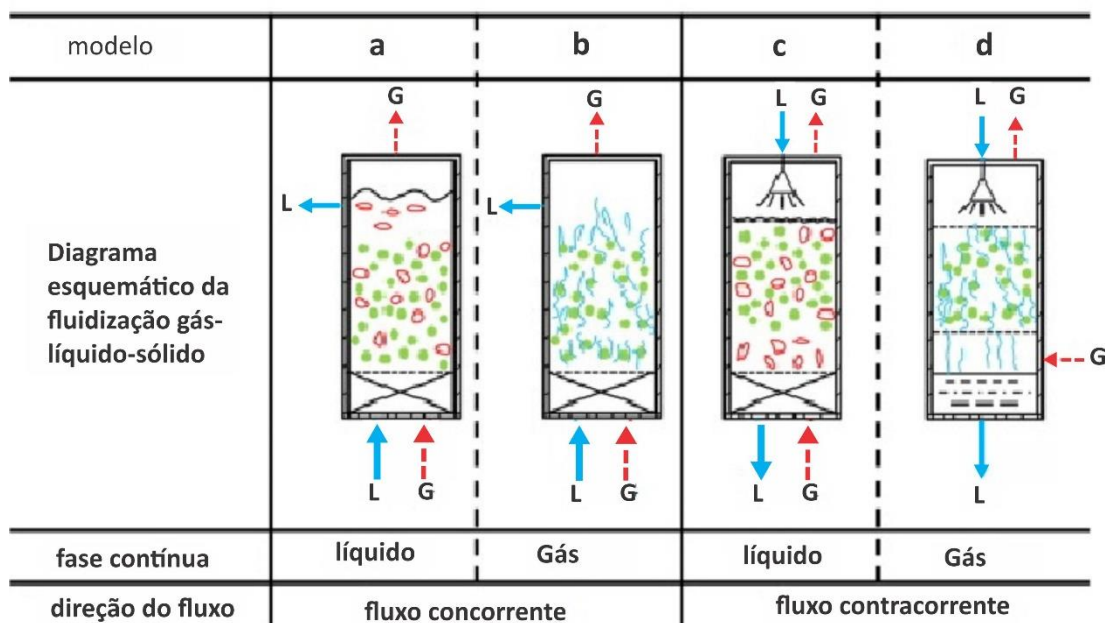
Detalhes de funcionamento dos sistemas trifásicos podem ser apresentados em função do modo operacional de suas fases fluidas, associadas à fase sólida catalítica. Na sequência, estes aspectos estão destacados, de modo particular, coloca-se o foco sobre os sistemas utilizados no presente trabalho de tese.

- **Reator de Leito Gotejante (*Trickle Bed Reactor*)**, opera como um reator de leito fixo onde as fases gasosa e líquida fluem de forma descendente através de um leito estacionário de partículas de catalisador. A fase líquida flui na forma de filme enquanto a fase gasosa flui ocupando o maior espaço dentro do reator, sendo dita fase contínua.
- **Reator Trifásico de Leito de Lama Agitado (*Slurry Reactor*)**, sistema caracterizado por uma baixa razão comprimento/diâmetro opera com partículas de catalisador de cerca de 0,1 mm de diâmetro com concentração na ordem de até 10% em massa do líquido, sendo mantidas em suspensão na fase líquida por meio de agitação mecânica ou, simplesmente, pelo borbulhamento do gás.
- **Reator Trifásico Coluna de Bolhas com Leito de Lama**: funciona com partículas suspensas por turbulência induzida, causada pelo movimento ascendente das bolhas, o qual é alimentado no fundo do reator por um dispersor gasoso. Opera com mistura menos intensa, quando comparado com os reatores mecanicamente agitados, e em particular a razão comprimento/diâmetro é bem maior.
- **Reator Trifásico de Leito Fluidizado**: opera com as partículas suspensas devido ao movimento ascendente de ambas as fases, gasosa e líquida. O tamanho das partículas é maior quando comparado a reatores do tipo coluna de bolhas, de modo a permitir uma velocidade superficial razoável do líquido. A velocidade de ascensão do líquido deve ser menor do que a velocidade terminal das partículas, a fim de evitar o arraste destas partículas para fora do reator.

No caso particular do reator de leito fluidizado trifásico, que se aplica no presente desenvolvimento, os principais modos de operação estão esquematizados na figura 9.

Três regiões distintas são identificadas na operação do RLFT, e estão mostradas no esquema acima de acordo com os seguintes posicionamento das fases: gás, líquido e do catalisador: região do distribuidor, região de leito fluidizado, e uma região bifásica superior quase sem catalisador.

Figura 9 - Modos de operação dos reatores de leito fluidizado trifásico.



Fonte: PAN *et al.*, 2016.

A região do distribuidor corresponde àquela que está imediatamente acima do distribuidor gás-líquido, onde pode ocorrer a formação de jorros de gás. O comportamento hidrodinâmico nessa região é influenciado pelo tipo de distribuidor e pelas propriedades da mistura líquido-sólido. A região de leito fluidizado, propriamente dita, inclui a maior porção do leito, e o seu comportamento varia grandemente com as condições de operação. Entretanto, para uma dada condição de operação, as variações axiais nas propriedades de transporte são mínimas. A região bifásica contém apenas partículas oriundas da região de leito fluidizado, sendo os limites entre essas duas regiões bem mais visíveis para sistemas com partículas grandes e/ou densas.

2.3.2 Vantagens e desvantagens dos reatores trifásicos

Nos processos da indústria química, em geral, temperaturas baixas são desejáveis, havendo uma forte tendência para o desenvolvimento de processos cujas temperaturas e pressões sejam as mais baixas possíveis. É dentro dessa diretriz que se insere o uso de reatores trifásicos (os quais muitas vezes são utilizados pela impossibilidade da operação em fase homogênea, que requereria elevações excessivas de temperatura ou pressão para a manutenção de todos os reagentes numa mesma fase).

Salmi *et al.*, (2000) apresentam as seguintes vantagens dos reatores trifásicos fluidizados relacionadas à presença da fase líquida e às menores temperaturas operacionais utilizadas:

- (1) Economia de energia, por operarem em temperaturas mais baixas;
- (2) Prevenção de perda de reagentes e/ou produtos termossensíveis (o que é de grande importância na indústria de alimentos);
- (3) Prevenção de perda de catalisador e/ou suporte (muito importante, sobretudo, em sistemas de reação enzimática);
- (4) Melhor seletividade (devido à eliminação de reações laterais pela ação dissolvente do líquido e à manutenção de temperaturas mais baixas);
- (5) Alta efetividade catalítica (devido à possibilidade de serem utilizadas partículas de catalisador de dimensões bem reduzidas);
- (6) Melhor controle de temperatura, com a eliminação de pontos quentes (graças às maiores capacidades caloríficas e condutividade térmica da fase líquida);
- (7) Flexibilidade de projeto ('design'), permitindo maior liberdade na escolha das configurações geométricas e dos parâmetros de operação.

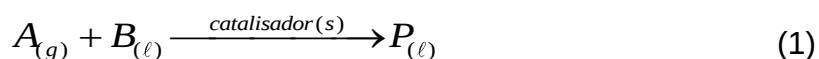
Como principais desvantagens dos reatores trifásicos, podem ser destacados:

- (1) O aumento da resistência à transferência de massa (devido sobretudo às baixas difusividades em líquidos);
- (2) O decréscimo da taxa de reação (devido às temperaturas menores utilizadas e aos baixos níveis de concentração de algumas espécies reagentes, por causa da baixa solubilidade destas na fase líquida).

3 METODOLOGIA E MODELAGEM DE PROCESSO TRIFASICO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFASICO

A modelagem dos processos catalíticos trifásicos em sistema gás-líquido-sólido envolve um certo número de fatores que participam direta e indiretamente das reações, tais como: transferência de massa gás-líquido, gás-sólido e líquido-sólido, retenção da fase gasosa, dispersão da fase gasosa, retenção da fase líquida, dispersão da fase líquida, resistências difusivas no sólido, porosidade interna e externa (SILVA e ABREU, 2012).

Os componentes presentes no sistema trifásico reativo seguem uma sequência de etapas do processo no reator, isto é, o reagente gasoso é introduzido na fase gasosa, entra na fase líquida por transferência de massa, dissolvendo-se nesta e, juntamente com o reagente da fase líquida, é consumido pela fase sólida. Sendo assim, considerou-se uma reação química geral da seguinte forma:

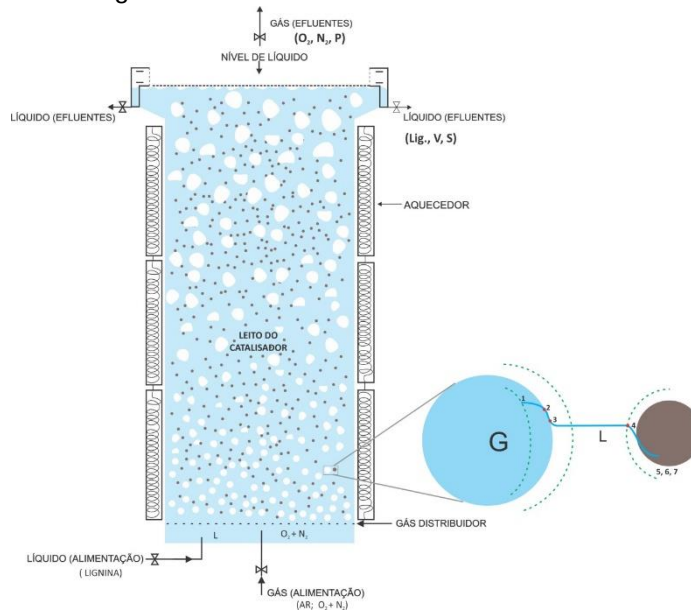


A formulação do modelo foi introduzida por um balanço de massa em um elemento diferencial de volume do reator (Figura 10), considerando que a fase gasosa é o ar atmosférico, e que estão presentes na fase líquida oxigênio dissolvido, lignina e produtos das reações de oxidação.

De modo geral, os balanços de massa dos componentes da fase gasosa e da fase líquida em contato com o catalisador fluidizado fornecem as equações do modelo que foram adotadas para o cálculo do reator de leito fluidizado trifásico.

Referente ao processo de oxidação catalítica das soluções alcalinas da lignina operada em um reator cilíndrico trifásico de leito fluidizado, foi indicado, inicialmente, o modo de operação do sistema, que consistiu em um leito em corrente fluida ascendente composto pela solução contendo o catalisador particulado em suspensão, junto com o qual ascende uma corrente do gás oxigênio. Os fluidos foram alimentados conjuntamente na base do cilindro e escoam descarregando na parte superior. O gás escapa através da seção transversal da tampa do reator, enquanto o líquido transborda pelas laterais posicionadas na seção logo abaixo das citadas etapas.

Figura 10 - Reator trifásico de leito fluidizado



Fonte: O Autor, 2018.

Na operação, as fases fluidas escoam com os elementos de fluido, podendo se deslocar de modo pistonado e sob efeitos axial e radial de difusão, convecção e mistura, os quais se identificaram em conjunto como efeitos de dispersão. Em consequência do modo de operação e das condições adotadas podem ocorrer acumulações das fases fluidas no interior do reator.

3.1 AVALIAÇÃO FENOMENOLÓGICA E HIPÓTESES DO PROCESSO CATALÍTICO CONTÍNUO

Os aspectos envolvidos na operação de um processo gás-líquido-sólido (catalisador) caracterizam as bases para sua avaliação quantitativa, sendo detalhados através das características dos fenômenos que se desenvolvem nas diferentes fases envolvidas.

Referente ao processo de oxidação catalítica das soluções alcalinas da lignina operada em um reator cilíndrico trifásico de leito fluidizado, está indicado inicialmente o modo de operação do sistema, que consiste em um leito em corrente fluida ascendente composto pela solução contendo o catalisador particulado em suspensão, e junto com o qual ascende uma corrente do gás oxigênio. Os fluidos são alimentados conjuntamente na base do cilindro e escoam descarregando na parte superior, o gás escapa através da seção transversal da tampa do reator,

enquanto o líquido transborda pelas laterais posicionadas na seção logo abaixo das citadas etapas.

Na operação as fases fluídas escoam com os elementos de fluido podendo se deslocar de modo pistonado e sob efeitos axial e radial de difusão, convecção e mistura, os quais se identificam em conjunto como efeitos de dispersão. Em consequência do modo de operação e das condições postas em prática podem ocorrer acumulações das fases fluídas no interior do reator.

O oxigênio sob pressão se transfere do gás para a solução onde se dissolve e segue para a superfície das partículas do catalisador molhadas como líquido. A solução de lignina molha as partículas do catalisador e permite a transferência das moléculas de lignina para a superfície

As interações reacionais ocorrem na superfície das partículas do catalisador, onde ocorrem os acessos do oxigênio dissolvido no líquido e a lignina da solução. Na superfície os dois componentes adsorvem e quando posicionados nos sítios ativos do catalisador reagem e conduzem à formação dos produtos.

Os produtos formados na superfície das partículas do catalisador, resultantes da oxidação (aldeídos aromáticos) se dissolvem e migram para a fase líquida em escoamento. De modo análogo, os reagentes residuais, o oxigênio e a lignina, migram e retornam as suas fases em escoamento.

Considerando os efeitos acima descritos procedeu-se a modelagem matemática do processo catalítico de oxidação da lignina em reator contínuo de leito fluidizado trifásico. Nesta direção, foram aplicados os balanços de massa formulados no tópico Fundamentos, os quais mostraram como resultados as equações diferenciais de balanço de massa para os reagentes (oxigênio, lignina) e produtos (aldeídos aromáticos).

3.2 EQUAÇÕES DE MODELO E SIMULAÇÃO EM REGIME ESTACIONÁRIO E DINÂMICO

Os balanços de massa dos componentes, reagente ou produto, foram efetuados sobre um elemento diferencial do leito fluidizado que contém catalisador de paládio suportado em γ -alumina, mantido em suspensão na solução de lignina onde se tem borbulhamento do gás oxigênio. As equações diferenciais e respectivas condições iniciais e de contorno para cada fase se apresentam em suas formulações

gerais, especificadas para as operações em regimes transiente e estacionário. A base conceitual para o desenvolvimento do modelo da dispersão axial aplicado ao sistema trifásico envolveu as seguintes considerações:

- Fluxo contínuo concorrente da fase dispersa (gás) e fase contínua (lama);
- As resistências à transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido são descritas pela teoria dos dois filmes;
- A resistência difusiva intraparticular foi considerada desprezível, estimada através do fator de efetividade interno do catalisador, que em função do módulo de Thiele foi praticamente unitária, tendo em vista as dimensões reduzidas das partículas do catalisador;
- A reação na superfície do catalisador teve sua cinética intrínseca descrita segundo o modelo adotado por Sales (2001);
- O transporte de massa na direção axial foi por convecção e dispersão axial;
- O sistema foi considerado, sem gradientes de temperatura no grão catalítico, assim como no reator;
- A pressão de vapor da fase contínua (lama) foi desprezível, comparada à pressão exercida pelo agente oxidante (ar atmosférico).

A formulação do modelo é introduzida efetuando-se um balanço de massa em um elemento diferencial de volume do reator, considerando que a fase gasosa é o ar atmosférico, e que estão presentes na fase líquida oxigênio dissolvido, lignina, e produtos das reações de oxidação. As equações de balanço assim se estabelecem:

3.2.1 Equações de balanço em regime estacionário

- Balanço de massa para o oxigênio na fase gasosa

$$\varepsilon_g D_{ax,g} \frac{d^2 C_{g,O_2}(z)}{dz^2} - \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \frac{dC_{g,O_2}(z)}{dz} - k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(z)}{H} - C_{\ell 0,O_2}(z) \right] = 0 \quad (2)$$

Condições iniciais e de contornos: $C_{g,O_2}(z, t=0) = 0$; para qualquer posição z , no interior do reator.

$$D_{ax,g} \frac{dC_{g,O_2}(z)}{dz} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} [C_{g,O_2}(z) \Big|_{z=0^+} - C_{g0,O_2}] \quad (3)$$

$$\frac{dC_{g,O_2}(z)}{dz} \Big|_{z=L} = 0 \quad (4)$$

➤ Balanço de massa do oxigênio na fase líquida

$$\varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{d^2 C_{\ell,O_2}(z)}{dz^2} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{dC_{\ell,O_2}(z)}{dz} + k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(z)}{H} - C_{\ell,O_2}(z) \right] - k_{\ell s} a_{\ell,O_2} [C_{\ell,O_2}(z) - C_{s,O_2}(z)] = 0 \quad (5)$$

Condições iniciais e de contornos: $C_{\ell,O_2}(z, t=0) = 0$ para qualquer posição z , no interior do reator;

$$D_{ax,\ell} \frac{dC_{\ell,O_2}(z)}{dz} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,O_2}(z) \Big|_{z=0^+} - C_{\ell0,O_2}(z)] \quad (6)$$

$$\frac{dC_{\ell,O_2}(z)}{dz} \Big|_{z=L} = 0 \quad (7)$$

➤ Balanço de massa da Lignina na fase líquida

$$\varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{d^2 C_{\ell,\ell ig}(z)}{dz^2} - \frac{4Q_{\ell ig}}{\pi d_c^2} \frac{dC_{\ell,\ell ig}(z)}{dz} - k_{\ell s} a_{\ell,s} [C_{\ell,\ell ig}(z) - C_{s,\ell ig}(z)] = 0 \quad (8)$$

Condições iniciais e de Contornos: $C_{\ell,s}(z, t=0) = 0$; para qualquer posição z , no interior do reator;

$$D_{ax} \frac{dC_{\ell,\ell ig}(z)}{dz} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_{\ell ig}}{\pi d_c^2} [C_{\ell,\ell ig}(z) \Big|_{z=0^+} - C_{\ell0,\ell ig}(z)] \quad (9)$$

$$\frac{dC_{\ell,\ell ig}(z)}{dz} \Big|_{z=L} = 0 \quad (10)$$

➤ Balanço de massa para os aldeídos (A)

$$\varepsilon_\ell \frac{d}{dz} \left[D_{ax,\ell} \frac{dC_{\ell,A}(z)}{dz} \right] - \frac{4Q_A}{\pi d_c^2} \frac{dC_{\ell,A}(z)}{dz} - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,A}(z) - C_{s,A}(z)] - [k_\ell C_{lig}(z) C_{O_2,\ell}(z) - k_A C_A(z) C_{O_2}(z)] = 0 \quad (11)$$

Condições iniciais e de contorno: $C_{\ell,A}(z, t=0)|_{z=0} = 0$, para qualquer posição z , no interior do reator;

$$D_{ax,A} \frac{dC_{\ell,A}(z)}{dz} \Big|_{z=0} = \frac{4Q_A}{\pi d_c^2} [C_{\ell,A}(z)|_{z=0^+} - C_{\ell 0,A}(z)] \quad (12)$$

$$\frac{dC_{\ell,A}(z)}{dz} \Big|_{z=L} = 0 \quad (13)$$

3.2.2 Equações de balanço em regime transiente

➤ Balanço de Massa do Oxigênio na fase gasosa

$$\varepsilon_g \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial t} = \varepsilon_g \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,g} \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} - k_{g,\ell} a_{g,\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(z,t)}{H} - C_{\ell,O_2}(z,t) \right] \quad (14)$$

Condições iniciais e de Contorno:

$$D_{ax,g} \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} [C_{g,O_2}(z,t)|_{z=0^+} - C_{g0,O_2}]; \quad C_{g,O_2}(z)|_{t=0} = C_{g,O_2,0} \quad (15)$$

$$\frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad (16)$$

➤ Balanço de Massa do Oxigênio na fase líquida

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial t} = \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} - k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{\ell,O_2}(z,t)}{H} - C_{\ell,O_2}(z,t) \right] \quad (17)$$

Condições iniciais e de Contorno:

$$D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,O_2}(z,t)|_{z=0^+} - C_{\ell 0,O_2}]; \quad C_{\ell,O_2}(z)|_{t=0} = C_{\ell,O_2,0} \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial C_{\ell, O_2}(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0; \quad (19)$$

➤ Balanço de massa da Lignina na fase líquida

$$\frac{\partial C_{\ell, \text{lig}}(z, t)}{\partial t} = \varepsilon_{\ell} \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax, \ell} \frac{\partial C_{\ell, \text{lig}}(z, t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_{\ell}}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell, \text{lig}}(z, t)}{\partial z} - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [C_{\ell, \text{lig}}(z, t) - C_{\ell, \text{lig}}(z, t)] - k_{\ell} C_{\text{lig}} C_{O_2}(z, t) \quad (20)$$

Condições iniciais e de contorno: $C_{\ell, \text{lig}}(z, t=0) = 0$, para qualquer posição z , no interior do reator;

$$D_{ax, \ell} \frac{\partial C_{\ell, \text{lig}}(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_{\ell}}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{lig}}(z, t) \Big|_{z=0^+} - C_{\ell 0, \text{lig}}(z, t)]; \quad C_{\ell, \text{lig}}(z) \Big|_{t=0} = C_{\ell, \text{lig}, 0} \quad (21)$$

$$\left. \frac{\partial C_{\ell, \text{lig}}(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (22)$$

➤ Balanço de massa da Vanilina na fase líquida

$$\varepsilon_{\ell} \frac{\partial C_{\ell, \text{van}}(z, t)}{\partial t} = \varepsilon_{\ell} \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax, \ell} \frac{\partial C_{\ell, \text{van}}(z, t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_{\ell}}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell, \text{van}}(z, t)}{\partial z} - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [C_{\ell, \text{van}}(z, t) - C_{s, \text{van}}(z, t) - k_{\text{van}, \ell}(z, t)] - k_{\text{van}, \ell} [C_{\ell, \text{lig}}(z, t) C_{\ell, \text{van}}(z, t)] - k_{\text{van}} [C_{\ell, \text{van}}(z, t) C_{\ell, O_2}(z, t)] \quad (23)$$

Condições iniciais e de Contorno:

$$D_{ax, \ell} \frac{\partial C_{\ell, \text{van}}(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_{\ell}}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{van}}(z, t) \Big|_{z=0^+} - C_{\ell 0, \text{van}}(z, t)]; \quad C_{\ell, \text{van}}(z) \Big|_{z=0^+} = 0 \quad (24)$$

$$\left. \frac{\partial C_{\ell, \text{van}}(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0; \quad (25)$$

➤ Balanço de massa do Siringaldeído na fase líquida

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell,sg}(z,t)}{\partial t} = \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,sg}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,sg}(z,t)}{\partial z} - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,sg}(z,t) - C_{s,sg}(z,t)] - k_{sg,\ell} [C_{\ell,sg}(z,t)C_{\ell,sg}(z,t)] - k_{sg} [C_{\ell,sg}(z,t)C_{\ell,O_2}(z,t)] \quad (26)$$

Condições iniciais e de Contorno:

$$D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,sg}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,sg}(z,t) \Big|_{z=0^+} - C_{\ell 0,sg}(z,t)]; \quad C_{\ell,sg}(z) \Big|_{z=0^+} = 0 \quad (27)$$

$$\frac{\partial C_{\ell,sg}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad (28)$$

➤ Balanço de massa do p-hidroxibenzaldeído

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial t} = \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial z} - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,p}(z,t) - C_{s,p}(z,t)] - k_{p,\ell} [C_{\ell,p}(z,t)C_{\ell,p}(z,t)] - k_p [C_{\ell,p}(z,t)C_{\ell,O_2}(z,t)] \quad (29)$$

Condições iniciais e de Contorno:

$$D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,p}(z,t) \Big|_{z=0^+} - C_{\ell 0,p}(z,t)]; \quad C_{\ell,p}(z) \Big|_{z=0^+} = 0 \quad (30)$$

$$\frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad (31)$$

3.3 MÉTODOS DE SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS

As equações presentes na seção 3.2 são bem complexas e para se possível resolvê-las de uma forma ágil métodos numéricos precisam ser utilizados. Desta forma, a presente seção detalhará os métodos de Runge-Kutta e *Coupled Integral Equation Approach*, que foram utilizados na solução do modelo matemático proposto.

3.3.1 Método de solução das equações – Método de Runge-Kutta

Os métodos de Runge-Kutta são amplamente usados para soluções de equações diferenciais. O método define que a modificação dos valores da variável dependente da etapa de cálculo em questão, sendo dada por uma média ponderada de variações desta variável, calculadas com avaliações diferentes da função derivada (PINTO & LAGE, 2001).

O esquema explícito descrito por Finlayson (1980) envolve avaliações da derivada em pontos entre x_i e x_{i+1} . A forma geral é dada por:

$$y_{i+1} = y_i + \sum_{n=1}^v w_n k_n \quad (32)$$

Com

$$k_n = \left(x_i + c_n h, y_i + \sum_{j=1}^{n-1} a_{nj} k_j \right) \quad (33)$$

$$c_1 = 0 \quad (34)$$

E expandindo f e y em uma série de Taylor

$$y_{i+1} = y_i + y_i' h + \frac{h^2}{2!} y_i'' + \dots \quad (35)$$

$$y_i' = f_i \quad (36)$$

$$y_i'' = \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} y_i' \right) = (f_x + f y_y)_i \quad (37)$$

Substituindo as equações (36) e (37) em (35) tem-se:

$$y_{i+1} = y_i + y_i' h + \frac{h^2}{2} (f_x + f y_y)_i + \dots \quad (38)$$

Repete-se este procedimento para avaliação dos valores de k_n .

$$k_1 = hf(x_i, y_i) = hf_i \quad (39)$$

$$k_2 = hf(x_i + c_2 h, y_i + a_{21} k_1) = hf_i + h^2 [c_2 (f_x)_i + a_{21} (f_y)_i f_i] + \dots \quad (40)$$

Substituindo as equações (39) e (40) na equação (32) tem-se

$$y_{i+1} = y_i + w_1 hf_i + w_2 hf_i + w_2 h^2 (c_2 f_x + a_{21} ff_y)_i + \dots \quad (41)$$

Comparando as equações (41) e (38), são idênticas se as condições seguintes forem satisfeitas:

$$\begin{aligned} w_1 + w_2 + \dots + w_n &= 1 \\ w_2 a_{21} + \dots &= 0,5 \\ w_2 c_2 + \dots &= 0,5 \end{aligned} \quad (42)$$

Para n igual a 2 tem-se

$$\begin{aligned} w_1 + w_2 &= 1 \\ w_2 c_2 &= 0,5 \\ c_2 &= a_{21} \end{aligned} \quad (43)$$

Especificando c_2 então encontram-se a_{21} , w_2 e w_1 . Com $c_2 = 0,5$ tem-se o método de Runge-Kutta de segunda ordem.

$$y_{i+1} = y_i + h_i f \left(x_i + \frac{1}{2} h, y_i + \frac{1}{2} hf_i \right) \quad (44)$$

Um dos métodos mais usados para integração de equações diferenciais ordinárias é o método de Runge-Kutta de quarta ordem que é fornecido a seguir por (PINTO; LAGE, 2001).

$$\begin{aligned}
y_{i+1} &= y_i + \frac{1}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \\
K_1 &= hf(x_i, y_i) \\
K_2 &= hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{K_1}{2}\right) \\
K_3 &= hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{K_2}{2}\right) \\
K_4 &= hf(x_i + h, y_i + K_3)
\end{aligned} \tag{45}$$

3.3.2 Método de solução das equações no regime transiente

Para resolver a modelagem matemática das equações dos balanços de massa juntamente com as condições de contornos, foi adotada a formulação matemática Coupled Integral Equations Approach (CIEA) que transforma as equações diferenciais parciais (EDPs) em equações diferenciais ordinárias (EDOs), sendo possível reduzir o número de variáveis independentes sem a perda total de informações da variável eliminada da equação. Esse tipo de abordagem é interessante para a engenharia devido a sua simplicidade e apresentação, tendo resultados mais precisos e com erros menores do que outros métodos convencionais, em menor tempo de simulação (CORRÊA; COTTA, 1998; SPHAIER; JURUMENHA, 2012).

Essa metodologia foi originalmente desenvolvida por Hermite (1878) e apresentado pela primeira vez por Menning *et al.*, (1983). Sua aplicação já se estende em diversas análises de transferência de calor e/ou massa, como os trabalhos de ANJOS *et al.*, (2017), CARDOSO *et al.* (2014), SPHAIER e JURUMENHA (2012) e AN e SU (2011), além disso, existe estudos sobre outros temas, por exemplo os artigos de RUPERTI *et al.*, (2004) e MENNING e OZISIK (1985). Para realizar tal redução, Hermite utilizou uma forma de aproximar uma integral baseada nos valores do integrando e suas derivadas nos limites de integração, sob a seguinte forma:

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} y(x)dx = \sum_{v=0}^{\alpha} C_v y_{i-1}^{(v)} + \sum_{v=0}^{\beta} D_v y_i^{(v)} \tag{46}$$

Sendo $y(x)$ e sua derivada $y^{(v)}(x)$ são definidas para todo $x \in (x_{i-1}, x_i)$. Além disso, assume-se que os valores numéricos de $y^{(v)}(x_{i-1}) \equiv y_{i-1}^{(v)}$ para $v = 0, 1, 2, 3, \dots, \alpha$ e $y^{(v)}(x_i) \equiv y_i^{(v)}$ para $v = 0, 1, 2, 3, \dots, \beta$ estão disponíveis nos pontos finais dos intervalos. Por outro lado, a integral de $y(x)$ é expressa como combinação linear de $y(x_{i-1})$, $y(x_i) \equiv y_{i-1}^{(v)}$ e suas derivadas, $y^{(v)}(x_{i-1})$ são da ordem $v = \alpha$ e $y^{(v)}(x_i)$ são da ordem de $v = \beta$. Sendo assim, chamada de aproximação $H_{\alpha, \beta}$. A expressão resultante para essa aproximação, é dada por:

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} y(x) dx \cong \sum_{v=0}^{\alpha} C_v(\alpha, \beta) h_i^{v+1} y_{i-1}^{(v)} + \sum_{v=0}^{\beta} C_v(\alpha, \beta) (-1)^v h_i^{v+1} y_i^{(v)} + O(h_i^{\alpha+\beta+3}) \quad (47)$$

Na qual:

$$h_i = x_i - x_{i-1} \quad (48)$$

$$C_v(\alpha, \beta) = \frac{(\alpha + 1)! (\alpha + \beta + 1 - v)!}{(v + 1)! (\alpha - v)! (\alpha + \beta + 2)!} \quad (49)$$

Para este trabalho, as aproximações $H_{0,0}$ e $H_{1,1}$ foram consideradas e estão descritas nas equações abaixo:

$$H_{0,0} \rightarrow \int_0^h f(x) dx \cong \frac{h}{2} [f(0) + f(h)] \quad (50)$$

$$H_{1,1} \rightarrow \int_0^h f(x) dx = \frac{h}{2} [f(0) + f(L)] + \frac{h^2}{12} [f'(x) + f'(0)] \quad (51)$$

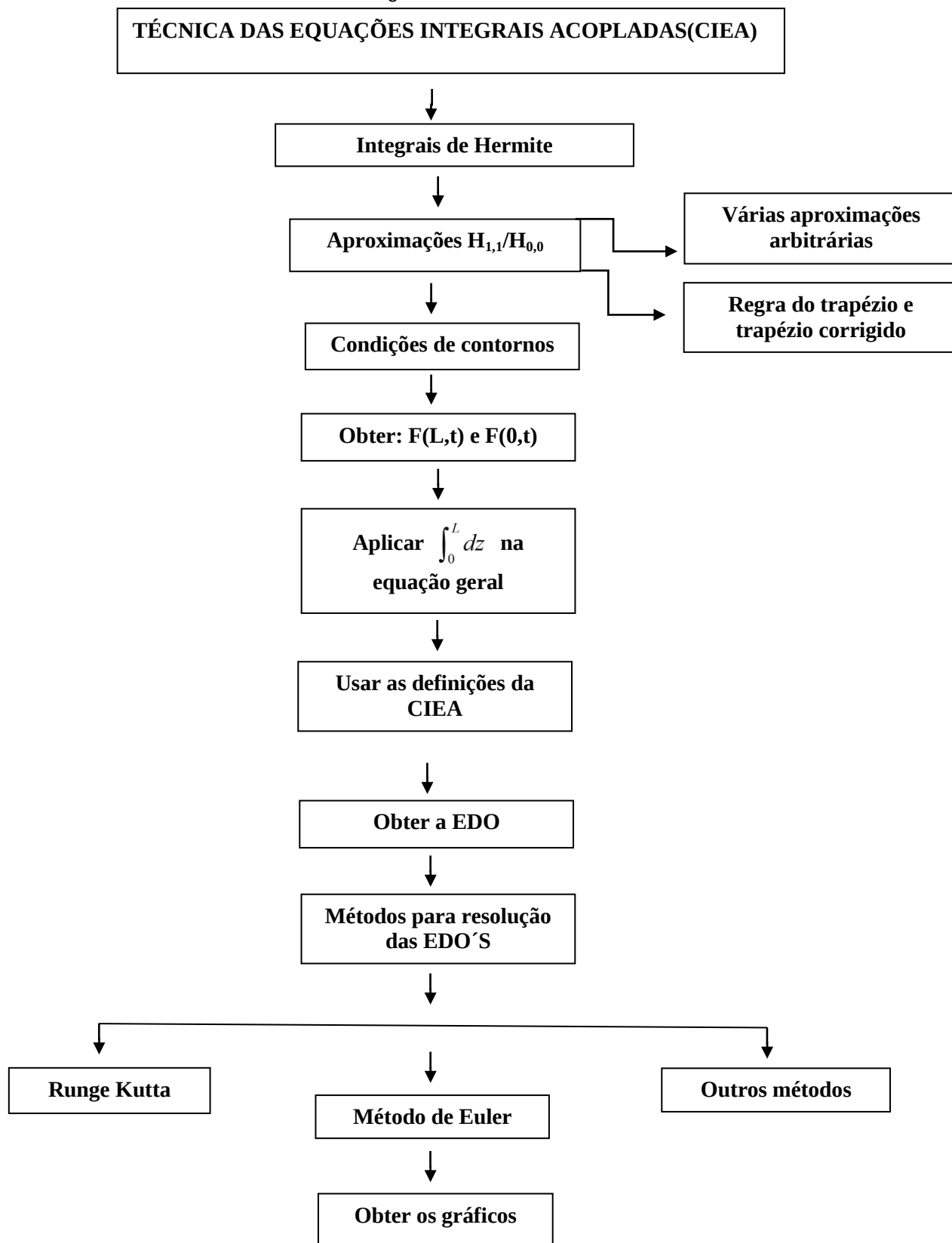
Correspondem a regra trapezoidal já conhecida e a regra de integração trapezoidal corrigida respectivamente.

Para a obtenção dos resultados foi utilizada uma plataforma computacional Intel i7, 6GB de memória RAM e 1T de HD do Laboratório de Tecnologia Energética e Ambiental (LATEA) da UPE-POLI. Portanto, foi desenvolvido um código em linguagem de programação FORTRAN 90/95, para a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias, resultante da aplicação das aproximações de Hermite $H_{0,0}$ e $H_{1,1}$ nas equações do modelo fenomenológico para a oxidação úmida da lignina em reator de leito fluidizado trifásico.

A Técnica da Transformada Integral é utilizada, como uma metodologia de

solução de equações diferenciais parciais. Os passos básicos para a aplicação da CIEA são:

Figura 11 – Técnicas CIEA



Fonte: O Autor, 2018.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A oxidação da lignina alcalina com o oxigênio molecular e em presença do catalisador de paládio teve as bases de seu processamento estabelecidas por Sales (2001), segundo pesquisa e tese realizadas no LPC da UFPE, tomando como sustentação uma proposta de mecanismo simplificado e proporcionando a cinética de produção de aldeídos aromáticos.

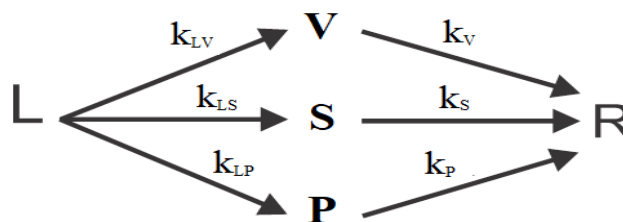
Visto que se busca desenvolver um processo de valorização da lignina da biomassa, cuja disponibilidade é elevada (biomassa, licor negro do papel.), objetiva-se nesta pesquisa o escalonamento da produção dos seus derivados oxidados. Neste sentido, foram empreendidos esforços de predição do comportamento operacional da oxidação contínua em reator de leito fluidizado trifásico.

Para tal fim, recorre-se inicialmente à consolidação das transformações químicas envolvidas. Então, são bem estabelecidas expressões das taxas de consumo da lignina e da produção dos aldeídos derivados, desenvolvidas com bases experimentais. Estas são utilizadas na formulação dos balanços de massa que representam a operação do reator.

4.1 AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DA OXIDAÇÃO ÚMIDA DA LIGNINA

Os efeitos cinético-químicos que exercerão influência sobre o comportamento operacional do processo de oxidação estão desde já representados pelas ordens de grandeza das constantes de velocidade das etapas indicadas pelo mecanismo de oxidação da lignina e contidas nas taxas de reação. Assim, na presente sequência está apresentado na Figura 12 o mecanismo do processo, com destaque para as etapas de reação e suas identificações para fins da cinética. Na Tabela 3 estão listados os valores das constantes de velocidades das etapas destacadas no mecanismo, considerando o efeito da temperatura.

Figura 12 - Mecanismo simplificado da oxidação catalítica da lignina.



Fonte: Adaptado pelo autor de Sales, 2001.

Tabela 3 – Valores das constantes de velocidade para reação catalítica segundo o modelo cinético de primeira ordem para a produção de aldeídos aromáticos, a uma pressão parcial de oxigênio de 5,0 bar e pressão total de 20bar

Aldeídos Aromáticos		K x 10 ³ (min ⁻¹)		
		373K	393K	413K
Lignina	k _L	5,39	11,60	23,50
Vanilina	k _{LV}	0,53	2,08	3,83
	k _V	23,28	28,73	31,93
Siringaldeído	k _{LS}	1,93	7,93	15,00
	k _S	70,30	127,0	216,7
p-Hidroxibenzaldeído	k _{LP}	0,60	1,45	4,50
	k _P	4,67	8,96	18,33

Fonte: Sales, 2001.

A partir dos dados de constantes de velocidade estabelecidos nas três temperaturas de reação foi aplicada a lei de Arrhenius, $k = Ae^{-E_a/RT}$ resultando nas expressões de velocidade de reação das etapas, constando na tabela 4 suas dependências com a concentração e a temperatura.

Tabela 4 – Taxas de reação da oxidação da lignina e aldeídos.
Condições: cat. Pd (2,85 % massa)/γ-Al₂O₃, 373 – 413 K, 4,0 bar (O₂).

COMPONENTE	TAXA DE REAÇÃO (MMOL.H ⁻¹ .L ⁻¹)
LIGNINA	$r_L = 11,75 \exp(-43,76 / RT) C_L$
VANILINA	$r_V = 2,12 \exp(-63,64 / RT) C_L - 28,82 \exp(-10,15 / RT) C_V$
SIRINGALDEÍDO	$r_S = 7,99 \exp(-66,04 / RT) C_L - 128,41 \exp(-35,97 / RT) C_S$
P-HIDROXIBENZALDEÍDO	$r_P = 1,44 \exp(-64,11 / RT) C_L - 9,08 \exp(-43,62 / RT) C_P$

Fonte: O Autor, 2018.

Uma análise do comportamento cinético do processo pode ser realizada com base nos dados fornecidos, os quais foram obtidos em regime químico de funcionamento das reações (reator de leito de lama descontínuo), mas podendo ser aplicados nas condições da operação em reator de leito fluidizado trifásico.

Deste modo, constata-se que o consumo da lignina ocorre para produzir vanilina mais rapidamente e com seletividade cinética $S_{C_v} = \left(\frac{k_{L_v}}{\sum k_{L_v}} \right) \times 100; i = v, s, p$, de 17,3%

No entanto, os aldeídos são também oxidados, o que faz baixar suas concentrações no meio de reação. Assim, a combinação da obtenção a partir da lignina (k_{L_v} , k_{L_s} , k_{L_p}) e do consumo consecutivo via oxidação (k_v , k_s , k_p) para ácidos resulta em seletividade de produção do processo.

As razões entre constantes de velocidade para cada aldeído quantificam as seletividades de produção $\left(S_{p_i} = \frac{k_{p_i}}{k_{c_i}} \right)$, que se relacionam na ordem: (k_v/k_{L_v} , k_s/k_{L_s} , k_p/k_{L_p}), as quais evoluem de a 70° C para 90° C na seguinte sequência: $S_{C_v} = 43,9 > S_{C_s} = 36,4 > S_{C_p} = 7,8$.

4.2 EQUAÇÕES DE BALANÇO DOS COMPONENTES DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ÚMIDA CATALÍTICA DA LIGNINA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO

Foram elaborados balanços de massa para os componentes lignina, oxigênio e aldeídos aromáticos resultando as equações diferenciais gerais em regime transiente a seguir formuladas. As hipóteses base para a modelagem estão descritas na seção referente a Metodologia.

4.2.1 Equações de balanço gerais em regime transiente

- Balanço de massa para o oxigênio na fase gasosa;

$$\varepsilon_g \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial t} = \varepsilon_g \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,g} \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{g,O_2}}{\partial z} - k_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(z,t)}{H} - C_{\ell,O_2}(z,t) \right] \quad (52)$$

Condições iniciais e de Contorno: $C_{g,O_2}(z,t=0) = 0$; para qualquer posição z , no interior do reator;

$$D_{ax,g} \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \left[C_{g,O_2}(z,t) \Big|_{z=0^-} - C_{g,O_2,0} \right]; \quad (53)$$

$$\frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad (54)$$

➤ Balanço de massa de para o oxigênio na fase líquida;

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial t} = \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,O_2}}{\partial z} - k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{\ell,O_2}(z,t)}{H} - C_{\ell,O_2}(z,t) \right] \quad (55)$$

Condições iniciais e de Contorno: $C_{\ell,O_2}(z,t=0) = 0$; para qualquer posição z , no interior do reator;

$$D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \left[C_{\ell,O_2}(z,t) \Big|_{z=0^-} - C_{\ell,O_2,0} \right]; \quad (56)$$

$$\frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad (57)$$

➤ Balanço de massa para a lignina;

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell,\ell ig}(z,t)}{\partial t} = \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,\ell ig}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,\ell ig}}{\partial z} - k_{\ell s} a_{\ell s} \left[C_{\ell,\ell ig}(z,t) - C_{\ell,\ell ig} \right] - k_\ell C_{\ell,\ell ig}(z,t) C_{O_2}(z,t) \quad (58)$$

Condições iniciais e de Contorno: $C_{\ell,\ell ig}(z,t=0) = 0$; para qualquer posição z , no interior do reator;

$$D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,\ell ig}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \left[C_{\ell,\ell ig}(z,t) \Big|_{z=0^-} - C_{\ell,\ell ig,0} \right]; \quad (59)$$

$$\frac{\partial C_{\ell,\ell ig}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad (60)$$

- Balanço de massa de para os aldeídos (A_i);

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell,A}(z,t)}{\partial t} = \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,A}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,A}(z,t)}{\partial z} - k_{g,\ell} a_{g,\ell} [C_{\ell,A}(z,t) - C_{\ell,A}(z,t)] - k_\ell C_{lig}(z,t) C_{O_2}(z,t) \quad (61)$$

Condições iniciais e de Contorno: $C_{\ell,A}(z,t=0) = 0$; para qualquer posição z , no interior do reator;

$$D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,A_i}(z,t)}{\partial z} \bigg|_{z=0^+} = \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,A_i}(z,t) \big|_{z=0^-} - C_{\ell,A_i,0}]; \quad (62)$$

$$\frac{\partial C_{\ell,A_i}(z,t)}{\partial z} \bigg|_{z=L} = 0; \quad (63)$$

Sendo A_i = vanilina, siringaldeído ou p-hidroxibenzaldeído

4.3 SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE MODELO E SIMULAÇÃO DO PROCESSO EM REGIME ESTACIONARIO

Na elaboração da avaliação do processo de oxidação da lignina através das simulações obtidas via soluções das equações de balanço de massa são efetuadas análises do comportamento das operações segundo os perfis estacionários dos reagentes e produtos e sob os efeitos das vazões do gás e do líquido e da temperatura.

4.3.1 Avaliações preliminares da simulação

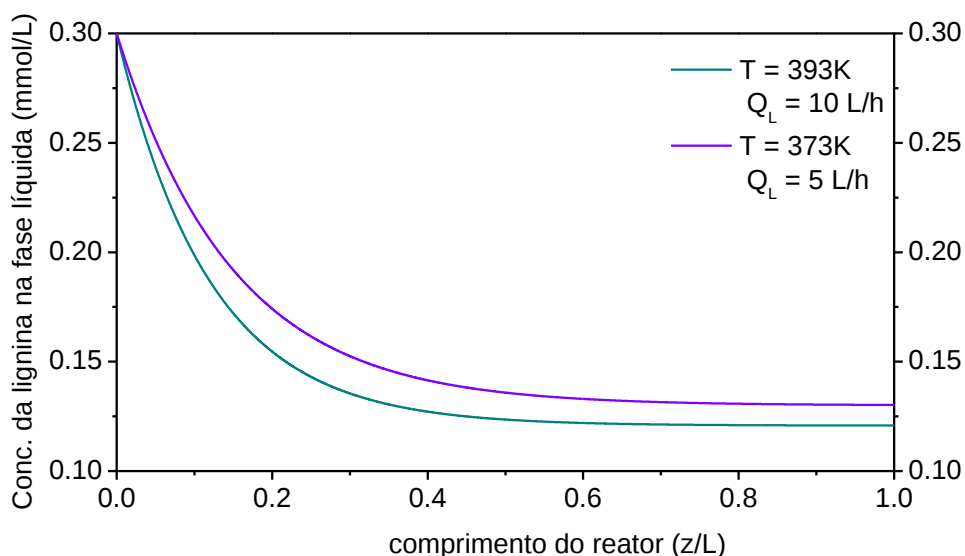
A título de avaliação preliminar dos domínios das variáveis operacionais temperatura e vazão foram introduzidas condições limites de operação para testes das simulações. Nas condições mais brandas de 373 K e 5 L/h e mais elevadas de 393 K e 10L/h foram feitas as primeiras avaliações da operacionalidade do modelo em regime estacionário, simulando-se os perfis do oxigênio e da lignina.

Os reagentes lignina e oxigênio apresentam perfis decrescentes ao longo do eixo vertical do reator (Figuras 13 e 14). Nas duas vazões de operação e nas duas

temperaturas praticadas são atingidos níveis baixos de concentração, os quais são mantidos aproximadamente em 70% do comprimento total (0,7 z/L) do reator. Desta maneira, são obtidas conversões médias de cerca de 60% para a lignina e 67% para o oxigênio, mantidas desde o meio do reator até a saída. Este aspecto observado para os perfis permite indicar que o reator pode ser operado com a metade de sua altura.

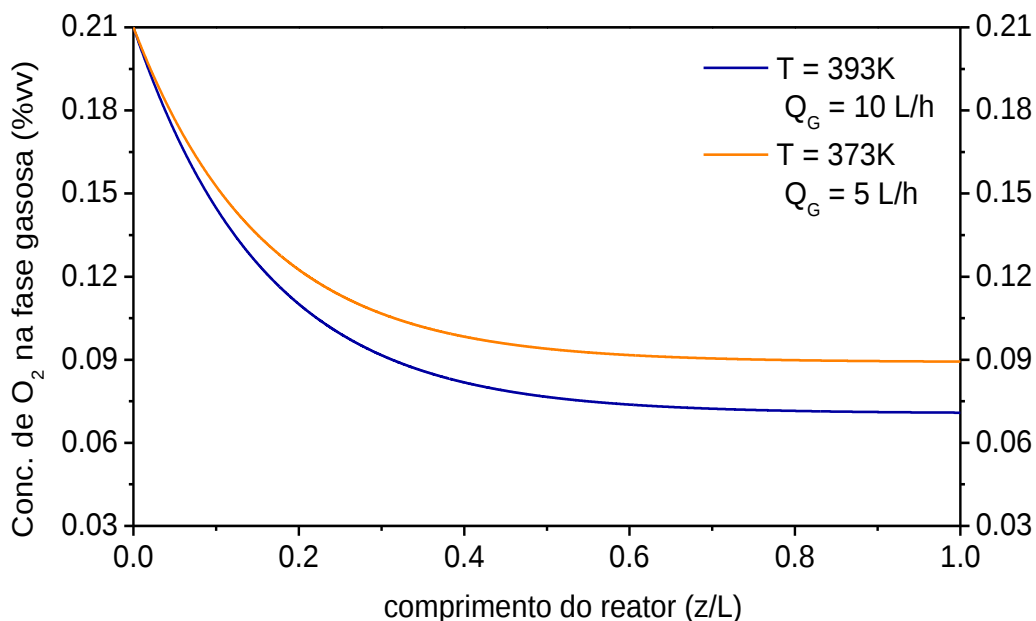
Figura 13 - Perfil de concentração da lignina. Efeito da vazão da fase líquida.

Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, $P_{\text{total}}=20$ bar, $C_{L,0} = 30,0$ mmol/L, pH(meio) =8-9.



Fonte: O Autor, 2018.

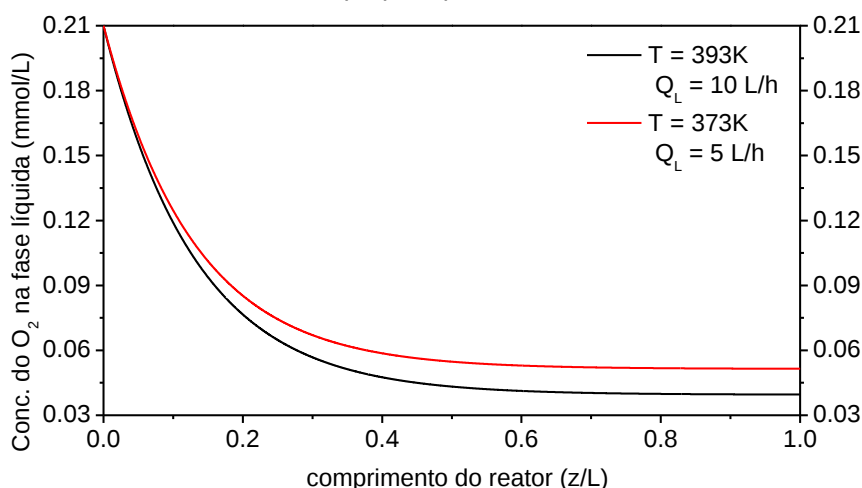
Figura 14 - Perfil de concentração do oxigênio na fase gasosa. Efeito da vazão da fase líquida e da temperatura. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina a 373 K, $P_{\text{total}}=20$ bar, $Co_{2,0} = 0,21$ (%vv), pH(meio) =8-9.



Fonte: O Autor, 2018.

O oxigênio fornecido pela fase gasosa supre a fase líquida dissolvendo-se e se transferindo nela (Figura 15). No decorrer da passagem da fase líquida mais oxigênio se dissolve e é utilizado para reagir com lignina e aldeídos sobre o catalisador, havendo um decréscimo de sua concentração (0,13 mmol/L) desde a entrada do reator até 70% do seu comprimento, a partir de onde se mantém constante até a saída. Na maior das vazões de operação e a 393 K mais oxigênio desapareceu da fase líquida, o que deveu-se à ocorrência de uma menor resistência à transferência de massa e ao efeito cinético mais pronunciado no contato com o catalisador.

Figura 15 - Perfil de concentração do oxigênio na fase líquida. Efeito da vazão da fase líquida e da temperatura. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina a 373 K, $P_T=20$ bar, $C_{O_2,0} = 0,21$ mmol.L⁻¹, pH(meio) = 8-9.



Fonte: O Autor, 2018.

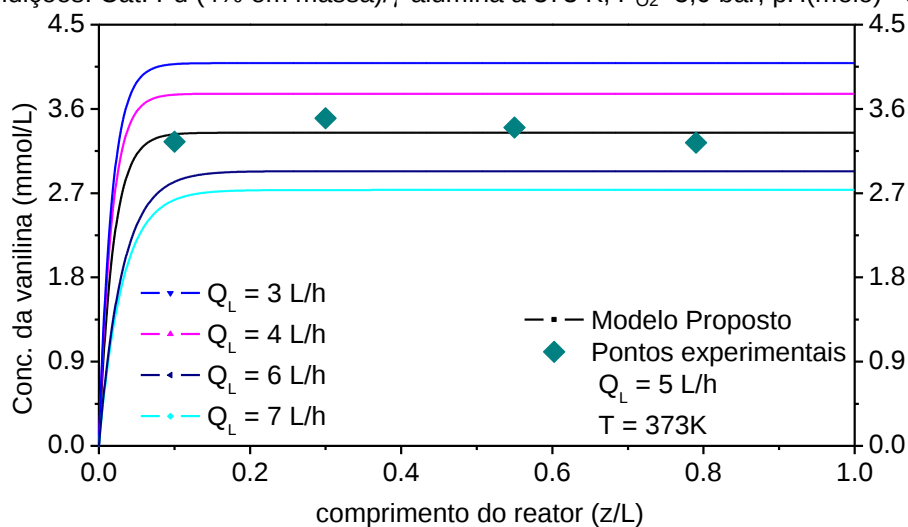
4.3.2 Avaliações em regime estacionário com o efeito da vazão líquida

Confirmada a viabilidade da utilização do modelo no domínio das variáveis temperatura e vazão, foi elaborada a simulação nos domínios aplicados por Sales (2001), de modo a se proceder validações.

Nas Figuras 16 e 17 estão representados os perfis de concentração da vanilina no RLFT, respectivamente nas temperaturas de 373 K e 393 K. Em cada operação foi avaliado o efeito do parâmetro operacional vazão da fase líquida.

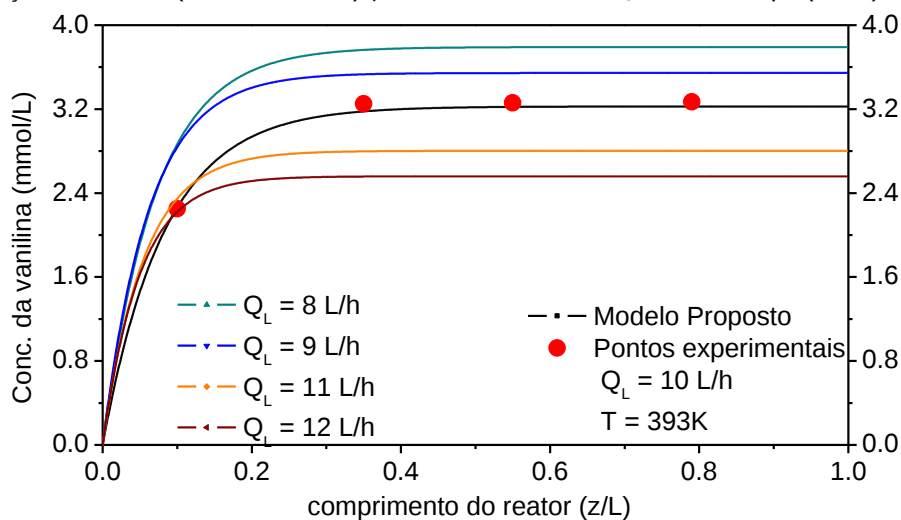
Validações das predições do modelo são feitas através dos perfis estão formulados por simulação e comparados aos perfis experimentais obtidos nas duas vazões de 5 L/h e 10 L/h (SALES, 2001).

Figura 16 – Perfil de concentração da vanilina. Validação do modelo. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina a 373 K, $P_{O_2}=5,0$ bar, pH(meio) =8 -9.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 17 - Perfil de concentração da vanilina. Validação do modelo. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina a 393 K, $P_{O_2} = 5,0$ bar, pH(meio) = 8 - 9.



Fonte: O Autor, 2018.

Os perfis de concentração da vanilina crescentes denotam que em todas as operações, a diferentes vazões, ocorre o estabelecimento de níveis constantes de produção da vanilina no interior do reator, em cerca de 0,15mmol/L na operação a 373 K e 0,12mmol/L na operação a 393 K.

Observa-se ainda que no domínio de vazões mais elevadas há diminuição do efeito desta variável de operação, revelando-se pequenas variações dos níveis de concentração da vanilina, com indicação de convergência para um mesmo nível nas menores e maiores vazões.

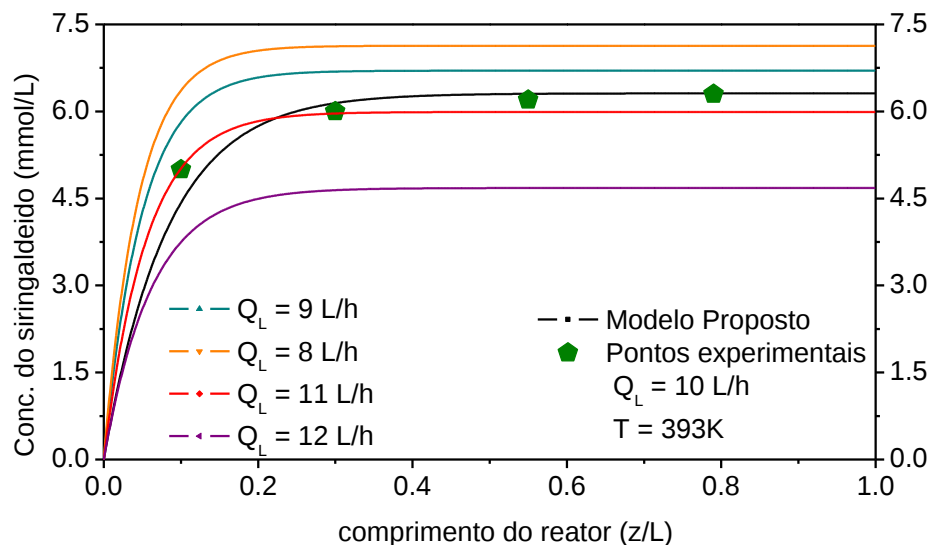
A predição de que um comprimento de reator 33% menor é suficiente para produzir maior nível de produção da vanilina (4,1 mmol/L) em menor temperatura (373 K) se justifica com base na cinética de produção deste composto, que envolve maior efeito da temperatura sobre a sua etapa de consumo por oxidação em ácido, comparativamente à sua etapa de formação a partir da lignina.

Nas operações com vazões mais elevadas, 6-7 L/h a 373 K e 11-12 L/h a 393 K, os níveis de concentração da vanilina convergem para um valor aproximado de 2,6 mmol/L. Assim, é possível indicar que vazões mais elevadas não devem alterar de forma significativa este nível de concentração. Nestas condições, os prováveis efeitos exercidos pelas vazões maiores, resultando em níveis mais baixos de concentração da vanilina que se aproxima de um valor único, reforçam o efeito devido à cinética da reação consecutiva que privilegia a oxidação do aldeído em ácido. Desse modo, justifica-se que quando se opera com vazões mais elevadas reduz-se à resistência à transferência de massa na camada de líquido sobre as partículas do catalisador, garantindo acesso do oxigênio e permitindo assim o pleno efeito da cinética em regime químico. Deve-se considerar ainda que menores tempos de contato são praticados nas maiores vazões impedindo em parte as sequências das reações consecutivas de oxidação dos aldeídos, permitindo o crescimento acumulado de suas concentrações vindas de suas produções via oxidação da lignina.

Na figura 18 estão representados os perfis de concentração do siringaldeído no RLFT, na temperatura de 393 K. Nessa operação foi avaliado o efeito do parâmetro operacional vazão da fase líquida. Predições de perfis estão formulados por simulação sendo comparados aos perfis experimentais obtidos nas vazões de 5L/h e 10 L/h (SALES,2001), indicando validação do modelo.

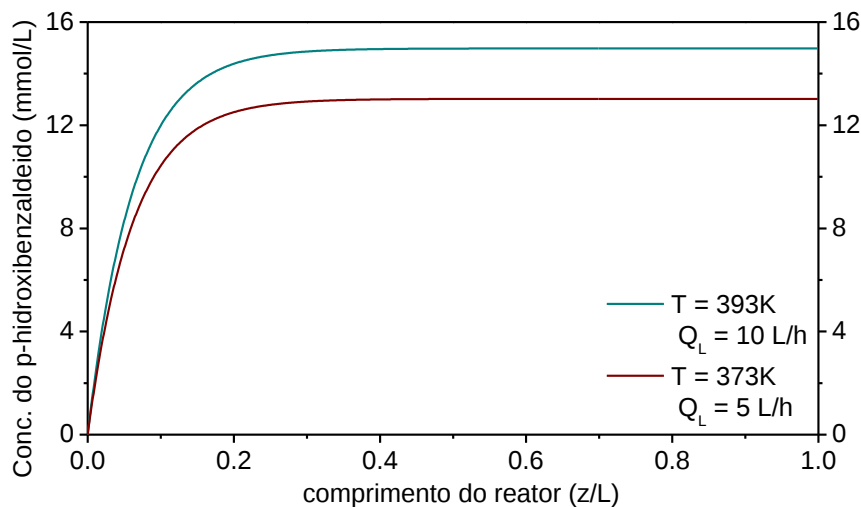
Na figura 19 está representado os perfis de concentração da p-hidroxibenzaldeído no RLFT, respectivamente nas temperaturas de 373K e 393 K. Em cada operação foi avaliado o efeito do parâmetro operacional vazão da fase líquida. Predições de perfis estão formulados por simulação sendo comparados aos perfis experimentais obtidos nas duas vazões de 5L/h e 10L/h, indicando validação do modelo.

Figura 18 - Perfil de concentração da siringaldeído. (Validação do modelo. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina a 393 K, P_{O_2} =5,0 bar, pH(meio) = 8-9).



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 19 - Perfil de concentração da p-hidroxibenzaldeído. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 393K e 373 K, P_{O_2} =5.0 bar, pH(meio) = 8-9.



Fonte: O Autor, 2018.

4.4 SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE MODELO E SIMULAÇÃO DO PROCESSO EM REGIME DINÂMICO

A análise do processo estacionário é importante para conhecer o comportamento do perfil dos componentes ao longo do reator, porém é essencial obter a evolução dos componentes na saída desse reator. Desta forma, o presente trabalho analisará os resultados através da fenomenologia do reator de leito fluidizado, operando em regime dinâmico.

4.4.1 Avaliação do processo de oxidação catalítica da lignina em reator de leito fluidizado trifásico

O comportamento dinâmico do processo de oxidação catalítica da lignina em operação num reator de leito fluidizado trifásico está delineado através das soluções das equações de balanço de massa dos componentes reagentes (lignina, oxigênio) e produtos (aldeídos), referenciadas à posição de saída do reator.

Na perspectiva do estabelecimento de condições de operação do processo, e com base nas soluções das equações de balanço de massa dos reagentes e produtos das reações envolvidas, foram simuladas as evoluções de concentração da lignina, do oxigênio e dos produtos aldeídos aromáticos.

As bases para a análise do comportamento do processo através das evoluções consideram os seguintes aspectos:

- O oxigênio reagente migra da fase gasosa para a fase sólida catalítica, passando pela fase líquida, seu residual retorna para a fase gasosa;
- A lignina reagente se transfere da fase líquida para a fase sólida catalítica, seu residual retorna e se mantém na fase líquida;
- Os aldeídos produtos formados na fase sólida catalítica migram para a fase líquida, ou reagem por oxidação na superfície produzindo ácidos que migram para a fase líquida.

As operações ocorrem nas condições isotérmicas de 373 K e 393 K, 20 bar de ar e com vazões do gás na faixa de 3L/h a 12L/h e vazões da fase líquida na faixa de 3L/h a 12L/h, com o gás residual, não consumido pelas reações do processo, escoando por uma válvula na tampa superior que secciona o reator, enquanto a fase líquida transborda pelas suas laterais, sob a referida tampa.

4.4.2 Simulação e análise da operação do processo

As soluções das equações de balanço de massa são postas na posição superior ($z = L$), expressas em termos das evoluções das concentrações dos componentes em função do tempo de operação.

Por estas soluções procede-se a avaliação do processo destacando-se a determinação do tempo de operação em que se configura o estabelecimento de condições estacionárias de consumo e produção (Tabela 5).

Tabela 5 - Dados de entrada para a simulação de um reator de leito fluidizado trifásico e condições de operação.

CATEGORIA	SÍMBOLO/UNIDADE	VALOR NUMÉRICO
CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO	T (K)	373
	L (m)	1,0
	d _c (m)	0,05
CONCENTRAÇÃO INICIAL	C _{O₂G} ⁰ (mmol/L)	0,21
	C _{O₂L} ⁰ (mmol/L)	0,21
	C _{liq} ⁰ (mmol/L)	30,00
	C _{van} ⁰ (mmol/L)	0,00
	C _{sg} ⁰ (mmol/L)	0,00
	C _p ⁰ (mmol/L)	0,00
PROPRIEDADE DA FASE GASOSA	ε _g (-)	0,57
	D _{axg} (m ² /s)	5,316x10 ⁻⁶ - 7,294x10 ⁻⁶
	Q _g (L/h)	5,00
PROPRIEDADE DA FASE LÍQUIDA	ε _L (-)	0,49
	D _{axl} (m ² /s)	7,25x10 ⁻⁶ - 9,285.10 ⁻⁶
	Q _l (L/h)	5,00
PARÂMETRO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	K _{gl} (m/h)	3,77x10 ⁻³
	K _{ls} (m/h)	2,56x10 ⁻²
	a _{gl} (m ⁻¹)	1,33x10 ²
	a _{ls} (m ⁻¹)	1,172x10 ⁻¹
CONST. VELOCIDADE DE REAÇÃO	K _i (m/h)	5,59x10 ⁻³
	K _{vl} (m/h)	0,53x10 ⁻³
	K _{vc} (m/h)	23,28x10 ⁻³
	K _{sg} (m/h)	1,93x10 ⁻³
	K _{sac} (m/h)	70,3x10 ⁻³
	K _p (m/h)	35,0x10 ⁻³
	K _{pc} (m/h)	4,67x10 ⁻³

Fonte: O Autor, 2018.

A seguir estão configurados os consumos do oxigênio e da lignina na fase líquida e na fase gasosa, e as produções dos aldeídos. Em todos os casos as evoluções contam desde o início da operação do reator (t = 0) até 6 horas de reação. No começo da operação, o gás e o líquido iniciam a alimentação do reator com concentrações de 0,21 mmol/L e 30 mmol/L, e enquanto isso não há teores destes componentes e dos produtos aldeídos na saída do reator.

Os coeficientes de dispersão axial da fase gasosa e da fase líquida foram calculados usando as correlações desenvolvidas por (LANGE *et al.*, 2004), como segue:

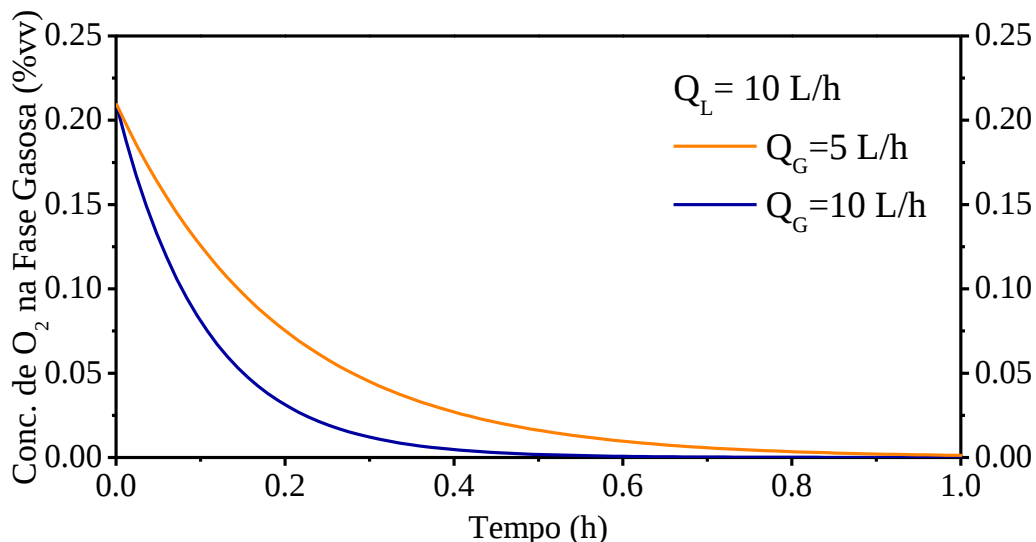
$$D_{ax,g} = 13 \cdot \text{Re}_g^{0,78} \quad (64)$$

$$D_{ax,\ell} = 0,55 \cdot \text{Re}_\ell^{0,61} \quad (65)$$

4.4.3 Evoluções das concentrações de oxigênio

Nas figuras 20, 21 e 22 estão configuradas as evoluções de concentração do reagente oxigênio nas fases gasosa e líquida, considerando o efeito da vazão da fase líquida.

Figura 20 - Evoluções da concentração do oxigênio na fase gasosa em reator de leito fluidizado trifásico. Efeito da vazão da fase gasosa. Oxidação úmida catalítica da lignina. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar.

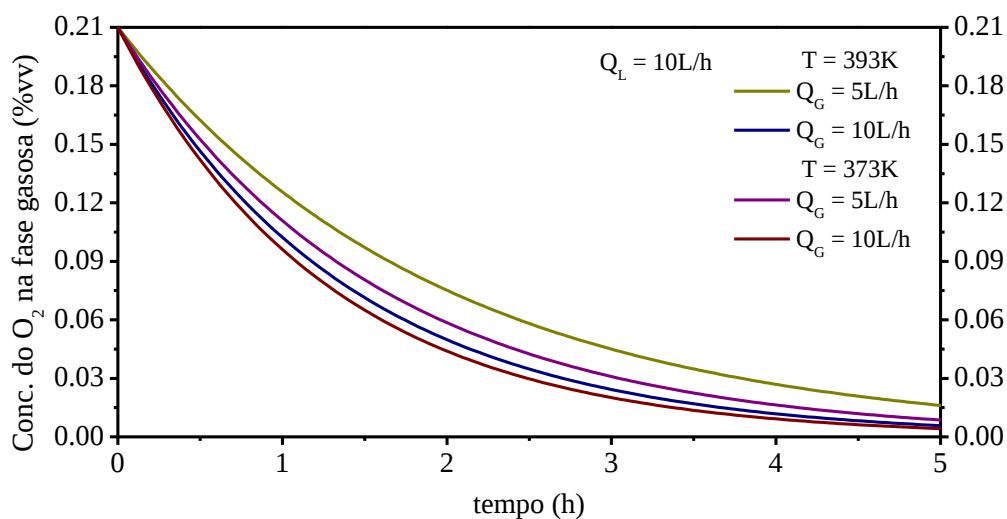


Fonte: O Autor, 2018.

Observa-se na figura 20 que o oxigênio do ar ($\approx 21\%vv$) tem diminuída sua concentração na fase gasosa, verificando-se que na posição de saída do reator esta concentração quase se anula, levando para isso cerca de uma hora, quando se opera com uma vazão da fase líquida de 5 L/h. Ao se dobrar esta vazão o tempo de consumo quase total do oxigênio da fase gasosa se reduz pela metade. O efeito da vazão da fase líquida vai no sentido crescente de uma maior transferência de massa do O_2 dissolvido através desta fase. É possível que para maiores vazões da fase líquida o oxigênio seja retirado do ar mais rapidamente e consiga chegar com mais facilidade ao catalisador para ser consumido na reação. Estes efeitos devem ser confirmados a partir de informações sobre a evolução do gás na fase líquida e da lignina oxidada por ele.

Na Figura 21 os efeitos da vazão da fase gasosa estão apresentados para operações nas duas temperaturas de 373 K e 393 K, mantida a vazão da fase líquida de 10L/h.

Figura 21 - Evolução da concentração do oxigênio na fase gasosa. Efeitos da vazão da fase gasosa e da temperatura. Condições: Oxidação úmida catalítica da lignina. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, vazão da fase líquida 10 L/h.

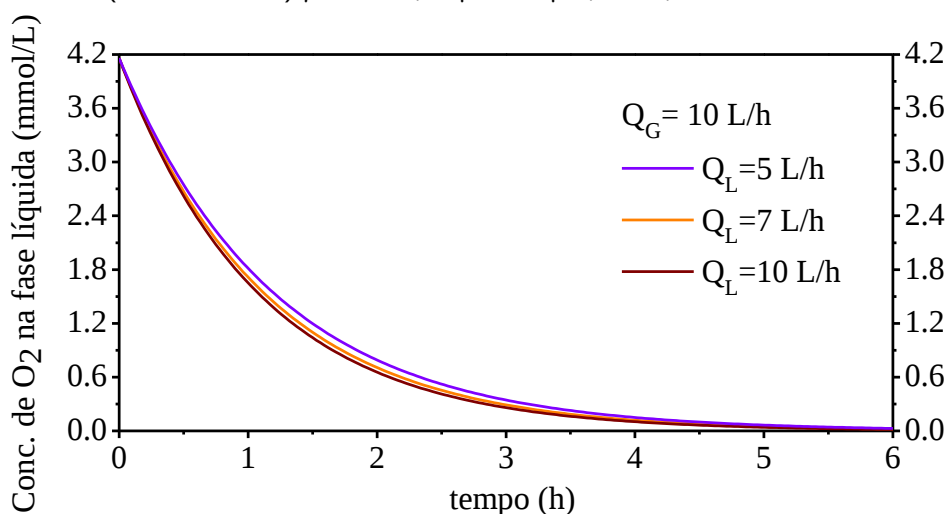


Fonte: O Autor, 2018.

Nas duas temperaturas estão confirmados os efeitos da vazão da fase gasosa, que indicam uma evolução de consumo do oxigênio em níveis mais elevados quando se opera com vazões mais altas do gás. Além disso, a maior temperatura e menor vazão tem-se menor conversão do $O_2(g)$, 393K e 5L/h.

Na sequência, representa-se na figura 22 a evolução da concentração do gás na fase líquida indicando-se que o comportamento do oxigênio na fase líquida que se apresenta similar aquele obtido na fase gasosa.

Figura 22 - Evoluções da concentração do oxigênio na fase líquida em reator de leito fluidizado trifásico. Efeito da vazão da fase líquida. Oxidação úmida catalítica da lignina. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar.



Fonte: O Autor, 2018.

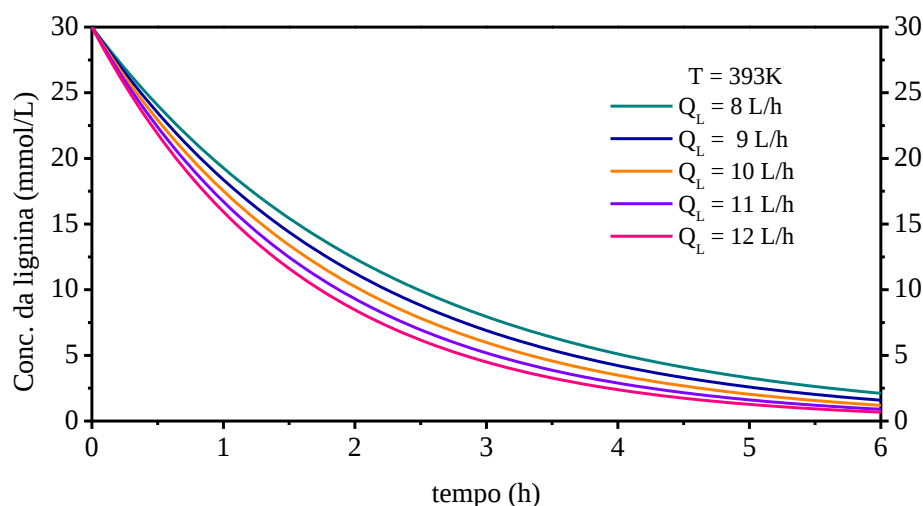
O efeito da vazão da fase líquida segue no mesmo sentido observado anteriormente na fase gasosa, fornecendo indícios de que o consumo do oxigênio

pode ser devido à migração para o catalisador, a qual é facilitada quando a vazão do líquido é mais elevada, justificando transferência de massa do oxigênio mais rápida. Assim, em um tempo menor atinge-se consumo quase completo do oxigênio.

4.4.4 Evoluções das concentrações da lignina

A operação da oxidação úmida da lignina foi conduzida no reator de leito fluidizado trifásico com vazões da solução aquosa alcalina deste reagente na faixa de 8 L/h a 12 L/h. O efeito desta variável operacional foi avaliado e sua análise é feita com base no comportamento evolutivo mostrado na figura 23.

Figura 23 - Evolução da concentração da lignina. Efeito da vazão da fase líquida. Oxidação úmida catalítica da lignina. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar.



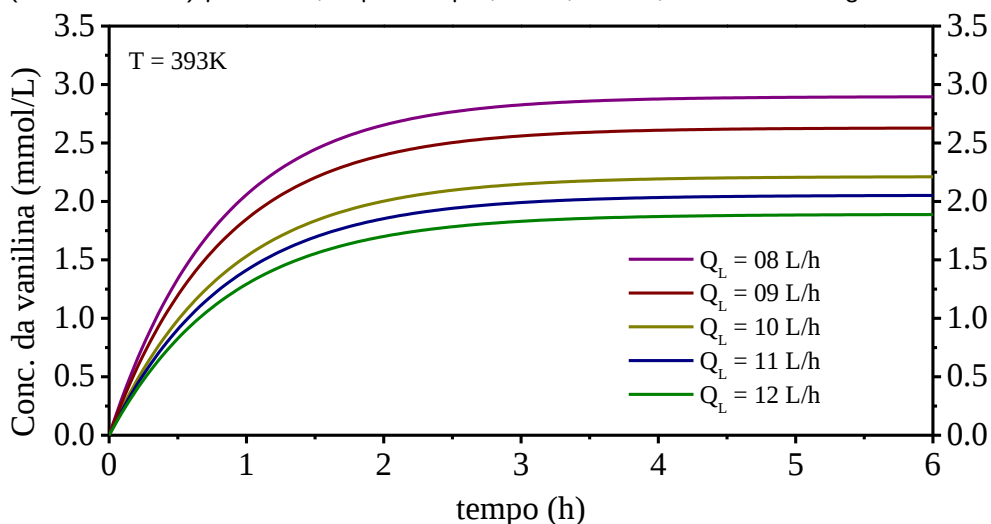
Fonte: O Autor, 2018.

As evoluções de concentração da lignina mostram níveis de concentração mais altos para operações com vazões mais baixas e ao contrário, operando-se com vazões mais elevadas, níveis mais baixos de concentração do reagente. Nestes casos, mais lignina foi consumida pela reação catalítica, embora em tempo menor de contato fluido-catalisador. Está indicado que nestas condições a transferência da massa da lignina da solução líquida sobre as partículas de catalisador são mais rápidas e também do oxigênio nela dissolvido.

4.4.5 Evoluções das concentrações dos aldeídos aromáticos

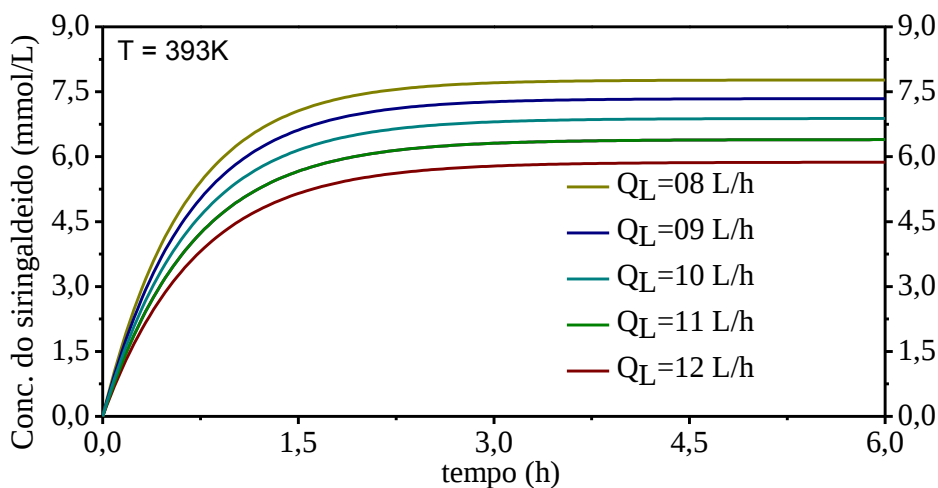
As simulações resultantes das soluções das equações do modelo mostraram as evoluções crescentes das concentrações dos aldeídos (Figuras 24, 25 e 26) obtidos por oxidação da lignina, fixadas na posição de saída do reator ($z = L$). Estão verificados os seguintes níveis mais altos de concentração dos aldeídos na saída do reator: vanilina 2,9 mmol/L, siringaldeído 7,8 mmol/L e 10,1 mmol/L p-hidroxibenzaldeído, operando-se a 393 K, com vazões de gás de 10 L/h e da fase líquida de 8L/h.

Figura 24 - Evolução da concentração da vanilina. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, vazão da fase gasosa 10 L/h.



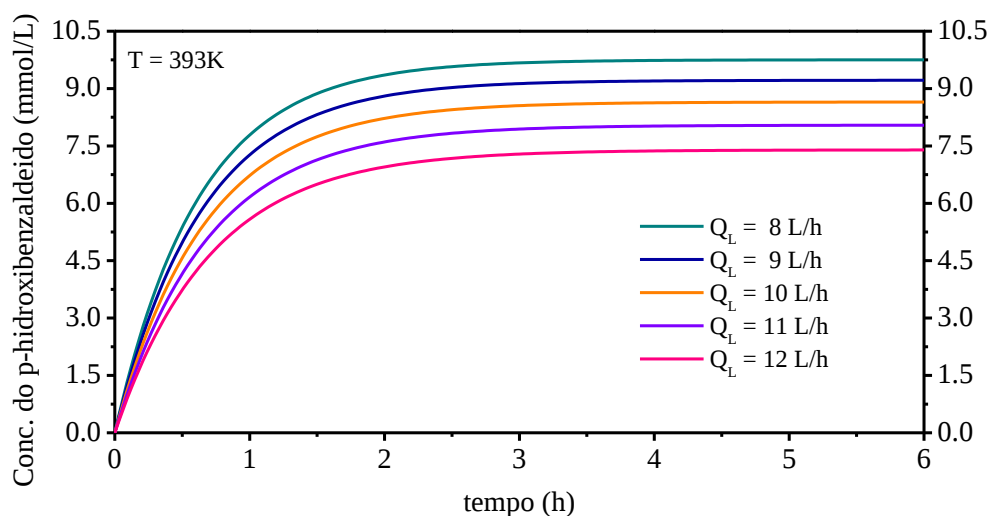
Fonte: O Autor, 2018.

Figura 25 - Evolução da concentração do siringaldeído. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, vazão da fase gasosa 10 L/h.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 26 – Evolução da concentração do p-hidroxibenzaldeído. Efeito da vazão da fase líquida. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, vazão da fase gasosa 10 L/h.



Fonte: O Autor, 2018.

De um modo geral para os aldeídos (vanilina, siringaldeído, p-hidroxibenzaldeído) são observados crescimentos maiores dos níveis de concentração nas duas primeiras horas de operação, 86%, 96% e 92%, respectivamente. Após isso, são atingidos os maiores níveis de concentração que são mantidos estacionários após 5 horas de operação.

O efeito da vazão está mostrado nos três casos dos aldeídos no sentido de maiores níveis de concentração quando se opera com vazões da fase líquida mais baixas. Justificam-se estes resultados com base nos dois efeitos de transferência de massa e reação de superfície. Em princípio, quando se opera com vazões mais baixas as transferências de massa na fase líquida são mais lentas, devendo assim, ocorrer fluxos menores de saída dos aldeídos formados na superfície do catalisador. Nestes casos, estes produtos ficando mais tempo no contato com o catalisador devem ser oxidados transformando-se em ácidos, o que daria assim teores seus mais baixos na fase líquida.

No entanto, mesmo estando indicado no caso da lignina e do oxigênio que há limitações devido a transferência de massa na fase líquida em operações com vazões baixas, os teores em aldeídos são mais elevados nas operações com estas vazões.

Verifica-se no entanto que sendo as limitações de transferência de massa do oxigênio na fase líquida predominantes, isso reduz o efeito da reação na superfície evitando que os aldeídos sejam oxidados. Assim, eles podem migrar para a fase

líquida, vencendo a resistência desta fase, mesmo na vazão baixa, aumento seus teores nela na saída do reator.

4.5 EFEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E REAÇÃO NA OPERAÇÃO DO PROCESSO

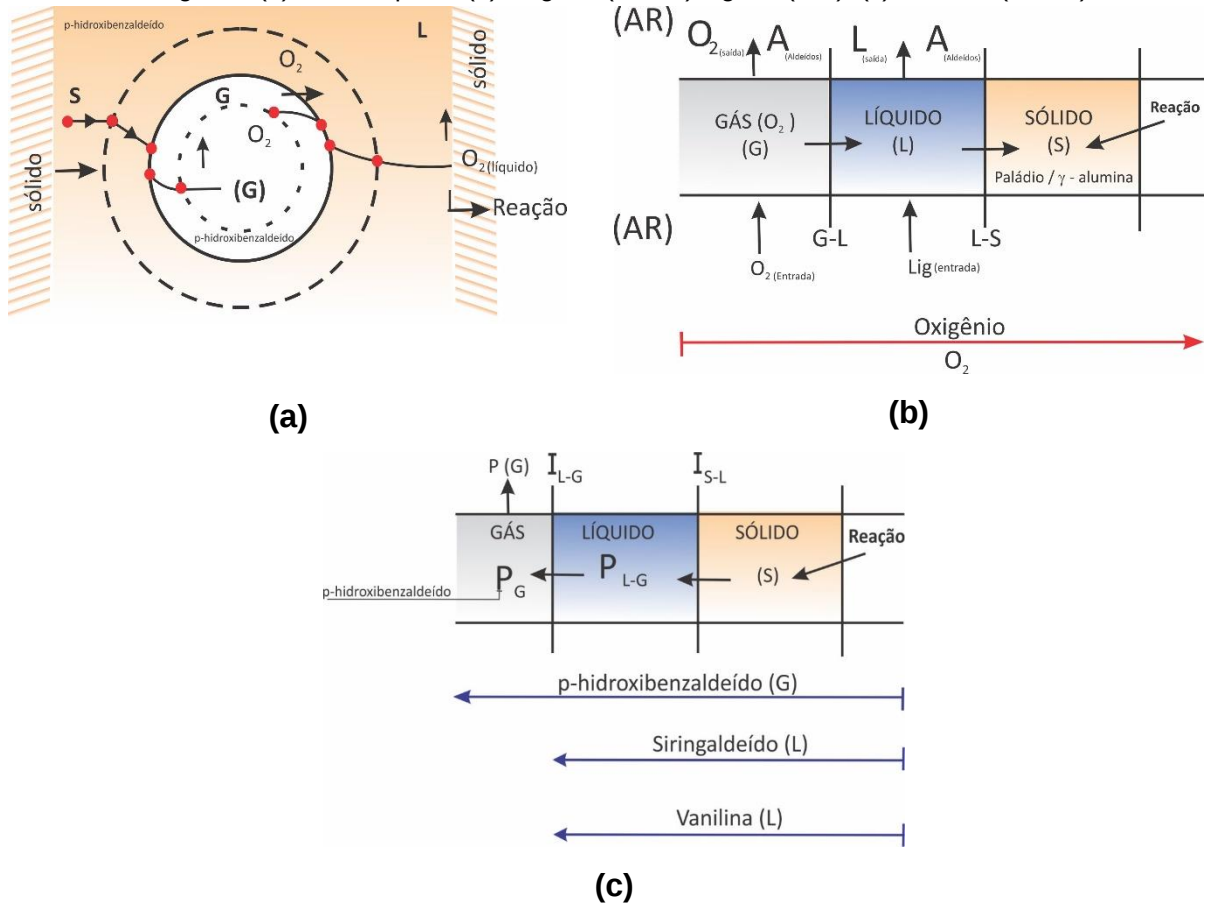
Os acessos do oxigênio e da lignina ao catalisador determinam a possibilidade de reação, que numa primeira etapa ocorre via oxigênio interagindo com a lignina e em seguida com os próprios aldeídos formados. Para interagir na superfície do sólido o gás segue caminho por transferência de massa a partir da fase gasosa e depois pela fase líquida até a superfície ativa do catalisador, enquanto a lignina segue desde a fase líquida para a fase sólida. Para representar este comportamento está desenhado o esquema da figura 28.

As simulações realizadas permitem o cálculo das evoluções dos fluxos de massa dos reagentes e produtos, mostrando seus comportamentos ao longo da operação. Nas figuras 29 e 30 estão representados os fluxos de massa do oxigênio percorrendo as fases gasosa e líquida. Dois níveis de vazão das fases são considerados para o gás e para o líquido.

A transferência de massa do oxigênio durante a operação de oxidação da lignina no reator de leito fluidizado trifásico está avaliada através das evoluções dos seus fluxos de massa da fase gasosa para a fase líquida (Figura 28) e da fase líquida para a fase sólida (catalisador) (Figura 29).

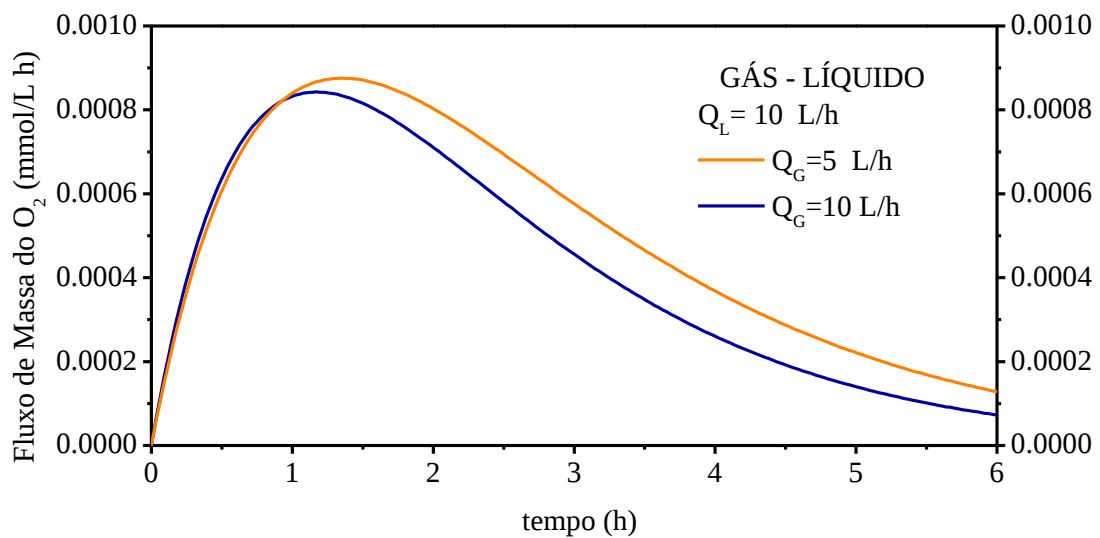
Considerando o cálculo pelo modelo, tomando-se uma posição no reator ($z = L$), no decorrer do tempo tem-se um fluxo gás-líquido de O_2 que cresce desde o início da operação até atingir seu valor máximo em cerca de 1 hora e 1,5 hora, respectivamente, operando com vazões de gás de 5L/h e 10L/h. Após esse tempo o fluxo decresce até valores quase nulos após 6 horas de operação

Figura 27 - Esquema das etapas de transferência de massa do processo de oxidação úmida catalítica da lignina. (a) bolha-líquido, (b) oxigênio(G-L-S), lignina(L-S), (c) aldeídos(S-L-G).



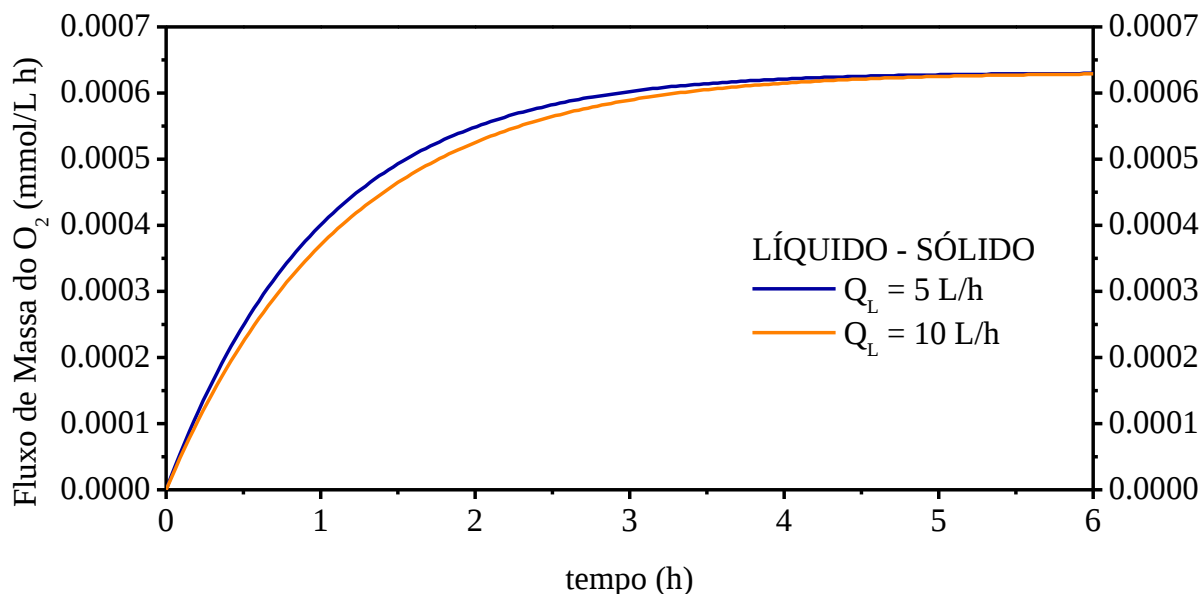
Fonte: O Autor, 2018.

Figura 28 -Evolução do fluxo de massa do oxigênio (G-L). Condições: Cat. Pd (4% em massa) / γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, nas vazões da fase gasosa 5 L/h e 10 L/h.



Fonte: O Autor, 2018.

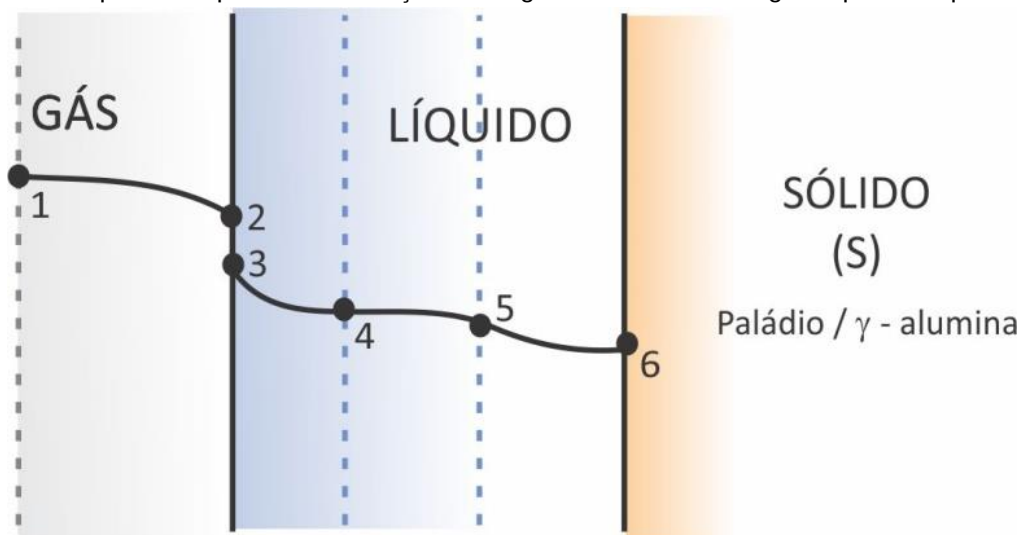
Figura 29 - Evolução do fluxo de massa do oxigênio(L-S). Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, nas vazões da fase gasosa 5 L/h e 10 L/h.



Fonte: O Autor, 2018.

Para fins de interpretação e análise dos comportamentos evolutivos simulados se considera que dois efeitos estão destacados. A transferência do O₂ na solução de lignina, a partir do gás, e o acesso do O₂ ao catalisador, este gás vindo dissolvido na solução. Os referidos efeitos estão esquematizados na figura 30.

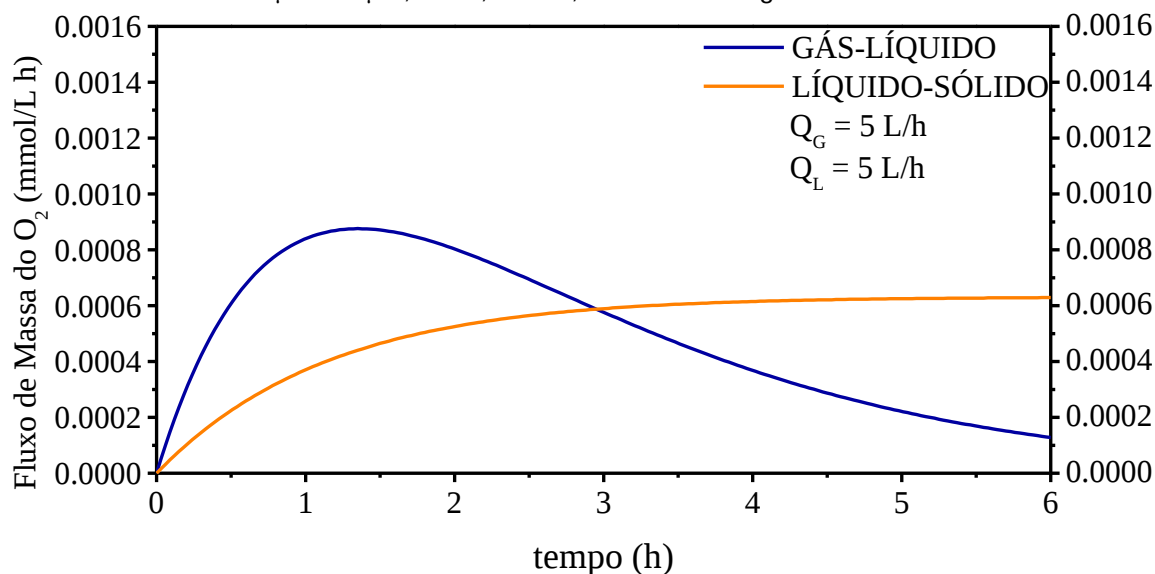
Figura 30 - Esquema do perfil concentração do oxigênio entre as fases gás-líquido e líquido- sólido.



Fonte: O Autor, 2018.

Nas figuras 31, 32 e 33 estão destacadas as evoluções dos fluxos de massa do O₂ para operações com as mesmas vazões das fases gasosa e líquida, a 5L/h e 10L/h.

Figura 31 - Evolução do fluxo de massa do oxigênio. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, vazão da fase gasosa 5L/h.



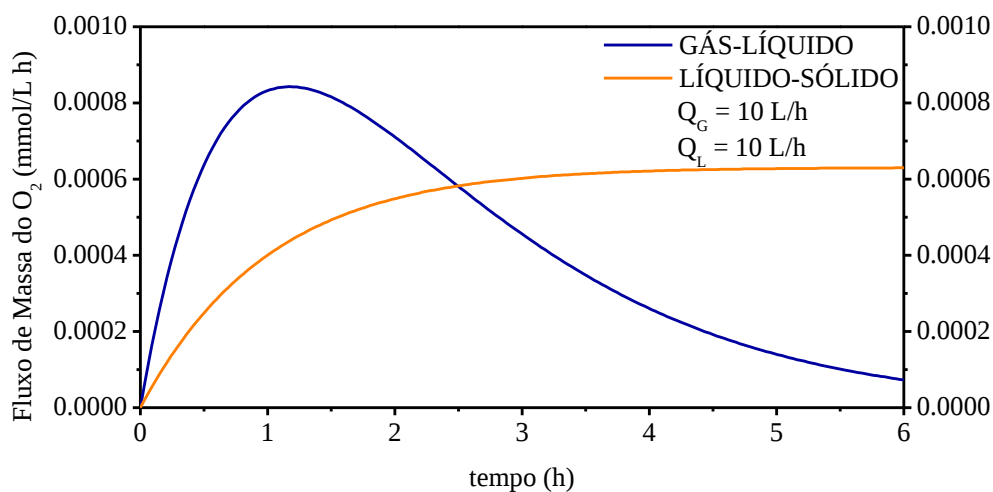
Fonte: O Autor, 2018.

A transferência de massa do oxigênio dissolvido no líquido no sentido da superfície do catalisador, onde se dá a reação de oxidação da lignina, se apresenta por um fluxo de massa sempre crescente, atingindo um patamar de cerca de $6,4 \times 10^{-4}$ após 5 horas, com o mesmo fluxo nas operações com 5L/h e 10L/h de vazão da fase líquida.

Neste caso, o referido patamar justifica a chegada ao estado estacionário, visto que nas evoluções de concentração, da lignina e aldeídos (Figuras 23, 24, 25, 26) foram obtidos níveis constantes de concentração neste nesta mesma posição do reator e para este tempo de operação.

A evolução se apresenta em mesmos níveis, sem influência do aumento de cada vazão, verifica-se no entanto, que atinge-se mais rapidamente (1 hora) um fluxo máximo de O₂ quando a fase líquida escoar com 10L/h, em vez de 5L/h (1,3 hora). Isto deve ter significado uma demora maior para atingir o estado estacionário.

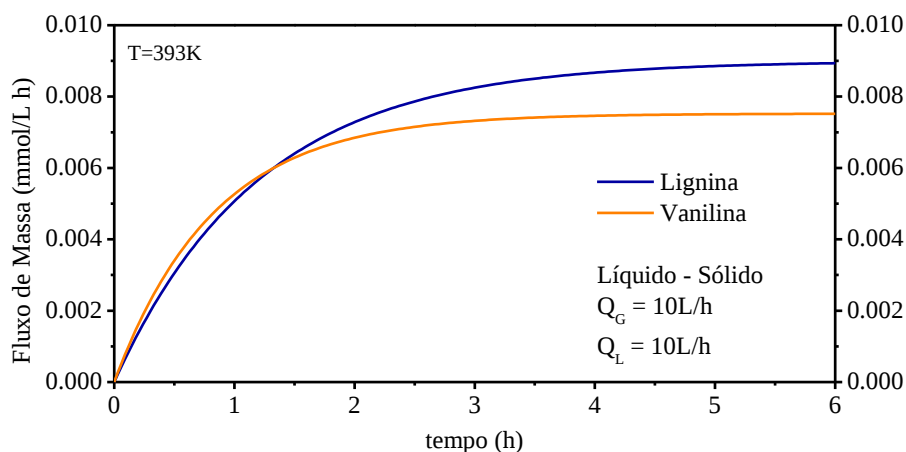
Figura 32 – Evolução do fluxo de massa do oxigênio. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, vazão da fase gasosa 10 L/h.



Fonte: O Autor, 2018.

Observando-se as evoluções representadas nas Figuras 33 e 34, relacionadas aos fluxos do oxigênio nas duas fases que fazem contato com o catalisador na operação do reator, verificam-se fluxos em serie desde fase gasosa indo para a superfície do catalisador. O fluxo saindo da fase gasosa cresce até atingir valores máximos, decrescendo com tendência a se anular em tempos maiores. Simultaneamente, o fluxo do oxigênio na fase líquida também cresce até o estado estacionário, embora mais lentamente, devido o constante suprimento de oxigênio da parte da fase gasosa. Os efeitos das vazões das fases são semelhantes e ao dobrar de 5 L/h para 10 L/h vão no sentido de tornar um pouco mais rápido a chegada ao nível máximo no gás e acelerar o crescimento na fase líquida.

Figura 33 - Comparação das Evoluções dos fluxos de massa da Lignina e Vanilina. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 393K, 20 bar, vazão das fases gasosa e líquida 10 L/h.

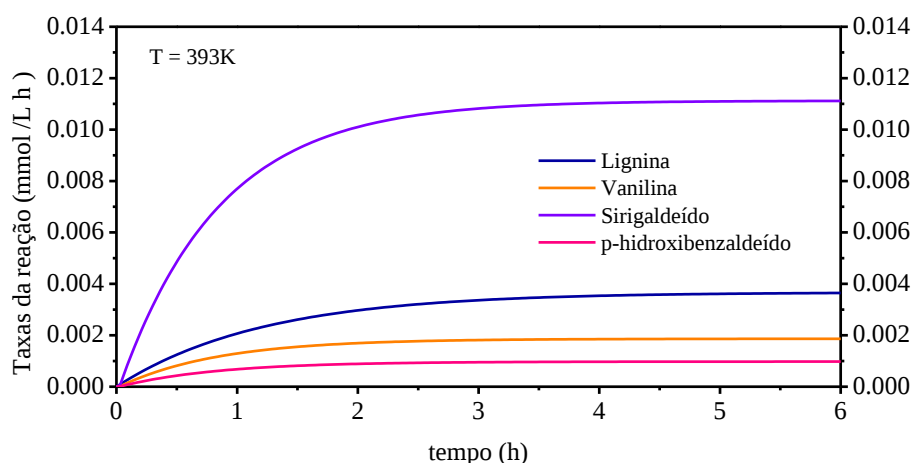


Fonte: O Autor, 2018.

Observando-se as evoluções representadas na figura 33, relacionadas aos fluxos da lignina e vanilina, observa-se que o fluxo de massa L-S da vanilina é maior até 1h25 e depois tende a estabilizar-se, entretanto, a lignina tem um processo mais demorado e se estabiliza aproximadamente em 5,6h, atingindo o estado estacionário para uma vazão de 10L/h.

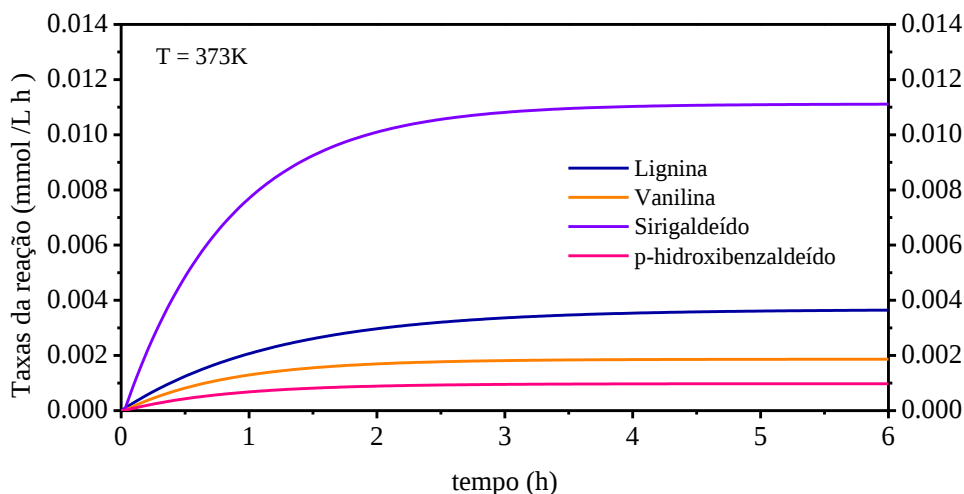
Considerando os dois principais efeitos incluídos nas equações de modelo do reator de leito fluidizado trifásico aplicado para a oxidação da lignina que envolvem transferência de massa e reação catalítica, para fins de comparação, foram representadas as evoluções das taxas de reação dos componentes da fase líquida (Figuras 34 e 35) na posição de saída do reator.

Figura 34 - Evoluções das taxas de reação. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 20 bar, vazões $Q_G = 10$ L/h e $Q_L = 10$ L/h, $T = 393$ K



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 35 - Evoluções das taxas de reação. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 373K, 20 bar, vazões $Q_G = 10$ L/h e $Q_L = 10$ L/h, $T=373$ K.



Fonte: O Autor, 2018.

Nas representações são observados crescimentos da taxa de consumo da lignina e das taxas de produção dos aldeídos. O acréscimo de 20K na temperatura da operação conduz a crescimentos ligeiramente mais rápidos e chegada em tempos menores à condição de mesmo estado estacionário.

Assim, para se atingir uma taxa de consumo da lignina de 0,004 mmol/L.h a 393 K foi levado cerca de 4 horas, enquanto que a 373 K isto ocorreu a aproximadamente 4 horas e 20 minutos. Em termos de estado estacionário, a 0,011 mmol/L.h, se chegou em aproximadamente 5 e 4 horas.

Tabela 6 – Velocidades de transferência de massa e reação química no reator de leito fluidizado trifásico. Oxidação catalítica da lignina. Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 20 bar, vazões $Q_G = 10$ L/h e $Q_L = 10$ L/h, T=373K, tempo = 6 horas.

FLUXOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	N_i (FLUXO DE MASSA NA CAMADA EXTERNA DA PARTÍCULA) ((MMOL/ L H) X 10^4)	TAXAS DE REAÇÃO	R_i ((MMOL/ L H) X 10^4)
GÁS - LÍQUIDO(O_2)	3,46	-----	-----
-----	-----	Lignina	34,7
LÍQUIDO- SÓLIDO (O_2)	6,14	Vanilina	18,4
LÍQUIDO – SÓLIDO (LIGNINA)	85,1	Siringaldeído	109,6
LÍQUIDO – SÓLIDO ALDEÍDO (VANILINA)	74,1	p-hidroxinbenzalaldeído	9,6

Fonte: O Autor, 2018.

Observa na tabela 6 que valores dos termos de transferência de massa da Lignina e da Vanilina, representando os Aldeídos, são de 3 a 4 vezes superiores às correspondentes taxas de reação, mostrando que a velocidade de transferência de massa na fase líquida em torno do catalisador é mais rápida que a taxa de reação na superfície do catalisador. Assim, a reação é a etapa controladora do processo da oxidação da Lignina operando no reator de leito fluidizado trifásico.

4.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESCALONAMENTO DO PROCESSO

Reafirmando o interesse em utilizar operações contínuas para o processamento da lignina derivada da biomassa vegetal, indica-se que os resultados obtidos por predição numérica para a oxidação catalítica deste polímero natural em

reator de leito fluidizado trifásico (RLFT) podem demonstrar a validade de uma etapa de escalonamento.

Para isso, está elaborada uma comparação entre as produções dos aldeídos aromáticos derivados da lignina conseguidas em pequena escala num reator de leito de lama (RLL) descontínuo (SALES,2001) e em escala piloto, no RLFT.

Operações de três horas nos dois sistemas estão comparadas na tabela 7.

Tabela 7 – Comparação das produções de aldeídos em reatores descontínuo RLL e e contínuo RLFT, Condições: Cat. Pd (4% em massa)/ γ -alumina, 90 μ m-105 μ m, 20 bar, vazões Q_G = 10L/h e Q_L = 10 L/h, T=393K , t = 3horas.

Parâmetro	RLL-pequena escala	TLFT-escala piloto
m_{cat} (catalisador)	10 g	25g
Conversão (lignina)	65%	60%
Rendimento (aldeído)	48%	69,4%
Produção (aldeído)	14,5 g	624 g

Fonte: O Autor, 2018.

Os resultados comparativos evidenciam vantagens da escala continua de operação indicando em 3 horas de operação uma produção acumulada de aldeídos 43 vezes maior quando se usa o reator de leito fluidizado trifásico.

5 CONCLUSOES E PERSPECTIVAS

A realização da ampliação do desenvolvimento do processo de valorização catalítica da lignina do bagaço da cana de açúcar teve continuidade neste trabalho de pesquisa constituindo a presente tese de doutorado em engenharia química colocando seu foco na produção continua de aldeídos aromáticos.

Recorrendo à base formada pelos dados experimentais obtidos quando do estudo cinético da oxidação catalítica úmida da lignina, via operação em batelada com reator de leito de lama (SALES, 2001), foi desenvolvida a modelagem da operação do processo em reator de leito fluidizado trifásico. As equações formuladas segundo um modelo heterogêneo têm soluções que aplicadas nas condições de operação estabelecidas para o funcionamento do reator com a oxidação da lignina permitem fazer predições para o processo.

Nesta linha, é possível caracterizar o presente procedimento como um escalonamento do processo, no qual o reator continuo é necessário para a utilização dos elevados volumes de lignina que podem ser produzidos da fonte biomassa.

Dados da cinética de oxidação catalítica da lignina para aldeídos aromáticos foram utilizados para quantificar os parâmetros de desempenho do processo com destaque para as seletividades dos aldeídos aromáticos produzidos.

Constatando-se que o consumo da lignina ocorre para produzir aldeídos e com promoção de seus consumos consecutivos são avaliadas suas produções pelas cinéticas das correspondentes etapas consecutivas, indicando-se para vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído as seletividades de produção a 393 K estabelecidas na seguinte ordem $S_{pv} = 43,9 > S_{ps} = 36,4 > S_{pp} = 7,8$.

A partir dessa sequência tem-se que uma seletividade de produção mais baixa, caso do P-hidroxibenzaldeído, ocorre mais baixa degradação desse aldeído em ácidos.

Calcula-se que o reator trifásico tendo $L = 1\text{m}$ e $D = 10\text{cm}$ opera envolvendo vazões de 8-12 L/h do líquido, 5-10 L/h de gás e 25g de catalisador, em regime de fluidização trifásica.

A operação do reator foi simulada considerando uma alimentação composta de 0,21mmol/L e 30mmol/L, a 393 K e 20bar, apresentando evoluções e perfis estacionários dos reagentes e produtos. Está predito pelas soluções do modelo matemático que nestas condições, a operação atingiu estado estacionário após 5

horas com a lignina 96% convertida promovendo rendimentos em aldeídos de 69,4%, sendo 9,7% para vanilina, 26% para p-hidroxibenzaldeído e 33,7% para o Siringaldeído.

O oxigênio tem reduzido a quase zero seu teor na fase gasosa em cerca de 4 horas de operação, enquanto a conversão da lignina torna-se maior do que 95%.

Constata-se o efeito destacado da transferência de massa através da fase líquida em torno das partículas do catalisador, tanto para o acesso a elas por parte dos reagentes como para a retirada dos produtos formados sobre ela. Neste sentido, a operação a uma vazão de 12 L/h para a solução aquosa de lignina e aldeídos, o que garante um acréscimo em relação às vazões mais baixas (8 L/h) de 45% na conversão da lignina, por outro lado nessa mesma condição os rendimentos em aldeídos diminuem 35%.

As simulações expressas em termos das evoluções temporais das concentrações dos aldeídos obtidos por oxidação da lignina na saída do reator atingiram após 5 horas de operação os valores estacionários de vanilina 2,9 mmol/L, siringaldeído 7,8 mmol/L e 10,1 mmol/L p-hidroxibenzaldeído, operando-se com vazões de gás de 10 L/h e da fase líquida de 10L/h.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Seguindo a evolução da presente linha de pesquisa, sobre o processamento catalítico da biomassa vegetal, propõe-se as próximas etapas de consolidação do processo de oxidação da lignina nas seguintes etapas:

- Validação experimental do modelo através da comparação das simulações com medidas experimentais de perfis de concentração obtidos em reator piloto de laboratório;
- Uso dos dados validados para a otimização da produção dos aldeídos aromáticos por estimação dos valores das variáveis de operação: vazões dos fluidos, temperatura, pressão do ar, massa de catalisador;

- Com base nas variáveis simular e projetar um reator piloto industrial, oferecendo os resultados como tecnologia de produção de aldeídos aromáticos;
- Desenvolver processo de separação entre lignina residual e os três aldeídos aromáticos obtidos.

REFERÊNCIAS

- ADACHI, S. et al. Kinetics of the alkaline nitrobenzene oxidation of lignin in rice straw. **Chemical Engineering Journal**, v. 49, n. 2, p. 17-21, 1992.
- ANJOS, E.; SILVA, J.; CARVALHO, J. "Dynamic Analysis of a Three-Phase Reactor of Fixed Bed for Petroleum and Petrochemical Industry". *In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING*, 24., 2017. **Proc.** [...]. Rio de Janeiro: ABCM, 2017.
- AN, C.; SU, J. Improved lumped models for transient combined convective and radiative colling of multi-layer composite. **Applied Thermal Engineering**, v.31, pp. 2508-2517, 2011.
- AMEN-CHEN, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. **Bioresource Technology**, v. 79, n. 3, p. 277–299, 2001.
- ARAÚJO, J.P.D.; CARLOS, A.; RODRIGUES, A. E. Vanillin production from lignin oxidation in a batch reactor, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88 p.1024-1032, 2010.
- BEHLING, R.; VALANGE, S.; CHATEL, G. Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: what results? what limitations? what trends?. Chemicals Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, CNRS. **Separation and Purification Reviews**, v. 45, n. 3 2, p. 227-259, 2016.
- BIDLACK.J.E. Buxton D.R.,Content and deposition rates of cellulose, hemicellulose, and lignin during regrowth of forage grasses and legumes. **Can. J. Plant Sci.**, v. 72, p. 809–818, 1992.
- BOLESŁAW TABIS; DOMINIKA BORON. A simple analytical method for determining basic hydrodynamic characteristics of hybrid fluidized-bed air-lift apparatae, **Chemical and Process Engineering**, v. 38, n. 1, p.121-133, 2017.
- CARINA A.; ESTEVES COSTA, PAULA C.; RODRIGUES PINTO, ALÍRIO E. RODRIGUES. Lignin fractionation from E. Globulus kraft liquor by ultrafiltration in a three stage membrane sequence. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 140-151, 2018.
- CONVERSE A. O.; WARE, W. On the reactivity of cellulosic substrates in enzymatic hydrolysis. *In: IEA/BIOFOR WORKSHOP ON APPLICATIONS OF BIOTECHNOLOGY IN BIOENERGY SYSTEMS*, 1994. **Proceedings** [...]. 1994.

COSTA E, De Lucas A, Garcia P. Fluid dynamics of gas-liquid-solid fluidized beds. **Ind. Eng Chem Process Des Dev.**, v. 25, p. 8854, 1986.

COTTERILL, J. V.; WILKINS, R. M.; DA SILVA, A. F. T. Controlled release of diuron from granules based on a lignin matrix system. **Journal of Controlled Release**, v. 40, p. 133-142, 1996.

CORRÊA, E. J., COTTA, R. M. Enhanced lumped-differential formulations of diffusion problems. **Applied Mathematical Modelling**, v. 22, pp. 137-152, 1998.

HERMITE, CH. Sur la formule d'interpolation de Lagrange. **J Crelle**, v. 84, p.70-79, 1878.

CARA, C. et al. Enhanced enzymatic hydrolysis of olive tree wood by stem explosion and alkaline peroxide delignification. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 423-429, 2006.

CHEN Z, C. ZHENG Y. FENG H. HOFMANN. Local bubble behavior in three-phase fluidized beds. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, v. 26, n. 2, p. 315-318, April 1998. First published: 27 March 2009.

DENG, H.; LIN, L; LIU, S. Catalysis of Cu-doped Co-based perovskite: type oxide in wet oxidation of lignin to produce aromatic aldehydes. **Energy Fuels**, v. 24, n. 9, p. 4797-4802, 2010.

DEBDUT, R., CHAUDHARI, R. V. Analysis of a gas-liquid-liquid-solid catalytic reaction: kinetics and modeling of a semibatch slurry reactor homogeneous catalysis division. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, n. 25, pp. 9586-9593, 2005.

DARDELET, S., FROMENT, P., LACOSTE, N , ROBERT, A. Aldehyde syringique, possibilites de production a partir de bois de feuillus. **Rev ATIP**, v. 39, n. 5, p. 267-274, 1985.

EL-HALWAGI MAHMOUD M. , EL-RIFAI MAHMOUD A. Mathematical modelling of catalytic fluidized bed reactors-I. The multistage three-phase model. **Chemical Engineering Science**, v.43, n. 9, p. 2477-2486, 1988.

FAN, L. S., JEAN, R. e KITANO, K. On the operating regimes of cocurrent upward gas-liquid-solid systems with liquid as continuous phase. **Chemical Engineering Science**, v. 42, p. 1853-1855, 1987.

FAN, L.; NEOGI, D.; YASHIMA, M.; NASSAR, R. Stochastic analysis of a three-phase fluidized bed: Fractal approach. **AIChE J.**, v. 36, p. 1529-1535, 1990.

FAN, L; KANG, Y; NEOGI, D; YASHIMA, M. Fractal analysis of fluidized particle behavior in liquid-solid fluidized beds. **AIChE J.**, v. 39, p. 513-517,1993.

FARGIJES, C.; MATHIAS, A; RODRIGIJES, A. Kinetics of vanilin production from kraft lignin oxidation Industrial. **Engineering and Chemical Research**, v. 35, p. 28-36, 1996.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. São Paulo: LTC, 2002. p. 892

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. p. 613.

FERRAZ, A. et al. Biodegradation of acydolysis lignins from chilean hardwoods by the ascomycete Chrysonilia sitophila. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 13, n. 8, p. 545-548, 1997.

FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Phenolic resins and composites. *In*: NICOLAIS, L.; BORZACHIELLO, A.; LEE, S. M. (ed.). **Wiley Encyclopedia of Composites**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. p. 2059-2068.

GONÇALVES, A. R.; BENAR, P. Hydroxymethylation and oxidation of organosolv lignins and utilization of products. **Bioresource Technology**, v. 79, n. 2, p. 103-111, 2001.

GARROTE, G; DOMÍGUEZ, H; PARAJÓ, J. C. Production of Substituted Oligosaccharides by Hydrolytic Processing of Barley Husks Ind. **Eng. Chem.**, v. 43, p. 1608-1614, 2004

GOHEEN, D. W. Chemicals from lignin. *In*: GOLDSTEIN, I. S. (ed.). **Organic chemicals from biomass**. Boca Raton: CRC Press, 1981. cap. 8, p. 143–162, 184.

HAILIANG, W.; ANDARS, S. et al. Somorjai,Dramatically Different Kinetics and Mechanism at Solid/Liquid and Solid/Gas Interfaces for Catalytic Isopropanol Oxidation over Size-Controlled Platinum Nanoparticles ,J. Am. **Chem. Soc.**, v. 36, n. 29, p. 10515–10520, 2014.

HAMOUDI, S.; BELKACEMI, K.; LARACHI,F. Catalytic Oxidation of Aqueous Phenolic Solutions Catalyst Deactivation and kinetics. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 3568-3576, 1999.

HAMAGUCHI, M.; KAUTTOB, J.; VAKKILAINENA, E. Effects of hemicellulose extraction on the kraft pulp mil operation and energy use: Review and case study

with lignin removal. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, p. 1284–1291, 2013.

HENDRIK, A. T. W. M.; ZEEMAN G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 10-18, 2009.

HENDRIK MAINKAA; OLAF TAGERA; ENRICO KORNERA; LIANE HILFERT.B; SABINE BUSSED; FRANK T. EDELMANNB; AXEL S. HERRMANN. Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber. *j mater Res Technol.* v. 3, n. 4, p. 283-296, 2015.

HERMANS, I. et al. Selective oxidation catalysis: opportunities and challenges. **Topics Catalysis**, v. 52, p. 1162-1174, 2009.

HIGUCHI, T. Lignin biochemistry: Biosynthesis and biodegradation. **Wood Science Technology**, v. 24, p. 23-63, 1990.

H.M. Jena; G.K. Roy; B.C. Meikap. Hydrodynamics of a gas–liquid–solid fluidized bed with hollow cylindrical particles. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 279-287, 2009.

KANTARCI, N.; BORAK, F.; ULGEN, K.O. Bubble column reactors. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2263-2283, 2005.

KOMANDOOR Elayavalli Achyuthan; Ann Mary Achyuthan; Paul David Adams; Shawn Matthew et al. Supramolecular Self-Assembled Chaos: Polyphenolic Lignin's Barrier to Cost-Effective Lignocellulosic Biofuels. **Molecules**, v. 15, p. 8641-8688, 2010.

KWON. HW; KANG Y; Kim SD; Yashima M; Fan LT. Bubble-chord length and pressure fluctuations in three-phase fluidized beds. **Ind Eng Chem Res.** v. 33, p. 1852-1857, 1994.

LI WL, Zhong WQ, Jin BS, Xiao R, He TT. Flow regime identification in a three-phase bubble column based on statistical, Hurst, Hil- bert–Huang transform and Shannon entropy analysis. **Chem Eng Sci.** v. 102, p. 474-485, 2013.

LI Y, Liu M, Li X. Single bubble behavior in gas-liquid-solid mini- fluidzed beds. **Chem Eng J.**, v. 286, p. 497-507, 2016.

MANCHAND, P. S. et al. Syntheses of antibacterial 2, 4-diamino-5-benzylpyrimidines. Ormetoprim and trimethoprim. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 57, n. 13, p. 3531-3535, 1992.

MCDUGALL, G. J. et al. Plant fibres: botany, chemistry and processing for industrial use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 62, p. 1-20, 1993.

MA, YONGLI ; LIU, MINGYAN ; ZHANG, YUAN , An improved meso-scale flow model of gas-liquid-solid fluidized beds. **Chemical Engineering Science**, v. 179, pp.243-256, 2018.

MATHIAS, A. L. e RODRIGUES, A.E. Production of vanillin by oxidation of pine kraft lignins with oxygen. **Holiforscung**, v. 49, n. 3, p. 273-278, 1995.

MATHIAS, A. L.; LOPRETTIT, M. I.; RODRIGUES, A. E. Chemical and biological oxidation of Pinus pinaster lignin for the production of vanillin. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 64, n. 3, p. 225-234, 1995.

M.F.I, MOTA, PAULA C. RODRIGUES PINTO, JOSÉ MIGUEL LOUREIR, ALÍRIO E. RODRIGUES. Recovery of Vanillin and Syringaldehyde from Lignin Oxidation: a review of separation and purification processes. **Separation & Purification Reviews**, v. 45, n. 3, p. 227-259, 2015.

MENNING, J., AUERBACH, T., HALG W. Two-point hermite approximations for the solution of linear initial value and boundary value problems. **Computer methods in applied mechanics and engineering**, v. 39, p. 199-224, 1983.

MENNING, J., ÖZISIK, M.N. Coupled integral equation approach for solving melting or solidification. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 28, pp. 1481-1485, 1985.

MOHIT GABA , Mathematical Modeling of Bubbling Fluidized Bed Combustor of Power Plant Based on Biomass Fuel. **International Journal of Applied Engineering Research**. v. 8, n. 18, p. 2121-2126, 2013.

MORAIS, S. **Contribuição ao estudo químico de ligninas de Eucalyptos grandis**. 1987. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1987. 175p.

MORAIS, S. **Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do Eucalypto grandis**: isolamento, quantificação e análise estrutural. 1992. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1992. 260p.

MISHRA, V. S.; MAHAJANI, V. V.; JOSHI, J. B. Wet air oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 2-48, 1995.

PAN HUI, XI-ZHONG CHEN , XIAO-FEI LIANG 'LI-TAO ZHU' ZHENG-HONG LUO ,CFD simulations of gas–liquid–solid flow in fluidized bed reactors. **Powder Technology**, v. 299, p. 235-258, 2016.

PYE, E. K. KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. Industrial lignin production and applications. In: (Ed.). **Biorefineries: industrial processes and products**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. p.165-200.

PINTO, J. C. & LAGE, P. L. C., **Métodos numéricos em problemas de Engenharia Química**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001

PINTO , P. C.; BORGES ,S, E. A.; RODRIGUES, A. E. Insights into Oxidative Conversion of Lignin to High-Added-Value Phenolic Aldehydes. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 50, n. 2, p. 741, 2011.

PINTO C.R , C.E. COSTA, A.E. RODRIGUES, Oxidation of lignin from Eucalyptus globulus pulping liquors to produce syringaldehyde and vanillin, **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 52, p.4421-4428, 2013.

RAO A, CURTIS JS, HANCOCK BC, WASSGREN C. The effect of column diameter and bed height on minimum fluidization velocity. **AIChE J.** v. 56, p.2304–2311, 2010.

RAMACHANDRAN, P. A., CHAUDHARI, R. B. **Three phase catalytic reactors**. New York, U.S.A: Gordon and Breach, 1983. Chap. 7: Trickle-bed reactors.

RAMESH K, MURUGESAN T., Minimum fluidization velocity and gas holdup in gas–liquid–solid fluidized bed reactors. **J Chem Technol Biotechnol.**, v. 77, p. 129-136, 2012.

ROCHA E.G A, COSTA . A,C, AZNAR.M, Use of Protic Ionic Liquids as Biomass Pretreatment for Lignocellulosic Ethanol Production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 397-402, 2014. DOI: 10.3303/CET1437067.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M.A. Cell Wall Chemistry. In: ROWELL, R. M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. New York: Taylor & Francis Group., 2005. Cap. 3

RUOSHUI MAA, MOND GUOA, XIAO ZHANGA, Recent advances in oxidative valorization of lignin. **Catalysis Today**. v. 302, 50–60, 2018.

RUIZ, J.C.S, LUQUE, R, CAMPELO. J. M, ROMERO, A. Continuous-Flow Processes in Heterogeneously Catalyzed Transformations of Biomass Derivatives into Fuels and Chemicals. **Challenges**, v. 3, p. 114-132, 2012.

RUPERTI, N.J., COTTA, R.M., FALKENBERG, C.V., SU, J., Engineering analysis of ablative thermal protection for atmospheric reentry: improved lumped formulations and symbolic-numerical computation. **Heat Transfer Engineering**, v. 25, pp. 101-111, 2004.

SANTANA, P. L., VASCO DE TOLEDO, E. C., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., Dynamic Modeling of a Three-phase Catalytic Slurry Reactor, **Chem. Eng.Sci.**, v. 56, p. 6055-6061, 2001.

SALES, F. G., Kinetic evaluation and modeling of lignin catalytic wet oxidation to selective production of aromatic aldehydes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 20, p. 6627–6631, 2006.

SALES . F.G ; C. A. M. ABREU ; J. A. F. R. PEREIRA. Catalytic wet-air oxidation of lignin in a three-phase reactor with aromatic aldehyde production. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 21, n. 2, São Paulo, Apr./June, 2004.

SALMI, T., WARNA, J., TOPPINEN, S., RONNHOLM, M , MIKKOLA, J. P. Dynamic Modelling of Catalytic Three-Phase Reactors for Hydrogenation and Oxidation Processes. **Brazilian Journal of Chem. Eng.**, v. 17, n. 4-7, pp. 1023-1034, 2000.

SALES.F.G, **Oxidação úmida catalítica da lignina em Reatores trifásicos com produção de aldeídos aromáticos**. Originalmente apresentada com dissertação de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campinas, SP, 2001.

SILVA, J.D.; ABREU, C. A. M. Mathematical modeling of a three-phase trickle bed reactor. **Braz. J. Chem. Eng.**, São Paulo, v. 29, n. 3, July/Sept. 2012.

SILVA. B, E. A.; ZABKOVA, M.; ARAUJO, J. D.; CATETO, C. A.; BARREIRO, M. F.; BELGACEM, M. N.; RODRIGUES, A. E. An Integrated Process to Produce Vanillin and Lignin-based Polyurethanes from Kraft Lignin. **Chem. Eng. Res.** 87 (9A), p.1276, 2009.

SILVA.J.D. **Modelagem e Avaliação Dinâmica de Processos Catalíticos Trifásicos em Reator de Leito Gotejante**. Originalmente apresentada como tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologias Energéticas Nucleares, Recife, PE, 2003.

SIVALINGAM .A and T. KANNADASAN ,Effect of Fluid Flow Rates on Hydrodynamic Characteristics of Co-Current Three Phase Fluidized Beds with Spherical Glass Bead Particles. **International Journal of Chem Tech. Research**. CODEN, USA: IJCRGG Vol.1, No.4, pp 851-855, Oct-Dec 2009. ISSN: 0974-4290

SONG GH, BAVARIAN F, FAN HS, BUTTKE RD, PECK LB. Hydrodynamics of three-phase fluidized bed containing cylindrical hydrotreating catalysts. *Can J Chem Eng*, v. 67, p.265–275, 1989.

SUDIPTA, De. SAIKAT,D. BASUDEB,S. Critical design of heterogeneous catalysts for biomass valorization: current thrust and emerging prospects, *Catal. Sci. Technol.*, v.6, p. 7364-7385, 2016.

SCHUTYSER W, T. RENDERS, S. VAN DEN BOSCH, S.-F. KOELEWIJN, G. T. BECKHAM and B. F. SELS, Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. **Chem. Soc. Rev.**, v. 47, n. 852, 2018.

SRIDHAR, P.; ARAUJO, J. D.; RODRIGUES, A. E. Modeling of vanillin production in a structured bubble column reactor. **Catalysis Today**, v. 105, n. 3-4, p. 574-581, 2005.

SLUITER, J. B.; RUIZ, R. O.; SCARLATA, C. J.; SLUITER, A. D.; TEMPLETON, D. W. Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 1. Review and Description of Methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 9043-9053, 2010.

SPHAIER, L. A., JURUMENHA, D. S., Improved lumped-capacitance model for heat and mass transfer in adsorbed gas discharge operations. **Energy**, v. 44, pp. 978-985, 2012.

THAMER J. MOHAMMED, ABLAS H. SULAYMON and AMER A. ABDUL-RAHMUM, Hydrodynamic Characteristic of Three-Phase (Liquid-Liquid-Solid) Fluidized Beds, **Chem Eng Process Technol**, v. 5, n. 2, 2014.

TARABANKO, VALERY. E and TARABANKO, NIKOLAY. **Catalytic Oxidation of Lignins into the Aromatic Aldehydes**: general process trends and development prospects. Published online, doi: 10.3390/ijms18112421, 2017.

VASCO .T, E. C., MARCIEL FILHO, R. Development of a Dynamic Model for a Three-Phase Catalytic Slurry Reactor with Change of Phase of the Reacting Medium and the Cooling Fluid. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CHEMICAL REACTION ENGINEERING, 17., 25-28 ago 2002, Hong Kong, China. **Proceedings** [...]. Hong Kong, China : ISCRE, 2002.

VANDERGHEM, C. Impact of formic/acetic acid and ammonia pre-treatments on chemical structure and physico-chemical properties of *Miscanthus giganteus* lignin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1761-1770, 2011.

VIRMOND, E. et al. Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste Management**, v. 32, p. 1952-1961, 2012.

WOOD, T. M.; SADDLER J. N. Increasing the availability of cellulose in biomass materials. **Methods Enzymology**, v. 160, p. 3-11, 1988.

WU, G.; HEITZ, M.; CHORMET, E. Improved Alkaline Oxidation Process for the Production of Aldehydes (Vanillin and Syringaldehyde) from Steam-Explosion Hardwood Lignin. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 33, p. 718, 1994.

WON NG, Sung Won Kim and Sang Done Kim, Hydrodynamic characteristics of a FCC regenerator. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 1, p. 110-115, 2003.

YANG, D. YANGA, LIN-XIN ZHONG, TONG-QI YUAN, XIN-WEN PENG, RUN-CANG SUNA, Studies on the structural characterization of lignin, hemicelluloses and cellulose fractionated by ionic liquid followed by alkaline extraction from bamboo. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 141-149, 2013.

YU, Y.; LOU, X.; WU, H. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods. **Energy & Fuels**, v.22, p.46–60, 2008.

ZAKZESKI, J. et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3552-3599, 2010.

ZHENG-HONG LUO, PEI-LIN SU, DE-PAN SHI, ZU-WEI ZHENG. Steady-state and dynamic modeling of commercial bulk polypropylene process of Hypol technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1-3, p. 370–382, July 2009. *Green Chemistry* Volume 18, Issue 7, 2016, Pages 1839-1854, 2009

ZHANG, Y. H. P. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, p.367–375, 2008.

APÊNDICE A – SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO E SIMULAÇÃO EM REGIME ESTACIONÁRIO

A base conceitual para o desenvolvimento do modelo da dispersão axial aplicado ao sistema trifásico envolve as seguintes considerações:

- Fluxo contínuo concorrente da fase dispersa (gás) e fase contínua (lama);
- As resistências à transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido são descritas pela teoria dos dois filmes;
- A resistência difusiva intraparticular será considerada através do fator de efetividade interno do catalisador, calculado em função do módulo de Thiele, considerando o modelo como pseudo-heterogêneo;
- A reação na superfície do catalisador terá sua cinética intrínseca descrita segundo o modelo adotado por Sales (2001);
- O transporte de massa na direção axial será por convecção e dispersão axial;
- A carga catalítica, constantes de adsorção dos componentes e a concentração de oxigênio serão consideradas através de suas inserções nas constantes de velocidade do sistema reacional;
- O sistema é isotérmico, não sendo considerados gradientes de temperatura no grão catalítico assim como no reator;
- A pressão de vapor da fase contínua (lama) é desprezível comparada à pressão exercida pelo agente oxidante (ar atmosférico).

A formulação do modelo é introduzida efetuando-se um balanço de massa em um elemento diferencial de volume do reator, considerando que a fase gasosa é o ar atmosférico, e que estão presentes na fase líquida oxigênio dissolvido, lignina, e produtos das reações de oxidação. As equações do balanço assim se estabelecem:

- Balanço de massa do oxigênio na fase gasosa:

$$\varepsilon_g D_{ax,g} \frac{d^2 C_{g,O_2}(z)}{dz^2} - V_{sg} \frac{dC_{g,O_2}(z)}{dz} - k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(z)}{H} - C_{\ell,O_2}(z) \right] = 0 \quad (A1)$$

- Condições iniciais e de contornos para a equação A1

$$D_{ax,g} \frac{dC_{g,O_2}(z)}{dz} \Big|_{z=0^+} = V_{sg} \left[C_{g,O_2}(z) \Big|_{z=0^+} - C_{g0,O_2} \right] \quad (A2)$$

$$\frac{dC_{g,O_2}(z)}{dz} \Big|_{z=L} = 0 \quad (A3)$$

Usando as seguintes relações:

$$\frac{dC_{g,O_2}(z)}{dz} = \frac{1}{2\Delta z} \left[(C_{g,O_2})_{j+1} - (C_{g,O_2})_{j-1} \right] \quad (A4)$$

$$\frac{dC_{g,O_2}(z)}{dz} = \frac{1}{\Delta z} \left[(C_{g,O_2})_j - (C_{g,O_2})_{j-1} \right] \quad (A5)$$

$$\frac{d^2 C_{g,O_2}(z)}{dz^2} = \frac{1}{(\Delta z)^2} \left[(C_{g,O_2})_{j+1} - 2(C_{g,O_2})_j + (C_{g,O_2})_{j-1} \right] \quad (A6)$$

$$C_{g,O_2}(z) = (C_{g,O_2})_j \quad (A7)$$

$$C_{l,O_2}(z) = (C_{l,O_2})_j \quad (A8)$$

Pode-se transformar a equação (A1) em uma equação algébrica usando as relações de diferenças finitas.

$$\begin{aligned} & \frac{\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} \left[(C_{g,O_2})_{j+1} - 2(C_{g,O_2})_j + (C_{g,O_2})_{j-1} \right] - V_{sg} \frac{1}{2\Delta z} \left[(C_{g,O_2})_{j+1} - (C_{g,O_2})_{j-1} \right] - \\ & k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{(C_{g,O_2})_j}{H} - (C_{l,O_2})_j \right] = 0 \Rightarrow \end{aligned} \quad (A9)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} (C_{g,O_2})_{j+1} - \frac{2\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} (C_{g,O_2})_j + \frac{\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} (C_{g,O_2})_{j-1} - V_{sg} \frac{1}{2\Delta z} (C_{g,O_2})_{j+1} \\ & + V_{sg} \frac{1}{2\Delta z} (C_{g,O_2})_{j-1} - k_{g\ell} a_{g\ell} \frac{(C_{g,O_2})_j}{H} + k_{g\ell} a_{g\ell} (C_{l,O_2})_j = 0 \Rightarrow \end{aligned} \quad (A10)$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_{sg}}{2\Delta z} \right] (C_{g,O_2})_{j+1} - \left[\frac{2\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} + \frac{k_{g\ell} a_{g\ell}}{H} \right] (C_{g,O_2})_j + \left[\frac{V_{sg}}{2\Delta z} + \frac{\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} \right] (C_{g,O_2})_{j-1} + \\ & k_{g\ell} a_{g\ell} (C_{l,O_2})_j = 0 \quad (\times -1) \Rightarrow \end{aligned} \quad (A11)$$

$$\begin{aligned} & \left[\frac{V_{sg}}{2\Delta z} - \frac{\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} \right] (C_{g,O_2})_{j+1} + \left[\frac{2\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} + \frac{k_{g\ell} a_{g\ell}}{H} \right] (C_{g,O_2})_j - \left[\frac{V_{sg}}{2\Delta z} + \frac{\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} \right] (C_{g,O_2})_{j-1} - \\ & k_{g\ell} a_{g\ell} (C_{l,O_2})_j = 0 \end{aligned} \quad (A12)$$

Sendo:

$$\alpha_{g_1O_2} = \left[\frac{V_{sg}}{2\Delta z} - \frac{\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} \right] \quad (A13)$$

$$\alpha_{g_2O_2} = \left[\frac{2\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} + \frac{k_{g\ell} a_{g\ell}}{H} \right] \quad (A14)$$

$$\alpha_{g_3O_2} = \left[\frac{V_{sg}}{2\Delta z} + \frac{\varepsilon_g D_{ax,g}}{(\Delta z)^2} \right] \quad (A15)$$

$$\alpha_{g_4O_2} = k_{g\ell} a_{g\ell} \quad (A16)$$

Pode-se reescrever (A1) como:

$$\alpha_{g_1O_2} (C_{g,O_2})_{j+1} + \alpha_{g_2O_2} (C_{g,O_2})_j - \alpha_{g_3O_2} (C_{g,O_2})_{j-1} - \alpha_{g_4O_2} (C_{l,O_2})_j = 0 \quad (A17)$$

Usando ainda as relações em (A4 – A8), pode-se discretizar as condições de contorno (A2) e (A3).

$$D_{ax,g} \frac{dC_{g,O_2}(z)}{dz} \Big|_{z=0^+} = V_{sg} [C_{g,O_2}(z) \Big|_{z=0^+} - C_{g0,O_2}] \Rightarrow \quad (A18)$$

$$D_{ax,g} \frac{1}{\Delta z} [(C_{g,O_2})_j - (C_{g,O_2})_{j-1}] = V_{sg} [(C_{g,O_2})_j - C_{g0,O_2}] \Rightarrow \quad (A19)$$

$$(C_{g,O_2})_j - (C_{g,O_2})_{j-1} = \frac{V_{sg} \Delta z}{D_{ax,g}} [(C_{g,O_2})_j - C_{g0,O_2}] \quad (A20)$$

$$P_{eg,O_2} = \frac{V_{sg} \Delta z}{D_{ax,g}} \rightarrow (C_{g,O_2})_j - (C_{g,O_2})_{j-1} = P_{eg,O_2} [(C_{g,O_2})_j - C_{g0,O_2}] \Rightarrow \quad (A21)$$

$$(C_{g,O_2})_j - (C_{g,O_2})_{j-1} = P_{eg,O_2} (C_{g,O_2})_j - P_{eg,O_2} C_{g0,O_2} \quad (\times -1) \Rightarrow$$

$$-(C_{g,O_2})_j + (C_{g,O_2})_{j-1} = -P_{eg,O_2} (C_{g,O_2})_j + P_{eg,O_2} C_{g0,O_2} \Rightarrow \quad (A22)$$

$$(C_{g,O_2})_{j-1} = (C_{g,O_2})_j - P_{eg,O_2} (C_{g,O_2})_j + P_{eg,O_2} C_{g0,O_2} \Rightarrow$$

$$(C_{g,O_2})_{j-1} = (1 - P_{eg,O_2}) (C_{g,O_2})_j + P_{eg,O_2} C_{g0,O_2} \quad (A23)$$

$$\alpha_{g_5O_2} = (1 - P_{eg,O_2}) \rightarrow (C_{g,O_2})_{j-1} = \alpha_{g_5O_2} (C_{g,O_2})_j + P_{eg,O_2} C_{g0,O_2} \quad (A24)$$

$$\frac{dC_{g,O_2}(z)}{dz} \Big|_{z=L} = 0 \Rightarrow \frac{1}{\Delta z} [(C_{g,O_2})_j - (C_{g,O_2})_{j-1}] = 0$$

$$(C_{g,O_2})_j = (C_{g,O_2})_{j-1} ; j = N \quad (A25)$$

$$(C_{g,O_2})_N = (C_{g,O_2})_{N-1}$$

➤ Balanço de massa do oxigênio na fase líquida

$$\varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{d^2 C_{\ell,O_2}(z)}{dz^2} - V_{s\ell} \frac{dC_{\ell,O_2}(z)}{dz} + k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(z)}{H} - C_{\ell,O_2}(z) \right] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,O_2}(z) - C_{s,O_2}(z)] = 0 \quad (A26)$$

Condições iniciais e de contornos para a Equação (A26)

$$D_{ax,\ell} \frac{dC_{\ell,O_2}(z)}{dz} \Big|_{z=0^+} = V_{s\ell} [C_{\ell,O_2}(z) \Big|_{z=0^+} - C_{\ell0,O_2}] \quad (A27)$$

$$\left. \frac{dC_{\ell,O_2}(z)}{dz} \right|_{z=L} = 0 \quad (A28)$$

Solução:

Usando as seguintes relações:

$$\frac{dC_{l,O_2}(z)}{dz} = \frac{1}{2\Delta z} [(C_{l,O_2})_{j+1} - (C_{l,O_2})_{j-1}] \quad (A29)$$

$$\frac{dC_{l,O_2}(z)}{dz} = \frac{1}{\Delta z} [(C_{l,O_2})_j - (C_{l,O_2})_{j-1}] \quad (A30)$$

$$\frac{d^2 C_{l,O_2}(z)}{dz^2} = \frac{1}{(\Delta z)^2} [(C_{l,O_2})_{j+1} - 2(C_{l,O_2})_j + (C_{l,O_2})_{j-1}] \quad (A31)$$

$$C_{l,O_2}(z) = (C_{l,O_2})_j \quad (A32)$$

$$C_{s,O_2}(z) = (C_{s,O_2})_j \quad (A33)$$

Pode-se transformar a equação (A26) em uma equação algébrica usando as relações de diferenças finitas.

$$\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} [(C_{l,O_2})_{j+1} - 2(C_{l,O_2})_j + (C_{l,O_2})_{j-1}] - \frac{V_{S\ell}}{2\Delta z} [(C_{l,O_2})_{j+1} - (C_{l,O_2})_{j-1}] + k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{(C_{g,O_2})_j}{H} - (C_{l,O_2})_j \right] - \quad (A34)$$

$$k_{\ell,s} a_{\ell,s} [(C_{l,O_2})_j - (C_{s,O_2})_j] = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} (C_{l,O_2})_{j+1} - \frac{2\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} (C_{l,O_2})_j + \frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} (C_{l,O_2})_{j-1} - \frac{V_{S\ell}}{2\Delta z} (C_{l,O_2})_{j+1} + \frac{V_{S\ell}}{2\Delta z} (C_{l,O_2})_{j-1} + \quad (A35)$$

$$\frac{k_{g\ell} a_{g\ell}}{H} (C_{g,O_2})_j - k_{g\ell} a_{g\ell} (C_{l,O_2})_j - k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{l,O_2})_j + k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{s,O_2})_j = 0 \Rightarrow$$

$$\left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_{S\ell}}{2\Delta z} \right] (C_{l,O_2})_{j+1} - \left[\frac{2\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + k_{g\ell} a_{g\ell} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} \right] (C_{l,O_2})_j + \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + \frac{V_{S\ell}}{2\Delta z} \right] (C_{l,O_2})_{j-1} + \quad (A36)$$

$$\frac{k_{g\ell} a_{g\ell}}{H} (C_{g,O_2})_j + k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{s,O_2})_j = 0$$

Sendo:

$$\beta_{l_1O_2} = \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_{S\ell}}{2\Delta z} \right] \quad (A37)$$

$$\beta_{l_2O_2} = \left[\frac{2\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + k_{g\ell} a_{g\ell} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} \right] \quad (A38)$$

$$\beta_{l_3O_2} = \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + \frac{V_{S\ell}}{2\Delta z} \right] \quad (A39)$$

$$\beta_{l_4O_2} = \frac{k_{g\ell} a_{g\ell}}{H} \quad (A40)$$

$$\beta_{l_5O_2} = k_{\ell,s} a_{\ell,s} \quad (A41)$$

Pode-se reescrever (A34) como:

$$\beta_{l_1O_2} (C_{l,O_2})_{j+1} - \beta_{l_2O_2} (C_{l,O_2})_j + \beta_{l_3O_2} (C_{l,O_2})_{j-1} + \beta_{l_4O_2} (C_{g,O_2})_j + \beta_{l_5O_2} (C_{s,O_2})_j = 0 \quad (A42)$$

Usando ainda as relações em (A29 a A33), pode-se discretizar as condições de contorno (A27) e (A28).

$$D_{ax,\ell} \frac{1}{\Delta z} [(C_{l,O_2})_j - (C_{l,O_2})_{j-1}] = V_{S\ell} [(C_{l,O_2})_j - C_{\ell 0,O_2}] \Rightarrow \quad (A43)$$

$$(C_{l,O_2})_j - (C_{l,O_2})_{j-1} = \frac{V_{S\ell} \Delta z}{D_{ax,\ell}} [(C_{l,O_2})_j - C_{\ell 0,O_2}]$$

$$P_{el,O_2} = \frac{V_{S\ell} \Delta z}{D_{ax,\ell}} \rightarrow (C_{l,O_2})_j - (C_{l,O_2})_{j-1} = P_{el,O_2} [(C_{l,O_2})_j - C_{\ell 0,O_2}] \Rightarrow$$

$$(C_{l,O_2})_j - (C_{l,O_2})_{j-1} = P_{el,O_2} (C_{l,O_2})_j - P_{el,O_2} C_{\ell 0,O_2} \quad (\times -1) \Rightarrow \quad (A44)$$

$$-(C_{l,O_2})_j + (C_{l,O_2})_{j-1} = -P_{el,O_2} (C_{l,O_2})_j + P_{el,O_2} C_{\ell 0,O_2} \Rightarrow$$

$$(C_{l,O_2})_{j-1} = (C_{l,O_2})_j - P_{el,O_2} (C_{l,O_2})_j + P_{el,O_2} C_{\ell 0,O_2} \Rightarrow$$

$$(C_{l,O_2})_{j-1} = (1 - P_{el,O_2}) (C_{l,O_2})_j + P_{el,O_2} C_{\ell 0,O_2}$$

$$\beta_{l_6O_2} = (1 - P_{el,O_2}) \rightarrow (C_{l,O_2})_{j-1} = \beta_{l_6O_2} (C_{l,O_2})_j + P_{el,O_2} C_{\ell 0,O_2} \quad (A45)$$

$$\left. \frac{dC_{\ell, O_2}(z)}{dz} \right|_{z=L} = 0 \Rightarrow \frac{1}{\Delta z} [(C_{\ell, O_2})_j - (C_{\ell, O_2})_{j-1}] - 0 \Rightarrow$$

$$(C_{\ell, O_2})_j - (C_{\ell, O_2})_{j-1} = 0 \Rightarrow (C_{\ell, O_2})_j = (C_{\ell, O_2})_{j-1} ; j = N \quad (A46)$$

$$(C_{\ell, O_2})_N = (C_{\ell, O_2})_{N-1}$$

➤ Balanço de massa da Lignina na fase líquida

$$\varepsilon_{\ell} D_{ax, \ell} \frac{d^2 C_{\ell, lig.}(z)}{dz^2} - V_{s\ell} \frac{dC_{\ell, lig.}(z)}{dz} - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [C_{\ell, lig.}(z) - C_{s, lig.}(z)] = 0 \quad (A47)$$

Condições iniciais e de contornos para a Equação (A47)

$$D_{ax} \left. \frac{dC_{\ell, lig.}(z)}{dz} \right|_{z=0^+} = V_{s\ell} [C_{\ell, lig.}(z)|_{z=0^+} - C_{\ell 0, lig.}] \quad (A48)$$

$$\left. \frac{dC_{\ell, lig.}(z)}{dz} \right|_{z=L} = 0 \quad (A49)$$

Solução:

Usando as seguintes relações em (A47):

$$\frac{dC_{\ell, lig.}(z)}{dz} = \frac{1}{2\Delta z} [(C_{\ell, lig.})_{j+1} - (C_{\ell, lig.})_{j-1}] \quad (A50)$$

$$\frac{dC_{\ell, lig.}(z)}{dz} = \frac{1}{\Delta z} [(C_{\ell, lig.})_j - (C_{\ell, lig.})_{j-1}] \quad (A51)$$

$$\frac{d^2 C_{\ell, lig.}(z)}{dz^2} = \frac{1}{(\Delta z)^2} [(C_{\ell, lig.})_{j+1} - 2(C_{\ell, lig.})_j + (C_{\ell, lig.})_{j-1}] \quad (A52)$$

$$C_{\ell, lig.}(z) = (C_{\ell, lig.})_j \quad (A53)$$

$$C_{s, lig.}(z) = (C_{s, lig.})_j \quad (A54)$$

Pode-se transformar a equação (A47) em uma equação algébrica usando as relações de diferenças finitas.

$$\begin{aligned}
& \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{1}{(\Delta z)^2} \left[(C_{l,lig.})_{j+1} - 2(C_{l,lig.})_j + (C_{l,lig.})_{j-1} \right] - V_{s\ell} \frac{1}{2\Delta z} \left[(C_{l,lig.})_{j+1} - (C_{l,lig.})_{j-1} \right] - \\
& k_{\ell,s} a_{\ell,s} \left[(C_{l,lig.})_j - (C_{s,lig.})_j \right] = 0 \Rightarrow \\
& \frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} (C_{l,lig.})_{j+1} - \frac{2\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} (C_{l,lig.})_j + \frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} (C_{l,lig.})_{j-1} - \frac{V_{s\ell}}{2\Delta z} (C_{l,lig.})_{j+1} + \frac{V_{s\ell}}{2\Delta z} (C_{l,lig.})_{j-1} - \\
& k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{l,lig.})_j + k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{s,lig.})_j = 0 \Rightarrow \\
& \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_{s\ell}}{2\Delta z} \right] (C_{l,lig.})_{j+1} - \left[\frac{2\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} \right] (C_{l,lig.})_j + \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + \frac{V_{s\ell}}{2\Delta z} \right] (C_{l,lig.})_{j-1} + \\
& k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{s,lig.})_j = 0
\end{aligned} \tag{A55}$$

Sendo:

$$\begin{aligned}
\gamma_{l_1,lig.} &= \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_{s\ell}}{2\Delta z} \right] \\
\gamma_{l_2,lig.} &= \left[\frac{2\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} \right] \\
\gamma_{l_3,lig.} &= \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + \frac{V_{s\ell}}{2\Delta z} \right] \\
\gamma_{l_4,lig.} &= k_{\ell,s} a_{\ell,s}
\end{aligned} \tag{A56}$$

Pode-se reescrever (A47) como:

$$\gamma_{l_1,lig.} (C_{l,lig.})_{j+1} - \gamma_{l_2,lig.} (C_{l,lig.})_j + \gamma_{l_3,lig.} (C_{l,lig.})_{j-1} + \gamma_{l_4,lig.} (C_{s,lig.})_j = 0 \tag{A56}$$

Usando ainda as relações em (A50 a A54), pode-se discretizar as condições de contorno (A48 e A49)

$$D_{ax} \frac{dC_{\ell,lig.}(z)}{dz} \Big|_{z=0^+} = V_{s\ell} [C_{\ell,lig.}(z) \Big|_{z=0^+} - C_{\ell 0,lig}] \Rightarrow \quad (A57)$$

$$D_{ax} \frac{1}{\Delta z} [(C_{l,lig.})_j - (C_{l,lig.})_{j-1}] = V_{s\ell} [(C_{l,lig.})_j - C_{\ell 0,lig}] \Rightarrow$$

$$(C_{l,lig.})_j - (C_{l,lig.})_{j-1} = \frac{V_{s\ell} \Delta z}{D_{ax}} [(C_{l,lig.})_j - C_{\ell 0,lig}]$$

$$P_{el,lig} = \frac{V_{s\ell} \Delta z}{D_{ax}} \rightarrow (C_{l,lig.})_j - (C_{l,lig.})_{j-1} = P_{el,lig} [(C_{l,lig.})_j - C_{\ell 0,lig}] \Rightarrow \quad (A58)$$

$$(C_{l,lig.})_j - (C_{l,lig.})_{j-1} = P_{el,lig} (C_{l,lig.})_j - P_{el,lig} C_{\ell 0,lig} \quad (\times -1) \Rightarrow$$

$$-(C_{l,lig.})_j + (C_{l,lig.})_{j-1} = -P_{el,lig} (C_{l,lig.})_j + P_{el,lig} C_{\ell 0,lig} \Rightarrow$$

$$(C_{l,lig.})_{j-1} = (C_{l,lig.})_j - P_{el,lig} (C_{l,lig.})_j + P_{el,lig} C_{\ell 0,lig} \Rightarrow$$

$$(C_{l,lig.})_{j-1} = (1 - P_{el,lig}) (C_{l,lig.})_j + P_{el,lig} C_{\ell 0,lig}$$

$$\gamma_{l_5,lig.} = (1 - P_{el,lig}) \rightarrow (C_{l,lig.})_{j-1} = \gamma_{l_5,lig.} (C_{l,lig.})_j + P_{el,lig} C_{\ell 0,lig} \quad (A59)$$

$$\frac{dC_{\ell,lig.}(z)}{dz} \Big|_{z=L} = 0 \Rightarrow \frac{1}{\Delta z} [(C_{l,lig.})_j - (C_{l,lig.})_{j-1}] = 0 \Rightarrow \quad (A60)$$

$$(C_{l,lig.})_j - (C_{l,lig.})_{j-1} = 0 \Rightarrow (C_{l,lig.})_j = (C_{l,lig.})_{j-1} ; j = N$$

$$(C_{l,lig.})_N = (C_{l,lig.})_{N-1} \quad (A61)$$

➤ Balanço de massa da vanilina na fase líquida

$$\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell} \frac{d^2 C_{\ell, van.}(z)}{dz^2} - V_{\ell} \frac{dC_{\ell, van.}(z)}{dz} - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [C_{\ell, van.}(z) - C_{s, van.}(z)] = 0 \quad (A62)$$

Condições iniciais e de contornos para a Equação (A62)

$$D_{ax,\ell} \frac{dC_{\ell, van.}(z)}{dz} \Big|_{z=0^+} = k_{\ell, s} [C_{\ell, van.}(z) \Big|_{z=0^+} - C_{\ell 0, van.}] \quad (A63)$$

$$\left. \frac{dC_{\ell, \text{van.}}(z)}{dz} \right|_{z=L} = 0 \quad (\text{A64})$$

Solução:

Usando as seguintes relações em (A62):

$$\frac{dC_{l, \text{van.}}(z)}{dz} = \frac{1}{2\Delta z} [(C_{l, \text{van.}})_{j+1} - (C_{l, \text{van.}})_{j-1}] \quad (\text{A65})$$

$$\frac{dC_{l, \text{van.}}(z)}{dz} = \frac{1}{\Delta z} [(C_{l, \text{van.}})_j - (C_{l, \text{van.}})_{j-1}] \quad (\text{A66})$$

$$\frac{d^2 C_{l, \text{van.}}(z)}{dz^2} = \frac{1}{(\Delta z)^2} [(C_{l, \text{van.}})_{j+1} - 2(C_{l, \text{van.}})_j + (C_{l, \text{van.}})_{j-1}] \quad (\text{A67})$$

$$C_{l, \text{van.}}(z) = (C_{l, \text{van.}})_j \quad (\text{A68})$$

$$C_{l, \text{van.}}(z) = (C_{l, \text{van.}})_j \quad (\text{A69})$$

Pode-se transformar a equação (A62) em uma equação algébrica usando as relações de diferenças finitas.

$$\frac{\varepsilon_{\ell} D_{ax, \ell}}{(\Delta z)^2} [(C_{l, \text{van.}})_{j+1} - 2(C_{l, \text{van.}})_j + (C_{l, \text{van.}})_{j-1}] - \frac{V_{\ell}}{2\Delta z} [(C_{l, \text{van.}})_{j+1} - (C_{l, \text{van.}})_{j-1}] - \quad (\text{A70})$$

$$k_{\ell, s} a_{\ell, s} [(C_{l, \text{van.}})_j - (C_{s, \text{van.}})_j] = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{\varepsilon_{\ell} D_{ax, \ell}}{(\Delta z)^2} (C_{l, \text{van.}})_{j+1} - \frac{2\varepsilon_{\ell} D_{ax, \ell}}{(\Delta z)^2} (C_{l, \text{van.}})_j + \frac{\varepsilon_{\ell} D_{ax, \ell}}{(\Delta z)^2} (C_{l, \text{van.}})_{j-1} - \frac{V_{\ell}}{2\Delta z} (C_{l, \text{van.}})_{j+1} + \frac{V_{\ell}}{2\Delta z} (C_{l, \text{van.}})_{j-1} - \quad (\text{A71})$$

$$k_{\ell, s} a_{\ell, s} (C_{l, \text{van.}})_j + k_{\ell, s} a_{\ell, s} (C_{s, \text{van.}})_j = 0 \Rightarrow$$

$$\left[\frac{\varepsilon_{\ell} D_{ax, \ell}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_{\ell}}{2\Delta z} \right] (C_{l, \text{van.}})_{j+1} - \left[\frac{2\varepsilon_{\ell} D_{ax, \ell}}{(\Delta z)^2} + k_{\ell, s} a_{\ell, s} \right] (C_{l, \text{van.}})_j + \left[\frac{\varepsilon_{\ell} D_{ax, \ell}}{(\Delta z)^2} + \frac{V_{\ell}}{2\Delta z} \right] (C_{l, \text{van.}})_{j-1} + \quad (\text{A72})$$

$$k_{\ell, s} a_{\ell, s} (C_{s, \text{van.}})_j = 0$$

Sendo:

$$\left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_\ell}{2\Delta z} \right] (C_{l, \text{van.}})_{j+1} - \left[\frac{2\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} \right] (C_{l, \text{van.}})_j + \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + \frac{V_\ell}{2\Delta z} \right] (C_{l, \text{van.}})_{j-1} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{s, \text{van.}})_j = 0 \quad (\text{A73})$$

$$\delta_{l_1, \text{van.}} = \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_\ell}{2\Delta z} \right] \quad (\text{A74})$$

$$\delta_{l_2, \text{van.}} = \left[\frac{2\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} \right] \quad (\text{A75})$$

$$\delta_{l_3, \text{van.}} = \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + \frac{V_{s\ell}}{2\Delta z} \right] \quad (\text{A76})$$

$$\delta_{l_4, \text{van.}} = k_{\ell,s} a_{\ell,s} \quad (\text{A77})$$

Pode-se reescrever (A62) como:

$$\delta_{l_1, \text{van.}} (C_{l, \text{van.}})_{j+1} - \delta_{l_2, \text{van.}} (C_{l, \text{van.}})_j + \delta_{l_3, \text{van.}} (C_{l, \text{van.}})_{j-1} + \delta_{l_4, \text{van.}} (C_{s, \text{van.}})_j = 0 \quad (\text{A78})$$

Usando ainda as relações em (A65 a A69), pode-se discretizar as condições de contorno (A63 e A64).

$$\begin{aligned} \frac{D_{ax,\ell}}{\Delta z} [(C_{l, \text{van.}})_j - (C_{l, \text{van.}})_{j-1}] &= k_{\ell,s} [(C_{l, \text{van.}})_j - C_{\ell 0, \text{van.}}] \Rightarrow \\ (C_{l, \text{van.}})_j - (C_{l, \text{van.}})_{j-1} &= \frac{k_{\ell,s} \Delta z}{D_{ax,\ell}} [(C_{l, \text{van.}})_j - C_{\ell 0, \text{van.}}] \end{aligned} \quad (\text{A79})$$

$$\begin{aligned} P_{el, \text{van.}} &= \frac{k_{\ell,s} \Delta z}{D_{ax,\ell}} \rightarrow (C_{l, \text{van.}})_j - (C_{l, \text{van.}})_{j-1} = P_{el, \text{van.}} [(C_{l, \text{van.}})_j - C_{\ell 0, \text{van.}}] \Rightarrow \\ (C_{l, \text{van.}})_j - (C_{l, \text{van.}})_{j-1} &= P_{el, \text{van.}} (C_{l, \text{van.}})_j - P_{el, \text{van.}} C_{\ell 0, \text{van.}} \quad (\times -1) \Rightarrow \\ -(C_{l, \text{van.}})_j + (C_{l, \text{van.}})_{j-1} &= -P_{el, \text{van.}} (C_{l, \text{van.}})_j + P_{el, \text{van.}} C_{\ell 0, \text{van.}} \Rightarrow \\ (C_{l, \text{van.}})_{j-1} &= (C_{l, \text{van.}})_j - P_{el, \text{van.}} (C_{l, \text{van.}})_j + P_{el, \text{van.}} C_{\ell 0, \text{van.}} \Rightarrow \\ (C_{l, \text{van.}})_{j-1} &= (1 - P_{el, \text{van.}}) (C_{l, \text{van.}})_j + P_{el, \text{van.}} C_{\ell 0, \text{van.}} \end{aligned} \quad (\text{A80})$$

$$\delta_{l_5, \text{van.}} = (1 - P_{el, \text{van.}}) \rightarrow (C_{l, \text{van.}})_{j-1} = \delta_{l_5, \text{van.}} (C_{l, \text{van.}})_j + P_{el, \text{van.}} C_{\ell 0, \text{van.}} \quad (\text{A81})$$

$$\left. \frac{dC_{\ell, \text{van.}}(z)}{dz} \right|_{z=L} = 0 \Rightarrow \frac{1}{\Delta z} [(C_{\ell, \text{van.}})_j - (C_{\ell, \text{van.}})_{j-1}] = 0 \Rightarrow \quad (\text{A82})$$

$$(C_{\ell, \text{van.}})_j = (C_{\ell, \text{van.}})_{j-1} ; j = N \quad (\text{A83})$$

$$(C_{\ell, \text{van.}})_N = (C_{\ell, \text{van.}})_{N-1} \quad (\text{A84})$$

➤ Balanço de massa do Siringaldeído na fase líquida

$$\varepsilon_{\ell} D_{ax, \ell} \frac{d^2 C_{\ell, \text{Sg}}(z)}{dz^2} - V_{\ell} \frac{dC_{\ell, \text{Sg}}(z)}{dz} - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [C_{\ell, \text{Sg}}(z) - C_{s, \text{Sg}}(z)] = 0 \quad (\text{A85})$$

Condições iniciais e de contornos para a Equação (A85)

$$D_{ax, \ell} \left. \frac{dC_{\ell, \text{Sg}}(z)}{dz} \right|_{z=0^+} = V_{\ell, \text{Sg}} [C_{\ell, \text{Sg}}(z)|_{z=0^+} - C_{\ell 0, \text{Sg}}] \quad (\text{A86})$$

$$\left. \frac{dC_{\ell, \text{Sg}}(z)}{dz} \right|_{z=L} = 0 \quad (\text{A87})$$

Solução:

Usando as seguintes relações em (A85):

$$\frac{dC_{\ell, \text{Sg}}(z)}{dz} = \frac{1}{2\Delta z} [(C_{\ell, \text{Sg}})_{j+1} - (C_{\ell, \text{Sg}})_{j-1}] \quad (\text{A88})$$

$$\frac{d^2 C_{\ell, \text{Sg}}(z)}{dz^2} = \frac{1}{\Delta z} [(C_{\ell, \text{Sg}})_j - (C_{\ell, \text{Sg}})_{j-1}] \quad (\text{A89})$$

$$\frac{d^2 C_{\ell, \text{Sg}}(z)}{dz^2} = \frac{1}{(\Delta z)^2} [(C_{\ell, \text{Sg}})_{j+1} - 2(C_{\ell, \text{Sg}})_j + (C_{\ell, \text{Sg}})_{j-1}] \quad (\text{A90})$$

$$C_{\ell, \text{Sg}}(z) = (C_{\ell, \text{Sg}})_j \quad (\text{A91})$$

$$C_{s, \text{Sg}} = (C_{s, \text{Sg}})_j \quad (\text{A92})$$

Pode-se transformar a equação (A85) em uma equação algébrica usando as relações de diferenças finitas.

$$\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} \left[(C_{\ell,Sg})_{j+1} - 2(C_{\ell,Sg})_j + (C_{\ell,Sg})_{j-1} \right] - \frac{V_\ell}{2\Delta z} \left[(C_{\ell,Sg})_{j+1} - (C_{\ell,Sg})_{j-1} \right] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} \left[(C_{\ell,Sg})_j - (C_{s,Sg})_j \right] = 0 \quad (A93)$$

$$\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} (C_{\ell,Sg})_{j+1} - \frac{2\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} (C_{\ell,Sg})_j + \frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} (C_{\ell,Sg})_{j-1} - \frac{V_\ell}{2\Delta z} (C_{\ell,Sg})_{j+1} + \quad (A94)$$

$$\frac{V_\ell}{2\Delta z} (C_{\ell,Sg})_{j-1} - k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{\ell,Sg})_j + k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{s,Sg})_j = 0 \quad (A95)$$

$$\left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_\ell}{2\Delta z} \right] (C_{\ell,Sg})_{j+1} - \left[\frac{2\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} \right] (C_{\ell,Sg})_j + \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + \frac{V_\ell}{2\Delta z} \right] (C_{\ell,Sg})_{j-1} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{s,Sg})_j = 0 \quad (A96)$$

Sendo:

$$\left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_\ell}{2\Delta z} \right] (C_{\ell,Sg})_{j+1} - \left[\frac{2\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} \right] (C_{\ell,Sg})_j + \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + \frac{V_\ell}{2\Delta z} \right] (C_{\ell,Sg})_{j-1} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{s,Sg})_j = 0 \quad (A97)$$

$$\delta_{l_1,Sg.} = \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_\ell}{2\Delta z} \right] \quad (A98)$$

$$\delta_{l_2,Sg.} = \left[\frac{2\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} \right] \quad (A99)$$

$$\delta_{l_3,Sg.} = \left[\frac{\varepsilon_\ell D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + \frac{V_\ell}{2\Delta z} \right] \quad (A100)$$

$$\delta_{l_4,Sg.} = k_{\ell,s} a_{\ell,s} \quad (A101)$$

Pode-se reescrever (A85) como:

$$\delta_{l_1,Sg.} (C_{\ell,Sg})_{j+1} - \delta_{l_2,Sg.} (C_{\ell,Sg})_j + \delta_{l_3,Sg.} (C_{\ell,Sg})_{j-1} + \delta_{l_4,Sg.} (C_{s,Sg})_j = 0 \quad (A102)$$

Usando ainda as relações em (A88 a A92), pode-se discretizar as condições de contorno (A86) e (A87)

$$\begin{aligned} \frac{D_{ax,\ell}}{\Delta z} [(C_{\ell,Sg})_j - (C_{\ell,Sg})_{j-1}] &= V_{\ell,Sg} [(C_{\ell,Sg})_j - C_{\ell 0,Sg.}] \Rightarrow \\ (C_{\ell,Sg})_j - (C_{\ell,Sg})_{j-1} &= \frac{V_{\ell,Sg} \Delta z}{D_{ax,\ell}} [(C_{\ell,Sg})_j - C_{\ell 0,Sg.}(z)] \end{aligned} \quad (A103)$$

$$\begin{aligned} P_{el,Sg.} &= \frac{V_{\ell,Sg} \Delta z}{D_{ax,\ell}} \rightarrow (C_{\ell,Sg})_j - (C_{\ell,Sg})_{j-1} = P_{el,Sg.} [(C_{\ell,Sg})_j - C_{\ell 0,Sg.}] \Rightarrow \\ (C_{\ell,Sg})_j - (C_{\ell,Sg})_{j-1} &= P_{el,Sg.} (C_{\ell,Sg})_j - P_{el,Sg.} C_{\ell 0,Sg.} \quad (\times -1) \Rightarrow \\ -(C_{\ell,Sg})_j + (C_{\ell,Sg})_{j-1} &= -P_{el,Sg.} (C_{\ell,Sg})_j + P_{el,Sg.} C_{\ell 0,Sg.} \Rightarrow \\ (C_{\ell,Sg})_{j-1} &= (1 - P_{el,Sg.}) (C_{\ell,Sg})_j + P_{el,Sg.} C_{\ell 0,Sg.} \end{aligned} \quad (A104)$$

$$\delta_{l_5,Sg.} = (1 - P_{el,Sg.}) \Rightarrow (C_{\ell,Sg})_{j-1} = \delta_{l_5,Sg.} (C_{\ell,Sg})_j + P_{el,Sg.} C_{\ell 0,Sg.} \quad (A105)$$

$$\left. \frac{dC_{\ell,Sg}(z)}{dz} \right|_{z=L} = 0 \Rightarrow \frac{1}{\Delta z} [(C_{\ell,Sg})_j - (C_{\ell,Sg})_{j-1}] = 0 \Rightarrow \quad (A106)$$

$$(C_{\ell,Sg})_j = (C_{\ell,Sg})_{j-1} ; j = N \quad (A107)$$

$$(C_{\ell,Sg})_N = (C_{\ell,Sg})_{N-1} \quad (A108)$$

➤ Balanço de massa da P-Hidroxibenzaldeído na fase líquida

$$\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell} \frac{d^2 C_{\ell,p}(z)}{dz^2} - V_{s,\ell} \frac{dC_{\ell,p}(z)}{dz} - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,p}(z) - C_{s,p}(z)] = 0 \quad (A109)$$

Condições iniciais e de contornos para a Equação (A109)

$$E_{\ell,p} \left. \frac{dC_{\ell,p}(z)}{dz} \right|_{z=0^+} = k_{\ell} [C_{\ell,p}(z)|_{z=0^+} - C_{\ell 0,p}] \quad (A110)$$

$$\left. \frac{dC_{\ell,p}(z)}{dz} \right|_{z=L} = 0 \quad (A111)$$

Solução:

Usando as seguintes relações em (A109):

$$\frac{dC_{\ell,p}(z)}{dz} = \frac{1}{2\Delta z} [(C_{\ell,p})_{j+1} - (C_{\ell,p})_{j-1}] \quad (\text{A112})$$

$$\frac{dC_{\ell,p}(z)}{dz} = \frac{1}{\Delta z} [(C_{\ell,p})_j - (C_{\ell,p})_{j-1}] \quad (\text{A113})$$

$$\frac{d^2 C_{\ell,p}(z)}{dz^2} = \frac{1}{(\Delta z)^2} [(C_{\ell,p})_{j+1} - 2(C_{\ell,p})_j + (C_{\ell,p})_{j-1}] \quad (\text{A114})$$

$$C_{\ell,p}(z) = (C_{\ell,p})_j \quad (\text{A115})$$

$$C_{s,p} = (C_{s,p})_j \quad (\text{A116})$$

Pode-se transformar a equação (A109) em uma equação algébrica usando as relações de diferenças finitas.

$$\frac{\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} [(C_{\ell,p})_{j+1} - 2(C_{\ell,p})_j + (C_{\ell,p})_{j-1}] - \frac{V_{s,\ell}}{2\Delta z} [(C_{\ell,p})_{j+1} - (C_{\ell,p})_{j-1}] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [(C_{\ell,p})_j - (C_{s,p})_j] = 0 \Rightarrow \quad (\text{A117})$$

$$\frac{\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} (C_{\ell,p})_{j+1} - \frac{2\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} (C_{\ell,p})_j + \frac{\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} (C_{\ell,p})_{j-1} - \frac{V_{s,\ell}}{2\Delta z} (C_{\ell,p})_{j+1} + \frac{V_{s,\ell}}{2\Delta z} (C_{\ell,p})_{j-1} - k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{\ell,p})_j + k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{s,p})_j = 0 \Rightarrow \quad (\text{A118})$$

$$\left[\frac{\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_{s,\ell}}{2\Delta z} \right] (C_{\ell,p})_{j+1} - \left[\frac{2\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} \right] (C_{\ell,p})_j + \left[\frac{\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + \frac{V_{s,\ell}}{2\Delta z} \right] (C_{\ell,p})_{j-1} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} (C_{s,p})_j = 0 \quad (\text{A119})$$

Sendo:

$$\delta_{l_1,p} = \left[\frac{\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} - \frac{V_{s,\ell}}{2\Delta z} \right] \quad (\text{A120})$$

$$\delta_{l_2,p} = \left[\frac{2\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} \right] \quad (\text{A121})$$

$$\delta_{l_3,p} = \left[\frac{\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell}}{(\Delta z)^2} + \frac{V_{s,\ell}}{2\Delta z} \right] \quad (\text{A122})$$

$$\delta_{l_4,p} = k_{\ell,s} a_{\ell,s} \quad (\text{A123})$$

Pode-se reescrever (A109) como:

$$\delta_{l_1,p}(C_{\ell,p})_{j+1} - \delta_{l_2,p}(C_{\ell,p})_j + \delta_{l_3,p}(C_{\ell,p})_{j-1} + \delta_{l_4,p}(C_{s,p})_j = 0 \quad (A124)$$

Usando ainda as relações em (A112 a A116), pode-se discretizar as condições de contorno (A110) e (A111)

$$\begin{aligned} \frac{E_{\ell,p}}{\Delta z} [(C_{\ell,p})_j - (C_{\ell,p})_{j-1}] &= k_{\ell} [(C_{\ell,p})_j - C_{\ell 0,p}] \Rightarrow \\ (C_{\ell,p})_j - (C_{\ell,p})_{j-1} &= \frac{k_{\ell} \Delta z}{E_{\ell,p}} [(C_{\ell,p})_j - C_{\ell 0,p}] \end{aligned} \quad (A125)$$

$$\begin{aligned} P_{el,p} = \frac{k_{\ell} \Delta z}{E_{\ell,p}} \rightarrow (C_{\ell,p})_j - (C_{\ell,p})_{j-1} &= P_{el,p} [(C_{\ell,p})_j - C_{\ell 0,p}] \Rightarrow \\ (C_{\ell,p})_j - (C_{\ell,p})_{j-1} &= P_{el,p} (C_{\ell,p})_j - P_{el,p} C_{\ell 0,p} \quad (\times -1) \Rightarrow \\ -(C_{\ell,p})_j + (C_{\ell,p})_{j-1} &= -P_{el,p} (C_{\ell,p})_j + P_{el,p} C_{\ell 0,p} \Rightarrow \\ (C_{\ell,p})_{j-1} &= (1 - P_{el,p}) (C_{\ell,p})_j + P_{el,p} C_{\ell 0,p} \end{aligned} \quad (A126)$$

$$\delta_{l_5,p} = (1 - P_{el,p}) \Rightarrow (C_{\ell,p})_{j-1} = \delta_{l_5,p} (C_{\ell,p})_j + P_{el,p} C_{\ell 0,p} \quad (A127)$$

$$\left. \frac{dC_{\ell,p}(z)}{dz} \right|_{z=L} = 0 \Rightarrow \frac{1}{\Delta z} [(C_{\ell,p})_j - (C_{\ell,p})_{j-1}] = 0 \Rightarrow \quad (A128)$$

$$(C_{\ell,p})_j = (C_{\ell,p})_{j-1} ; j = N \quad (A129)$$

$$(C_{\ell,p})_N = (C_{\ell,p})_{N-1} \quad (A130)$$

➤ Balanço de massa do oxigênio na fase sólida

$$k_{gs} a_{gs} [C_{g,O_2}(z) - C_{s,O_2}(z)] = (1 - \varepsilon_g) m_c \eta_{O_2} R_{O_2} \quad (A131)$$

Solução:

Usando as seguintes relações em (A131):

$$C_{g,O_2}(z) = (C_{g,O_2})_j \quad (A132)$$

$$C_{s,O_2} = (C_{s,O_2})_j \quad (A133)$$

Pode-se transformar a equação (A134) em uma equação algébrica usando as relações de diferenças finitas.

$$k_{gs}a_{gs}[(C_{g,O_2})_j - (C_{s,O_2})_j] = (1 - \varepsilon_g)m_c\eta_{O_2}R_{O_2} \Rightarrow \quad (A134)$$

$$(C_{g,O_2})_j - (C_{s,O_2})_j = \frac{(1 - \varepsilon_g)m_c\eta_{O_2}R_{O_2}}{k_{gs}a_{gs}} \quad (A135)$$

➤ Balanço de massa da Lignina na fase sólida

$$k_{\ell s}a_{\ell s}[C_{\ell,\ell ig}(z) - C_{s,\ell ig}(z)] = (1 - \varepsilon_g)\eta_1[-k_1C_{s,\ell ig}(z)] \quad (A136)$$

Solução:

Usando as seguintes relações em (A136):

$$C_{\ell,\ell ig}(z) = (C_{\ell,\ell ig})_j \quad (A137)$$

$$C_{s,\ell ig} = (C_{s,\ell ig})_j \quad (A138)$$

Pode-se transformar a equação (A136) em uma equação algébrica usando as relações de diferenças finitas.

$$\begin{aligned}
k_{\ell s} a_{\ell s} \left[(C_{\ell, \ell ig})_j - (C_{s, \ell ig})_j \right] &= (1 - \varepsilon_g) \eta_1 \left[-k_1 (C_{s, \ell ig})_j \right] \Rightarrow \\
(C_{\ell, \ell ig})_j - (C_{s, \ell ig})_j &= -\frac{k_1 (1 - \varepsilon_g) \eta_1}{k_{\ell s} a_{\ell s}} (C_{s, \ell ig})_j \Rightarrow \\
(C_{\ell, \ell ig})_j &= (C_{s, \ell ig})_j - \frac{k_1 (1 - \varepsilon_g) \eta_1}{k_{\ell s} a_{\ell s}} (C_{s, \ell ig})_j \Rightarrow \\
(C_{\ell, \ell ig})_j &= \left[1 - \frac{k_1 (1 - \varepsilon_g) \eta_1}{k_{\ell s} a_{\ell s}} \right] (C_{s, \ell ig})_j
\end{aligned} \tag{A139}$$

➤ Balanço de massa da vanilina na fase sólida

$$k_{\ell s} a_{\ell s} [C_{\ell, van}(z) - C_{s, van}(z)] = (1 - \varepsilon_g) \eta_{van} [k_1 C_{s, van}(z) - k_5 C_{s, van}(z)] \tag{A140}$$

Solução:

Usando as seguintes relações em (A140):

$$C_{\ell, van}(z) = (C_{\ell, van})_j \tag{A141}$$

$$C_{s, van} = (C_{s, van})_j \tag{A142}$$

Pode-se transformar a equação (A132) em uma equação algébrica usando as relações de diferenças finitas.

$$\begin{aligned}
k_{\ell s} a_{\ell s} \left[(C_{\ell, van})_j - (C_{s, van})_j \right] &= (1 - \varepsilon_g) \eta_{van} \left[k_1 (C_{s, van})_j - k_5 (C_{s, van})_j \right] \Rightarrow \\
(C_{\ell, van})_j - (C_{s, van})_j &= \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_{van} (k_1 - k_5)}{k_{\ell s} a_{\ell s}} (C_{s, van})_j \Rightarrow \\
(C_{\ell, van})_j &= (C_{s, van})_j + \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_{van} (k_1 - k_5)}{k_{\ell s} a_{\ell s}} (C_{s, van})_j \Rightarrow \\
(C_{\ell, van})_j &= \left[1 + \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_{van} (k_1 - k_5)}{k_{\ell s} a_{\ell s}} \right] (C_{s, van})_j
\end{aligned} \tag{A143}$$

➤ Balanço de massa do siringaldeído na fase sólida

$$k_{\ell s} a_{\ell s} [C_{\ell,sg}(z) - C_{s,sg}(z)] = (1 - \varepsilon_g) \eta_{sg} [k_4 C_{\ell,sg}(z) - k_7 C_{s,sg}(z)] \quad (A144)$$

Solução:

Usando as seguintes relações em (A145):

$$\begin{aligned} C_{\ell,sg}(z) &= (C_{\ell,sg})_j \\ C_{s,sg} &= (C_{s,sg})_j \end{aligned} \quad (A145)$$

Pode-se transformar a equação (A145) em uma equação algébrica usando as relações de diferenças finitas.

$$\begin{aligned} k_{\ell s} a_{\ell s} [(C_{\ell,sg})_j - (C_{s,sg})_j] &= (1 - \varepsilon_g) \eta_{sg} [k_4 (C_{\ell,sg})_j - k_7 (C_{s,sg})_j] \Rightarrow \\ (C_{\ell,sg})_j - (C_{s,sg})_j &= \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_{sg}}{k_{\ell s} a_{\ell s}} [k_4 (C_{\ell,sg})_j - k_7 (C_{s,sg})_j] \Rightarrow \\ (C_{\ell,sg})_j - (C_{s,sg})_j &= \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_{sg} k_4}{k_{\ell s} a_{\ell s}} (C_{\ell,sg})_j - \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_{sg} k_7}{k_{\ell s} a_{\ell s}} (C_{s,sg})_j \Rightarrow \\ (C_{\ell,sg})_j - \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_{sg} k_4}{k_{\ell s} a_{\ell s}} (C_{\ell,sg})_j &= (C_{s,sg})_j - \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_{sg} k_7}{k_{\ell s} a_{\ell s}} (C_{s,sg})_j \Rightarrow \\ \left[1 - \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_{sg} k_4}{k_{\ell s} a_{\ell s}} \right] (C_{\ell,sg})_j &= \left[1 - \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_{sg} k_7}{k_{\ell s} a_{\ell s}} \right] (C_{s,sg})_j \end{aligned} \quad (A146)$$

➤ Balanço de massa do P-Hidroxibenzaldeído na fase sólida

$$k_{\ell s} a_{\ell s} [C_{\ell,p}(z) - C_{s,p}(z)] = (1 - \varepsilon_g) \eta_p [k_3 C_{\ell,p}(z) - k_6 C_{s,p}(z)] \quad (A147)$$

Solução:

Usando as seguintes relações em (A147):

$$C_{\ell,p}(z) = (C_{\ell,p})_j \quad (A148)$$

$$C_{s,p} = (C_{s,p})_j \quad (A149)$$

Pode-se transformar a equação (A147) em uma equação algébrica usando as relações de diferenças finitas.

$$\begin{aligned}
 k_{\ell s} a_{\ell s} \left[(C_{\ell, p})_j - (C_{s, p})_j \right] &= (1 - \varepsilon_g) \eta_p \left[k_3 (C_{\ell, p})_j - k_6 (C_{s, p})_j \right] \Rightarrow \\
 (C_{\ell, p})_j - (C_{s, p})_j &= \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_p}{k_{\ell s} a_{\ell s}} \left[k_3 (C_{\ell, p})_j - k_6 (C_{s, p})_j \right] \Rightarrow \\
 (C_{\ell, p})_j - (C_{s, p})_j &= \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_p k_3}{k_{\ell s} a_{\ell s}} (C_{\ell, p})_j - \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_p k_6}{k_{\ell s} a_{\ell s}} (C_{s, p})_j \Rightarrow \\
 (C_{\ell, p})_j - \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_p k_3}{k_{\ell s} a_{\ell s}} (C_{\ell, p})_j &= (C_{s, p})_j - \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_p k_6}{k_{\ell s} a_{\ell s}} (C_{s, p})_j \Rightarrow \\
 \left[1 - \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_p k_3}{k_{\ell s} a_{\ell s}} \right] (C_{\ell, p})_j &= \left[1 - \frac{(1 - \varepsilon_g) \eta_p k_6}{k_{\ell s} a_{\ell s}} \right] (C_{s, p})_j
 \end{aligned} \tag{A150}$$

APÊNDICE B – SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO E SIMULAÇÃO EM REGIME TRANSIENTE

➤ Balanço de Massa do Oxigênio na fase gasosa

$$\varepsilon_g \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial t} = \varepsilon_g \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,g} \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} - k_{gl} a_{gl} \left[\frac{C_{g,O_2}(z,t)}{H} - C_{l,O_2}(z,t) \right] \quad (B1)$$

Condições iniciais e de Contorno:

$$D_{ax,g} \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \left[C_{g,O_2}(z,t) \Big|_{z=0^+} - C_{g,0O_2} \right]; \quad C_{g,O_2}(z) \Big|_{z=0^-} = \quad (B2)$$

$$\frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad (B3)$$

Metodologia Utilizada: $H_{1,1}|H_{0,0}$ da *Coupled Integral Equation Approach* (CIEA).

$$\overline{C_{g,O_2}}(z) \cong \frac{L}{2} [C_{g,O_2}(0,t) + C_{g,O_2}(L,t)] + \frac{L}{12} \left[\frac{\partial C_{g,O_2}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} - \frac{\partial C_{g,O_2}}{\partial z} \Big|_{z=L} \right] \quad (B4)$$

$$C_{g,O_2}(L,t) - C_{g,O_2}(0,t) = \frac{L}{2} \left[\frac{\partial C_{g,O_2}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} + \frac{\partial C_{g,O_2}}{\partial z} \Big|_{z=L} \right] \quad (B5)$$

Aplicando as Condições de Contornos nas equações acima.

$$C_{g,O_2}(L,t) - C_{g,O_2}(0,t) = \frac{L}{2} \left[\frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,O_2}(z,t) \Big|_{z=0^+} - \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,0O_2} \right] \quad (B6)$$

$$C_{g,O_2}(L,t) - C_{g,O_2}(0,t) = \frac{L}{2} \left[\frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,O_2}(z,t) \Big|_{z=0^+} - \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,0O_2} \right] \quad (B7)$$

$$C_{g,O_2}(L,t) - C_{g,O_2}(0,t) = \frac{L}{2} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,O_2}(0,t) - \frac{L}{2} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,0O_2} \quad (B8)$$

$$C_{g,O_2}(L,t) = \left(\frac{L}{2} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} + 1 \right) C_{g,O_2}(0,t) - \frac{L}{2} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,0O_2} \quad (B9)$$

$$C_{g,O_2}(L,t) = \beta_1 C_{g,O_2}(0,t) - \beta_2 C_{g,0O_2} \quad (B10)$$

Aplicando o mesmo procedimento para a equação do $H_{1,1}$

$$\overline{C_{g,O_2}}(z) \cong \frac{L}{2} C_{g,O_2}(0,t) + \frac{L}{2} C_{g,O_2}(L,t) + \frac{L}{12} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,O_2}(0,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,0O_2} \quad (B11)$$

$$\overline{C_{g,O_2}}(z) \cong \left(\frac{L}{2} + \frac{L}{12} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} \right) C_{g,O_2}(0,t) + \frac{L}{2} C_{g,O_2}(L,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,0O_2} \quad (B12)$$

$$\overline{C_{g,O_2}}(z) \cong \beta_3 C_{g,O_2}(0,t) + \frac{L}{2} C_{g,O_2}(L,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,0O_2} \quad (B13)$$

$$\overline{C_{g,O_2}}(z) \cong \beta_3 C_{g,O_2}(0,t) + \frac{L}{2} [\beta_1 C_{g,O_2}(0,t) - \beta_2 C_{g,0O_2}] - \frac{L}{12} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,0O_2} \quad (B14)$$

$$\overline{C_{g,O_2}}(z) \cong \beta_3 C_{g,O_2}(0,t) + \frac{L}{2} \beta_1 C_{g,O_2}(0,t) - \frac{L}{2} \beta_2 C_{g,0O_2} - \frac{L}{12} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,0O_2} \quad (B15)$$

$$\overline{C_{g,O_2}}(z) \cong \beta_3 C_{g,O_2}(0,t) + \frac{L}{2} \beta_1 C_{g,O_2}(0,t) - \frac{L}{2} \beta_2 C_{g,0O_2} - \frac{L}{12} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} C_{g,0O_2} \quad (B16)$$

$$\overline{C_{g,O_2}}(z) \cong \left(\beta_3 + \frac{L}{2} \beta_1 \right) C_{g,O_2}(0,t) - \left(\frac{L}{2} \beta_2 + \frac{L}{12} \frac{4Q_g}{D_{ax,g} \pi d_c^2} \right) C_{g,0O_2} \quad (B17)$$

$$\overline{C_{g,O_2}}(z) \cong \beta_4 C_{g,O_2}(0,t) - \beta_5 C_{g,0O_2} \quad (B18)$$

$$C_{g,O_2}(0,t) = \frac{\overline{C_{g,O_2}}(z)}{\beta_4} + \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{g,0,O_2} \quad (B19)$$

Substituindo na Equação B10

$$C_{g,O_2}(L,t) = \beta_1 \frac{\overline{C_{g,O_2}}(z)}{\beta_4} + \beta_1 \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{g,0,O_2} - \beta_2 C_{g,0,O_2} \quad (B20)$$

$$C_{g,O_2}(L,t) = \frac{\beta_1}{\beta_4} \overline{C_{g,O_2}}(z) + \left(\beta_1 \frac{\beta_5}{\beta_4} - \beta_2 \right) C_{g,0,O_2} \quad (B21)$$

$$C_{g,O_2}(L,t) = \beta_6 \overline{C_{g,O_2}}(z) + \beta_7 C_{g,0,O_2} \quad (B22)$$

Aplicando o Operador $\int_0^L dz$ na equação geral.

$$\int_0^L \varepsilon_g \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial t} dz = \int_0^L \left\{ \varepsilon_g \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,g} \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{g,O_2}(z,t)}{\partial z} - k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(z,t)}{H} - C_{\ell,O_2}(z,t) \right] \right\} dz \quad (B23)$$

$$\varepsilon_g \frac{dC_{g,O_2}(t)}{dt} = \varepsilon_g D_{ax,g} \left[\frac{\partial C_{g,O_2}}{\partial z} \right]_{z=L} - \frac{\partial C_{g,O_2}}{\partial z} \Big|_{z=0} - \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} [C_{g,O_2}(L,t) - C_{g,O_2}(0,t)] - k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H} - C_{\ell,O_2}(t) \right] \quad (B24)$$

$$\varepsilon_g \frac{dC_{g,O_2}(t)}{dt} = -\varepsilon_g D_{ax,g} \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} C_{g,O_2}(0,t) + \varepsilon_g D_{ax,g} \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} C_{g,0,O_2} - \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} [C_{g,O_2}(L,t) - C_{g,O_2}(0,t)] - k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H} - C_{\ell,O_2}(t) \right] \quad (B25)$$

$$\varepsilon_g \frac{dC_{g,O_2}(t)}{dt} = -\varepsilon_g D_{ax,g} \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} C_{g,O_2}(0,t) + \varepsilon_g D_{ax,g} \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} C_{g,0,O_2} - \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} C_{g,O_2}(L,t) + \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} C_{g,O_2}(0,t) - k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H} - C_{\ell,O_2}(t) \right] \quad (B26)$$

$$\frac{dC_{g,O_2}(t)}{dt} = \left(-D_{ax,g} \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} + \frac{4Q_g}{\varepsilon_g \pi d_c^2} \right) C_{g,O_2}(0,t) + D_{ax,g} \frac{4Q_g}{\pi d_c^2} C_{g,0,O_2} - \frac{4Q_g}{\varepsilon_g \pi d_c^2} C_{g,O_2}(L,t) - \frac{k_{g\ell} a_{g\ell}}{\varepsilon_g} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H} - C_{\ell,O_2}(t) \right] \quad (B27)$$

$$\frac{dC_{g,O_2}(t)}{dt} = \beta_8 C_{g,O_2}(0,t) + \beta_9 C_{g,0,O_2} - \beta_{10} C_{g,O_2}(L,t) - \beta_{11} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H} - C_{\ell,O_2}(t) \right] \quad (B28)$$

$$\frac{dC_{g,O_2}(t)}{dt} = \beta_8 \left[\frac{\overline{C_{g,O_2}}(t)}{\beta_4} + \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{g,0,O_2} \right] + \beta_9 C_{g,0,O_2} - \beta_{10} \left[\beta_6 \overline{C_{g,O_2}}(t) + \beta_7 C_{g,0,O_2} \right] - \beta_{11} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H} - C_{\ell,O_2}(t) \right] \quad (B29)$$

$$\frac{dC_{g,O_2}(t)}{dt} = \left(\frac{\beta_8}{\beta_4} - \beta_{10} \beta_6 \right) \overline{C_{g,O_2}}(t) + \left(\beta_8 \frac{\beta_5}{\beta_4} + \beta_9 - \beta_{10} \beta_7 \right) C_{g,0,O_2} - \beta_{11} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H} - C_{\ell,O_2}(t) \right] \quad (B30)$$

$$\frac{dC_{g,O_2}(t)}{dt} = \beta_{12} \overline{C_{g,O_2}}(t) + \beta_{13} C_{g,0,O_2} - \beta_{11} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H} - C_{\ell,O_2}(t) \right] \quad (B31)$$

➤ Balanço de Massa do Oxigênio na fase Líquida

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} = \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} + k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(z,t)}{H_{O_2}} - C_{\ell,O_2}(z,t) \right] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,O_2}(z,t) - C_{s,O_2}(z,t)] - [r_L + \sum r_{Ai}] \quad (B32)$$

Condições iniciais e de Contorno:

$$D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} \bigg|_{z=0^+} = \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,O_2}(z,t)|_{z=0^+} - C_{\ell,0,O_2}]; C_{\ell,O_2}(z)|_{z=0^-} \quad (B33)$$

$$\frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} \bigg|_{z=L} = 0; \quad (B34)$$

Aplicando a metodologia da CIEA

$$C_{\ell,O_2}(L,t) - C_{\ell,O_2}(0,t) = \frac{L}{2} \left[\frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,O_2}(z,t) \bigg|_{z=0^+} - \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,O_2} \right] \quad (B35)$$

$$C_{\ell,O_2}(L,t) - C_{\ell,O_2}(0,t) = \frac{L}{2} \left[\frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,O_2}(z,t) \right]_{z=0^+} - \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,O_2} \quad (B36)$$

$$C_{\ell,O_2}(L,t) - C_{\ell,O_2}(0,t) = \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,O_2}(0,t) - \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,O_2} \quad (B37)$$

$$C_{\ell,O_2}(L,t) = \left(\frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} + 1 \right) C_{\ell,O_2}(0,t) - \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,O_2} \quad (B38)$$

$$C_{\ell,O_2}(L,t) = \beta_1 C_{\ell,O_2}(0,t) - \beta_2 C_{\ell,0,O_2} \quad (B39)$$

Aplicando o mesmo procedimento para a equação do H_{1,1}

$$\overline{C_{\ell,O_2}}(t) \cong \frac{L}{2} C_{\ell,O_2}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell,O_2}(L,t) + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,O_2}(0,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,O_2} \quad (B40)$$

$$\overline{C_{\ell,O_2}}(t) \cong \left(\frac{L}{2} + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} \right) C_{\ell,O_2}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell,O_2}(L,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,O_2} \quad (B41)$$

$$\overline{C_{\ell,O_2}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,O_2}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell,O_2}(L,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,O_2} \quad (B42)$$

$$\overline{C_{\ell,O_2}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,O_2}(0,t) + \frac{L}{2} [\beta_1 C_{\ell,O_2}(0,t) - \beta_2 C_{\ell,0,O_2}] - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,O_2} \quad (B43)$$

$$\overline{C_{\ell,O_2}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,O_2}(0,t) + \frac{L}{2} \beta_1 C_{\ell,O_2}(0,t) - \frac{L}{2} \beta_2 C_{\ell,0,O_2} - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,O_2} \quad (B44)$$

$$\overline{C_{\ell,O_2}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,O_2}(0,t) + \frac{L}{2} \beta_1 C_{\ell,O_2}(0,t) - \frac{L}{2} \beta_2 C_{\ell,0,O_2} - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,O_2} \quad (B45)$$

$$\overline{C_{\ell,O_2}}(t) \cong \left(\beta_3 + \frac{L}{2} \beta_1 \right) C_{\ell,O_2}(0,t) - \left(\frac{L}{2} \beta_2 + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} \right) C_{\ell,0,O_2} \quad (B46)$$

$$\overline{C_{\ell,O_2}}(t) \cong \beta_4 C_{\ell,O_2}(0,t) - \beta_5 C_{\ell,0,O_2} \quad (B47)$$

$$C_{\ell,O_2}(0,t) = \frac{\overline{C_{\ell,O_2}}(z)}{\beta_4} + \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{\ell,0,O_2} \quad (B48)$$

Substituindo na Equação B38

$$C_{\ell,O_2}(L,t) = \beta_1 \frac{\overline{C_{\ell,O_2}}(z)}{\beta_4} + \beta_1 \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{\ell,0,O_2} - \beta_2 C_{\ell,0,O_2} \quad (B49)$$

$$C_{\ell,O_2}(L,t) = \frac{\beta_1}{\beta_4} \overline{C_{\ell,O_2}}(z) + \left(\beta_1 \frac{\beta_5}{\beta_4} - \beta_2 \right) C_{\ell,0,O_2} \quad (B50)$$

$$C_{\ell,O_2}(L,t) = \beta_6 \overline{C_{\ell,O_2}}(z) + \beta_7 C_{\ell,0,O_2} \quad (B51)$$

Aplicando o operador

$$\int_0^L \varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} dz = \int_0^L \left\{ \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,O_2}(z,t)}{\partial z} + k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(z,t)}{H_{O_2}} - C_{\ell,O_2}(z,t) \right] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,O_2}(z,t) - C_{s,O_2}(z,t)] \right\} dz \quad (B52)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,O_2}(t)}{dt} = \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \left[\frac{\partial C_{\ell,O_2}}{\partial z} \Big|_{z=L} - \frac{\partial C_{\ell,O_2}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,O_2}(L,t) - C_{\ell,O_2}(0,t)] + k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H_{O_2}} - C_{\ell,O_2}(t) \right] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,O_2}(t) - C_{s,O_2}(t)] - [r_L + \sum r_{Ai}] \quad (B53)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,O_2}(t)}{dt} = \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [-C_{\ell,O_2}(0,t) + C_{\ell,0,O_2}] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,O_2}(L,t) - C_{\ell,O_2}(0,t)] + k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H_{O_2}} - C_{\ell,O_2}(t) \right] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,O_2}(t) - C_{s,O_2}(t)] - [r_L + \sum r_{Ai}] \quad (B54)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,O_2}(t)}{dt} = -\varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell,O_2}(0,t) + \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell,0,O_2} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,O_2}(L,t) - C_{\ell,O_2}(0,t)] + k_{g\ell} a_{g\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H_{O_2}} - C_{\ell,O_2}(t) \right] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,O_2}(t) - C_{s,O_2}(t)] - [r_L + \sum r_{Ai}] \quad (B55)$$

$$\varepsilon_{\ell} \frac{dC_{\ell,O_2}(t)}{dt} = -\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell} \frac{4Q_{\ell}}{\pi d_c^2} C_{\ell,O_2}(0,t) + \varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell} \frac{4Q_{\ell}}{\pi d_c^2} C_{\ell,O_2}(L,t) - \frac{4Q_{\ell}}{\pi d_c^2} [C_{\ell,O_2}(L,t) - C_{\ell,O_2}(0,t)] + k_{g,\ell} a_{g,\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H_{O_2}} - C_{\ell,O_2}(t) \right] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,O_2}(t) - C_{s,O_2}(t)] - [r_L + \sum r_{Ai}] \quad (B56)$$

$$\varepsilon_{\ell} \frac{dC_{\ell,O_2}(t)}{dt} = \left(-\varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell} \frac{4Q_{\ell}}{\pi d_c^2} + \frac{4Q_{\ell}}{\pi d_c^2} \right) C_{\ell,O_2}(0,t) + \varepsilon_{\ell} D_{ax,\ell} \frac{4Q_{\ell}}{\pi d_c^2} C_{\ell,O_2}(L,t) - \frac{4Q_{\ell}}{\pi d_c^2} [C_{\ell,O_2}(L,t) - C_{\ell,O_2}(0,t)] + k_{g,\ell} a_{g,\ell} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H_{O_2}} - C_{\ell,O_2}(t) \right] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,O_2}(t) - C_{s,O_2}(t)] - [r_L + \sum r_{Ai}] \quad (B57)$$

$$\varepsilon_{\ell} \frac{dC_{\ell,O_2}(t)}{dt} = \delta_8 C_{\ell,O_2}(0,t) + \delta_9 C_{\ell,O_2}(L,t) - \delta_{10} C_{\ell,O_2}(L,t) + \delta_{11} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H_{O_2}} - C_{\ell,O_2}(t) \right] - \delta_{12} [C_{\ell,O_2}(t) - C_{s,O_2}(t)] - [r_L + \sum r_{Ai}] \quad (B58)$$

$$\varepsilon_{\ell} \frac{dC_{\ell,O_2}(t)}{dt} = \delta_8 \left[\overline{C_{\ell,O_2}}(t) + \frac{\delta_5}{\delta_4} C_{\ell,O_2} \right] + \delta_9 C_{\ell,O_2} - \delta_{10} [\delta_6 \overline{C_{\ell,O_2}}(t) + \delta_7 C_{\ell,O_2}] + \delta_{11} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H_{O_2}} - C_{\ell,O_2}(t) \right] - \delta_{12} [C_{\ell,O_2}(t) - C_{s,O_2}(t)] - [r_L + \sum r_{Ai}] \quad (B59)$$

$$\varepsilon_{\ell} \frac{dC_{\ell,O_2}(t)}{dt} = \delta_8 \frac{\overline{C_{\ell,O_2}}(t)}{\delta_4} + \delta_8 \frac{\delta_5}{\delta_4} C_{\ell,O_2} + \delta_9 C_{\ell,O_2} - \delta_{10} \delta_6 \overline{C_{\ell,O_2}}(t) - \delta_{10} \delta_7 C_{\ell,O_2} + \delta_{11} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H_{O_2}} - C_{\ell,O_2}(t) \right] - \delta_{12} [C_{\ell,O_2}(t) - C_{s,O_2}(t)] - [r_L + \sum r_{Ai}] \quad (B60)$$

$$\varepsilon_{\ell} \frac{dC_{\ell,O_2}(t)}{dt} = \left(\frac{\delta_8}{\delta_4} - \delta_{10} \delta_6 \right) \overline{C_{\ell,O_2}}(t) + \left(\delta_8 \frac{\delta_5}{\delta_4} + \delta_9 - \delta_{10} \delta_7 \right) C_{\ell,O_2} + \delta_{11} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H_{O_2}} - C_{\ell,O_2}(t) \right] - \delta_{12} [C_{\ell,O_2}(t) - C_{s,O_2}(t)] - [r_L + \sum r_{Ai}] \quad (B61)$$

$$\varepsilon_{\ell} \frac{dC_{\ell,O_2}(t)}{dt} = \delta_{13} \overline{C_{\ell,O_2}}(t) + \delta_{14} C_{\ell,O_2} + \delta_{11} \left[\frac{C_{g,O_2}(t)}{H_{O_2}} - C_{\ell,O_2}(t) \right] - \delta_{12} [C_{\ell,O_2}(t) - C_{s,O_2}(t)] - [r_L + \sum r_{Ai}] \quad (B62)$$

➤ Balanço de Massa da lignina;

$$\varepsilon_{\ell} \frac{\partial C_{\ell,lign}(z,t)}{\partial z} = \varepsilon_{\ell} \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,lign}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_{\ell}}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,lign}(z,t)}{\partial z} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,lign}(z,t) - C_{s,lign}(z,t)] - k_{\ell} [C_{\ell,lign}(z,t) C_{\ell,O_2}(z,t)] \quad (B63)$$

Condições iniciais e de Contorno:

$$D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,lig}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \left[C_{\ell,lig}(z,t) \Big|_{z=0^+} - C_{\ell,0,lig} \right]; C_{\ell,lig}(z) \Big|_{z=0^-} : \quad (B64)$$

$$\frac{\partial C_{\ell,lig}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad (B65)$$

Aplicando a metodologia da CIEA

$$C_{\ell,lig}(L,t) - C_{\ell,lig}(0,t) = \frac{L}{2} \left[\frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,lig}(z,t) \Big|_{z=0^+} - \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,lig} \right] \quad (B66)$$

$$C_{\ell,lig}(L,t) - C_{\ell,lig}(0,t) = \frac{L}{2} \left[\frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,lig}(z,t) \Big|_{z=0^+} - \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,lig} \right] \quad (B67)$$

$$C_{\ell,lig}(L,t) - C_{\ell,lig}(0,t) = \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,lig}(0,t) - \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,lig} \quad (B68)$$

$$C_{\ell,lig}(L,t) = \left(\frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} + 1 \right) C_{\ell,lig}(0,t) - \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,lig} \quad (B69)$$

$$C_{\ell,lig}(L,t) = \beta_1 C_{\ell,lig}(0,t) - \beta_2 C_{\ell,0,lig} \quad (B70)$$

Aplicando o mesmo procedimento para a equação do H_{1,1}

$$\overline{C_{\ell,lig}}(t) \cong \frac{L}{2} C_{\ell,lig}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell,lig}(L,t) + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,lig}(0,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,lig} \quad (B71)$$

$$\overline{C_{\ell,lig}}(t) \cong \left(\frac{L}{2} + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} \right) C_{\ell,lig}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell,lig}(L,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,lig} \quad (B72)$$

$$\overline{C_{\ell,lig}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,lig}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell,lig}(L,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,lig} \quad (B73)$$

$$\overline{C_{\ell,\ell ig}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,\ell ig}(0,t) + \frac{L}{2} [\beta_1 C_{\ell,\ell ig}(0,t) - \beta_2 C_{\ell,0,\ell ig}] - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,\ell ig} \quad (B74)$$

$$\overline{C_{\ell,\ell ig}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,\ell ig}(0,t) + \frac{L}{2} \beta_1 C_{\ell,\ell ig}(0,t) - \frac{L}{2} \beta_2 C_{\ell,0,\ell ig} - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,\ell ig} \quad (B75)$$

$$\overline{C_{\ell,\ell ig}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,\ell ig}(0,t) + \frac{L}{2} \beta_1 C_{\ell,\ell ig}(0,t) - \frac{L}{2} \beta_2 C_{\ell,0,\ell ig} - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,\ell ig} \quad (B76)$$

$$\overline{C_{\ell,\ell ig}}(t) \cong \left(\beta_3 + \frac{L}{2} \beta_1 \right) C_{\ell,\ell ig}(0,t) - \left(\frac{L}{2} \beta_2 + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} \right) C_{\ell,0,\ell ig} \quad (B77)$$

$$\overline{C_{\ell,\ell ig}}(t) \cong \beta_4 C_{\ell,\ell ig}(0,t) - \beta_5 C_{\ell,0,\ell ig} \quad (B78)$$

$$C_{\ell,\ell ig}(0,t) = \frac{\overline{C_{\ell,\ell ig}}(z)}{\beta_4} + \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{\ell,0,\ell ig} \quad (B79)$$

Substituindo na Equação B72

$$C_{\ell,\ell ig}(L,t) = \beta_1 \frac{\overline{C_{\ell,\ell ig}}(z)}{\beta_4} + \beta_1 \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{\ell,0,\ell ig} - \beta_2 C_{\ell,0,\ell ig} \quad (B80)$$

$$C_{\ell,\ell ig}(L,t) = \frac{\beta_1}{\beta_4} \overline{C_{\ell,\ell ig}}(z) + \left(\beta_1 \frac{\beta_5}{\beta_4} - \beta_2 \right) C_{\ell,0,\ell ig} \quad (B81)$$

$$C_{\ell,\ell ig}(L,t) = \beta_6 \overline{C_{\ell,\ell ig}}(z) + \beta_7 C_{\ell,0,\ell ig} \quad (B82)$$

Aplicando o operador

$$\int_0^L \varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell,\ell ig}(z,t)}{\partial z} dz = \int_0^L \left\{ \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,\ell ig}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,\ell ig}(z,t)}{\partial z} + k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,\ell ig}(z,t) - C_{s,\ell ig}(z,t)] - k_\ell [C_{\ell,\ell ig}(z,t) C_{l,o_2}(z,t)] \right\} dz \quad (B83)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,lig}(t)}{dt} = \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \left[\frac{\partial C_{\ell,lig}}{\partial z} \Big|_{z=L} - \frac{\partial C_{\ell,lig}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,lig}(L,t) - C_{\ell,lig}(0,t)] + k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,lig}(t) - C_{s,lig}(t)] - k_\ell [C_{\ell,lig}(t) C_{l,O_2}(t)] \quad (B84)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,lig}(t)}{dt} = \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [-C_{\ell,lig}(0,t) + C_{\ell,0,lig}] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,lig}(L,t) - C_{\ell,lig}(0,t)] + k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,lig}(t) - C_{s,lig}(t)] - k_\ell [C_{\ell,lig}(t) C_{l,O_2}(t)] \quad (B85)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,lig_2}(t)}{dt} = -\varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell,lig}(0,t) + \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell,0,lig} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,lig}(L,t) - C_{\ell,lig}(0,t)] + k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,lig}(t) - C_{s,lig}(t)] - k_\ell [C_{\ell,lig}(t) C_{l,O_2}(t)] \quad (B86)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,lig}(t)}{dt} = -\varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell,lig}(0,t) + \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell,0,lig} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,lig}(L,t) - C_{\ell,lig}(0,t)] + k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,lig}(t) - C_{s,lig}(t)] - k_\ell [C_{\ell,lig}(t) C_{l,O_2}(t)] \quad (B87)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,lig}(t)}{dt} = \left(-\varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} + \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \right) C_{\ell,lig}(0,t) + \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell,0,lig} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,lig}(L,t)] + k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,lig}(t) - C_{s,lig}(t)] - k_\ell [C_{\ell,lig}(t) C_{l,O_2}(t)] \quad (B88)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,lig}(t)}{dt} = \delta_8 C_{\ell,lig,lig}(0,t) + \delta_9 C_{\ell,0,lig} - \delta_{10} C_{\ell,lig}(L,t) + \delta_{11} [C_{\ell,lig}(t) - C_{s,lig}(t)] - \delta_{12} [C_{\ell,lig}(t) C_{l,O_2}(t)] \quad (B89)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,lig}(t)}{dt} = \delta_8 \left[\frac{\overline{C_{\ell,lig}}(t)}{\delta_4} + \frac{\delta_5}{\delta_4} C_{\ell,0,lig} \right] + \delta_9 C_{\ell,0,O_2} \ell_{ig} - \delta_{10} [\delta_6 \overline{C_{\ell,lig}}(t) + \delta_7 C_{\ell,0,lig}] + \delta_{11} [C_{\ell,lig}(t) - C_{s,lig}(t)] - \delta_{12} [C_{\ell,lig}(t) C_{l,O_2}(t)] \quad (B90)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,lig}(t)}{dt} = \delta_8 \frac{\overline{C_{\ell,lig}}(t)}{\delta_4} + \delta_8 \frac{\delta_5}{\delta_4} C_{\ell,0,lig} + \delta_9 C_{\ell,0,lig} - \delta_{10} \delta_6 \overline{C_{\ell,lig}}(t) - \delta_{10} \delta_7 C_{\ell,0,lig} + \delta_{11} [C_{\ell,lig}(t) - C_{s,lig}(t)] - \delta_{12} [C_{\ell,lig}(t) C_{l,O_2}(t)] \quad (B91)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,lig}(t)}{dt} = \left(\frac{\delta_8}{\delta_4} - \delta_{10} \delta_6 \right) \overline{C_{\ell,lig}}(t) + \left(\delta_8 \frac{\delta_5}{\delta_4} + \delta_9 - \delta_{10} \delta_7 \right) C_{\ell,0,lig} + \delta_{11} [C_{\ell,lig}(t) - C_{s,lig}(t)] - \delta_{12} [C_{\ell,lig}(t) C_{l,O_2}(t)] \quad (B92)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,lig}(t)}{dt} = \delta_{13} \overline{C_{\ell,lig}}(t) + \delta_{14} C_{\ell,0,lig} + \delta_{11} [C_{\ell,lig}(t) - C_{s,lig}(t)] - \delta_{12} [C_{\ell,lig}(t) C_{l,O_2}(t)] \quad (B93)$$

➤ Balanço de Massa da Vanilina

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell,van}(z,t)}{\partial z} = \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,van}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,van}(z,t)}{\partial z} - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,van}(z,t) - C_{s,van}(z,t)] - k_{v\ell} [C_{\ell,lig}(z,t) C_{\ell,O_{2,van}}(z,t)] - k_{v\ell} [C_{\ell,van}(z,t) C_{\ell,O_2}(z,t)] \quad (B94)$$

Condições iniciais e de Contorno:

$$D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell, van}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \left[C_{\ell, van}(z,t) \Big|_{z=0^+} - C_{\ell, 0, van} \right]; \quad C_{\ell, fig}(z) \Big|_{z=0^-} = C_{\ell, fig}^0 \quad (B95)$$

$$\frac{\partial C_{\ell, van}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad (B96)$$

Aplicando a metodologia da CIEA

$$C_{\ell, van}(L,t) - C_{\ell, van}(0,t) = \frac{L}{2} \left[\frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell, van}(z,t) \Big|_{z=0^+} - \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, van} \right] \quad (B97)$$

$$C_{\ell, van}(L,t) - C_{\ell, van}(0,t) = \frac{L}{2} \left[\frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell, van}(z,t) \Big|_{z=0^+} - \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, van} \right] \quad (B98)$$

$$C_{\ell, van}(L,t) - C_{\ell, van}(0,t) = \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell, van}(0,t) - \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, van} \quad (B99)$$

$$C_{\ell, van}(L,t) = \left(\frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} + 1 \right) C_{\ell, van}(0,t) - \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, van} \quad (B100)$$

$$C_{\ell, van}(L,t) = \beta_1 C_{\ell, van}(0,t) - \beta_2 C_{\ell, 0, van} \quad (B101)$$

Aplicando o mesmo procedimento para a equação do $H_{1,1}$

$$\overline{C_{\ell, van}}(t) \cong \frac{L}{2} C_{\ell, van}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell, van}(L,t) + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell, van}(0,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, van} \quad (B102)$$

$$\overline{C_{\ell, van}}(t) \cong \left(\frac{L}{2} + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} \right) C_{\ell, van}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell, van}(L,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, van} \quad (B103)$$

$$\overline{C_{\ell, van}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell, van}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell, van}(L,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, van} \quad (B104)$$

$$\overline{C_{\ell, van}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell, van}(0, t) + \frac{L}{2} [\beta_1 C_{\ell, van}(0, t) - \beta_2 C_{\ell, 0, van}] - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax, \ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, van} \quad (B105)$$

$$\overline{C_{\ell, van}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell, van}(0, t) + \frac{L}{2} \beta_1 C_{\ell, van}(0, t) - \frac{L}{2} \beta_2 C_{\ell, 0, van} - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax, \ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, van} \quad (B106)$$

$$\overline{C_{\ell, van}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell, van}(0, t) + \frac{L}{2} \beta_1 C_{\ell, van}(0, t) - \frac{L}{2} \beta_2 C_{\ell, 0, van} - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax, \ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, van} \quad (B107)$$

$$\overline{C_{\ell, van}}(t) \cong \left(\beta_3 + \frac{L}{2} \beta_1 \right) C_{\ell, van}(0, t) - \left(\frac{L}{2} \beta_2 + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax, \ell} \pi d_c^2} \right) C_{\ell, 0, van} \quad (B108)$$

$$\overline{C_{\ell, van}}(t) \cong \beta_4 C_{\ell, van}(0, t) - \beta_5 C_{\ell, 0, van} \quad (B109)$$

$$C_{\ell, van}(0, t) = \frac{\overline{C_{\ell, van}}(z)}{\beta_4} + \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{\ell, 0, van} \quad (B110)$$

Substituindo na Equação B103

$$C_{\ell, van}(L, t) = \beta_1 \frac{\overline{C_{\ell, van}}(z)}{\beta_4} + \beta_1 \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{\ell, 0, van} - \beta_2 C_{\ell, 0, van} \quad (B111)$$

$$C_{\ell, van}(L, t) = \frac{\beta_1}{\beta_4} \overline{C_{\ell, van}}(z) + \left(\beta_1 \frac{\beta_5}{\beta_4} - \beta_2 \right) C_{\ell, 0, van} \quad (B112)$$

$$C_{\ell, van}(L, t) = \beta_6 \overline{C_{\ell, van}}(z) + \beta_7 C_{\ell, 0, van} \quad (B113)$$

Aplicando o operador

$$\int_0^L \varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell, van}(z, t)}{\partial z} dz = \int_0^L \left\{ \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax, \ell} \frac{\partial C_{\ell, van}(z, t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell, van}(z, t)}{\partial z} - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [C_{\ell, van}(z, t) - C_{s, van}(z, t)] - k_{\ell, l} [C_{\ell, lig}(z, t) C_{\ell, O_{2um}}(z, t)] - k_{\ell, c} [C_{\ell, van}(z, t) C_{\ell, O_2}(z, t)] \right\} dz \quad (B114)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{van}}(t)}{dt} = \varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \left[\frac{\partial C_{\ell, \text{van}}}{\partial z} \right]_{z=L} - \frac{\partial C_{\ell, \text{van}}}{\partial z} \bigg|_{z=0} \left[-\frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{van}}(L, t) - C_{\ell, \text{van}}(0, t)] - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [\bar{C}_{\ell, \text{van}}(t) - \bar{C}_{s, \text{van}}(t)] - k_{v\ell} [\bar{C}_{\ell, \text{lig}}(t) \bar{C}_{\ell, O_{2, \text{van}}}(t)] - k_{v_c} [C_{\ell, \text{van}}(t) \bar{C}_{\ell, O_2}(t)] \right] \quad (\text{B115})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{van}}(t)}{dt} = \varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [-C_{\ell, \text{van}}(0, t) + C_{\ell, 0, \text{van}}] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{van}}(L, t) - C_{\ell, \text{van}}(0, t)] - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [\bar{C}_{\ell, \text{van}}(t) - \bar{C}_{s, \text{van}}(t)] - k_{v\ell} [\bar{C}_{\ell, \text{lig}}(t) \bar{C}_{\ell, O_{2, \text{van}}}(t)] - k_{v_c} [C_{\ell, \text{van}}(t) \bar{C}_{\ell, O_2}(t)] \quad (\text{B116})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{van}}(t)}{dt} = -\varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell, \text{van}}(0, t) + \varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell, 0, \text{van}} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{van}}(L, t) - C_{\ell, \text{van}}(0, t)] - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [\bar{C}_{\ell, \text{van}}(t) - \bar{C}_{s, \text{van}}(t)] - k_{v\ell} [\bar{C}_{\ell, \text{lig}}(t) \bar{C}_{\ell, O_{2, \text{van}}}(t)] - k_{v_c} [C_{\ell, \text{van}}(t) \bar{C}_{\ell, O_2}(t)] \quad (\text{B117})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{van}}(t)}{dt} = -\varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell, \text{van}}(0, t) + \varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell, 0, \text{van}} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{van}}(L, t) - C_{\ell, \text{van}}(0, t)] - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [\bar{C}_{\ell, \text{van}}(t) - \bar{C}_{s, \text{van}}(t)] - k_{v\ell} [\bar{C}_{\ell, \text{lig}}(t) \bar{C}_{\ell, O_{2, \text{van}}}(t)] - k_{v_c} [C_{\ell, \text{van}}(t) \bar{C}_{\ell, O_2}(t)] \quad (\text{B118})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{van}}(t)}{dt} = \left(-\varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} + \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \right) C_{\ell, \text{van}}(0, t) + \varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell, 0, \text{van}} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{van}}(L, t) - C_{\ell, \text{van}}(0, t)] - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [\bar{C}_{\ell, \text{van}}(t) - \bar{C}_{s, \text{van}}(t)] - k_{v\ell} [\bar{C}_{\ell, \text{lig}}(t) \bar{C}_{\ell, O_{2, \text{van}}}(t)] - k_{v_c} [C_{\ell, \text{van}}(t) \bar{C}_{\ell, O_2}(t)] \quad (\text{B119})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{van}}(t)}{dt} = \delta_8 C_{\ell, \text{van}}(0, t) + \delta_9 C_{\ell, 0, \text{van}} - \delta_{10} C_{\ell, \text{van}}(L, t) - \eta_{11} [\bar{C}_{\ell, \text{van}}(t) - \bar{C}_{s, \text{van}}(t)] - \eta_{11,1} [\bar{C}_{\ell, \text{lig}}(t) \bar{C}_{\ell, O_{2, \text{van}}}(t)] - \eta_{11,2} [C_{\ell, \text{van}}(t) \bar{C}_{\ell, O_2}(t)] \quad (\text{B120})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{van}}(t)}{dt} = \delta_8 \left[\frac{\bar{C}_{\ell, \text{van}}(t)}{\delta_4} + \frac{\delta_5}{\delta_4} C_{\ell, 0, \text{van}} \right] + \delta_9 C_{\ell, 0, \text{van}} - \delta_{10} [\delta_6 \bar{C}_{\ell, \text{van}}(t) + \delta_7 C_{\ell, 0, \text{van}}] - \eta_{11} [\bar{C}_{\ell, \text{van}}(t) - \bar{C}_{s, \text{van}}(t)] - \eta_{11,1} [\bar{C}_{\ell, \text{lig}}(t) \bar{C}_{\ell, O_{2, \text{van}}}(t)] - \eta_{11,2} [C_{\ell, \text{van}}(t) \bar{C}_{\ell, O_2}(t)] \quad (\text{B121})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{van}}(t)}{dt} = \delta_8 \frac{\bar{C}_{\ell, \text{van}}(t)}{\delta_4} + \delta_8 \frac{\delta_5}{\delta_4} C_{\ell, 0, \text{van}} + \delta_9 C_{\ell, 0, \text{van}} - \delta_{10} \delta_6 \bar{C}_{\ell, \text{van}}(t) - \delta_{10} \delta_7 C_{\ell, 0, \text{van}} - \eta_{11} [\bar{C}_{\ell, \text{van}}(t) - \bar{C}_{s, \text{van}}(t)] - \eta_{11,1} [\bar{C}_{\ell, \text{lig}}(t) \bar{C}_{\ell, O_{2, \text{van}}}(t)] - \eta_{11,2} [C_{\ell, \text{van}}(t) \bar{C}_{\ell, O_2}(t)] \quad (\text{B122})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{van}}(t)}{dt} = \left(\frac{\delta_8}{\delta_4} - \delta_{10} \delta_6 \right) \bar{C}_{\ell, \text{van}}(t) + \left(\delta_8 \frac{\delta_5}{\delta_4} + \delta_9 - \delta_{10} \delta_7 \right) C_{\ell, 0, \text{van}} - \eta_{11} [\bar{C}_{\ell, \text{van}}(t) - \bar{C}_{s, \text{van}}(t)] - \eta_{11,1} [\bar{C}_{\ell, \text{lig}}(t) \bar{C}_{\ell, O_{2, \text{van}}}(t)] - \eta_{11,2} [C_{\ell, \text{van}}(t) \bar{C}_{\ell, O_2}(t)] \quad (\text{B123})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{van}}(t)}{dt} = \delta_{13} \overline{C_{\ell, \text{van}}}(t) + \delta_{14} C_{\ell, 0, \text{van}} - \eta_{11} [\overline{C_{\ell, \text{van}}}(t) - \overline{C_{s, \text{van}}}(t)] - \eta_{11,1} [\overline{C_{\ell, \text{lig}}}(t) \overline{C_{\ell, \text{O}_{2, \text{van}}}}(t)] - \eta_{11,2} [C_{\ell, \text{van}}(t) \overline{C_{\ell, \text{O}_2}}(t)] \quad (\text{B124})$$

➤ Balanço de Massa do Siringaldeído

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell, \text{Sg}}(z, t)}{\partial z} = \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{\text{ax}, \ell} \frac{\partial C_{\ell, \text{Sg}}(z, t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell, \text{Sg}}(z, t)}{\partial z} - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [C_{\ell, \text{Sg}}(z, t) - C_{s, \text{Sg}}(z, t)] - k_{\text{Sg}} [C_{\ell, \text{Sg}}(z, t) C_{s, \text{O}_{2, \text{Sg}}}(z, t)] - k_{\text{Sg}, c} [C_{\ell, \text{Sg}}(z, t) C_{\ell, \text{O}_2}(z, t)] \quad (\text{B125})$$

Condições iniciais e de Contorno:

$$D_{\text{ax}, \ell} \frac{\partial C_{\ell, \text{Sg}}(z, t)}{\partial z} \bigg|_{z=0^+} = \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{Sg}}(z, t) \big|_{z=0^+} - C_{\ell, 0, \text{Sg}}]; C_{\ell, \text{lig}}(z) \big|_{z=0^-} = C_{\ell, \text{lig}}^0 \quad (\text{B126})$$

$$\frac{\partial C_{\ell, \text{Sg}}(z, t)}{\partial z} \bigg|_{z=L} = 0; \quad (\text{B127})$$

Aplicando a metodologia da CIEA

$$C_{\ell, \text{Sg}}(L, t) - C_{\ell, \text{Sg}}(0, t) = \frac{L}{2} \left[\frac{4Q_\ell}{D_{\text{ax}, \ell} \pi d_c^2} C_{\ell, \text{Sg}}(z, t) \bigg|_{z=0^+} - \frac{4Q_\ell}{D_{\text{ax}, \ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, \text{Sg}} \right] \quad (\text{B128})$$

$$C_{\ell, \text{Sg}}(L, t) - C_{\ell, \text{Sg}}(0, t) = \frac{L}{2} \left[\frac{4Q_\ell}{D_{\text{ax}, \ell} \pi d_c^2} C_{\ell, \text{Sg}}(z, t) \bigg|_{z=0^+} - \frac{4Q_\ell}{D_{\text{ax}, \ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, \text{Sg}} \right] \quad (\text{B129})$$

$$C_{\ell, \text{Sg}}(L, t) - C_{\ell, \text{Sg}}(0, t) = \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{\text{ax}, \ell} \pi d_c^2} C_{\ell, \text{Sg}}(0, t) - \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{\text{ax}, \ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, \text{Sg}} \quad (\text{B130})$$

$$C_{\ell, \text{Sg}}(L, t) = \left(\frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{\text{ax}, \ell} \pi d_c^2} + 1 \right) C_{\ell, \text{Sg}}(0, t) - \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{\text{ax}, \ell} \pi d_c^2} C_{\ell, 0, \text{Sg}} \quad (\text{B131})$$

$$C_{\ell, \text{Sg}}(L, t) = \beta_1 C_{\ell, \text{Sg}}(0, t) - \beta_2 C_{\ell, 0, \text{Sg}} \quad (\text{B132})$$

Aplicando o mesmo procedimento para a equação do $H_{1,1}$

$$\overline{C_{\ell,Sg}}(t) \cong \frac{L}{2} C_{\ell,Sg}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell,Sg}(L,t) + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,Sg}(0,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,Sg} \quad (B133)$$

$$\overline{C_{\ell,Sg}}(t) \cong \left(\frac{L}{2} + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} \right) C_{\ell,Sg}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell,Sg}(L,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,Sg} \quad (B134)$$

$$\overline{C_{\ell,Sg}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,Sg}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell,Sg}(L,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,Sg} \quad (B135)$$

$$\overline{C_{\ell,Sg}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,Sg}(0,t) + \frac{L}{2} [\beta_1 C_{\ell,Sg}(0,t) - \beta_2 C_{\ell,0,Sg}] - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,Sg} \quad (B136)$$

$$\overline{C_{\ell,Sg}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,Sg}(0,t) + \frac{L}{2} \beta_1 C_{\ell,Sg}(0,t) - \frac{L}{2} \beta_2 C_{\ell,0,Sg} - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,Sg} \quad (B137)$$

$$\overline{C_{\ell,Sg}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,Sg}(0,t) + \frac{L}{2} \beta_1 C_{\ell,Sg}(0,t) - \frac{L}{2} \beta_2 C_{\ell,0,Sg} - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,Sg} \quad (B138)$$

$$\overline{C_{\ell,Sg}}(t) \cong \left(\beta_3 + \frac{L}{2} \beta_1 \right) C_{\ell,Sg}(0,t) - \left(\frac{L}{2} \beta_2 + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} \right) C_{\ell,0,Sg} \quad (B139)$$

$$\overline{C_{\ell,Sg}}(t) \cong \beta_4 C_{\ell,Sg}(0,t) - \beta_5 C_{\ell,0,Sg} \quad (B139)$$

$$C_{\ell,Sg}(0,t) = \frac{\overline{C_{\ell,Sg}}(z)}{\beta_4} + \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{\ell,0,Sg} \quad (B140)$$

Substituindo na Equação B 134

$$C_{\ell,Sg}(L,t) = \beta_1 \frac{\overline{C_{\ell,Sg}}(z)}{\beta_4} + \beta_1 \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{\ell,0,Sg} - \beta_2 C_{\ell,0,Sg} \quad (B141)$$

$$C_{\ell,Sg}(L,t) = \frac{\beta_1}{\beta_4} \overline{C_{\ell,Sg}}(z) + \left(\beta_1 \frac{\beta_5}{\beta_4} - \beta_2 \right) C_{\ell,0,Sg} \quad (B142)$$

$$C_{\ell, \text{Sg}}(L, t) = \beta_6 \overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(z) + \beta_7 C_{\ell, 0, \text{Sg}} \quad (\text{B143})$$

Aplicando o operador

$$\int_0^L \varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell, \text{Sg}}(z, t)}{\partial z} dz = \int_0^L \left\{ \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax, \ell} \frac{\partial C_{\ell, \text{Sg}}(z, t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell, \text{Sg}}(z, t)}{\partial z} - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [C_{\ell, \text{Sg}}(z, t) - C_{s, \text{Sg}}(z, t)] - k_{\text{Sg}} [C_{\ell, \text{Sg}}(z, t) C_{\ell, O_{2\text{Sg}}}(z, t)] - k_{\text{Sg}_c} [C_{\ell, \text{Sg}}(z, t) C_{\ell, O_2}(z, t)] \right\} dz \quad (\text{B144})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{Sg}}(t)}{dt} = \varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \left[\frac{\partial C_{\ell, \text{Sg}}}{\partial z} \Big|_{z=L} - \frac{\partial C_{\ell, \text{Sg}}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{Sg}}(L, t) - C_{\ell, \text{Sg}}(0, t)] - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [\overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(t) - \overline{C_{s, \text{Sg}}}(t)] - k_{\text{Sg}} [\overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(t) \overline{C_{\ell, O_{2\text{Sg}}}}(t)] - k_{\text{Sg}_c} [C_{\ell, \text{Sg}}(t) \overline{C_{\ell, O_2}}(t)] \quad (\text{B145})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{Sg}}(t)}{dt} = \varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [-C_{\ell, \text{Sg}}(0, t) + C_{\ell, 0, \text{Sg}}] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{Sg}}(L, t) - C_{\ell, \text{Sg}}(0, t)] - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [\overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(t) - \overline{C_{s, \text{Sg}}}(t)] - k_{\text{Sg}} [\overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(t) \overline{C_{\ell, O_{2\text{Sg}}}}(t)] - k_{\text{Sg}_c} [C_{\ell, \text{Sg}}(t) \overline{C_{\ell, O_2}}(t)] \quad (\text{B146})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{Sg}}(t)}{dt} = -\varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell, \text{Sg}}(0, t) + \varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell, 0, \text{Sg}} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{Sg}}(L, t) - C_{\ell, \text{Sg}}(0, t)] - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [\overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(t) - \overline{C_{s, \text{Sg}}}(t)] - k_{\text{Sg}} [\overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(t) \overline{C_{\ell, O_{2\text{Sg}}}}(t)] - k_{\text{Sg}_c} [C_{\ell, \text{Sg}}(t) \overline{C_{\ell, O_2}}(t)] \quad (\text{B147})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{Sg}}(t)}{dt} = -\varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell, \text{Sg}}(0, t) + \varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell, 0, \text{Sg}} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{Sg}}(L, t) - C_{\ell, \text{Sg}}(0, t)] - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [\overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(t) - \overline{C_{s, \text{Sg}}}(t)] - k_{\text{Sg}} [\overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(t) \overline{C_{\ell, O_{2\text{Sg}}}}(t)] - k_{\text{Sg}_c} [C_{\ell, \text{Sg}}(t) \overline{C_{\ell, O_2}}(t)] \quad (\text{B148})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{Sg}}(t)}{dt} = \left(-\varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} + \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \right) C_{\ell, \text{Sg}}(0, t) + \varepsilon_\ell D_{ax, \ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell, 0, \text{Sg}} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell, \text{Sg}}(L, t)] - k_{\ell, s} a_{\ell, s} [\overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(t) - \overline{C_{s, \text{Sg}}}(t)] - k_{\text{Sg}} [\overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(t) \overline{C_{\ell, O_{2\text{Sg}}}}(t)] - k_{\text{Sg}_c} [C_{\ell, \text{Sg}}(t) \overline{C_{\ell, O_2}}(t)] \quad (\text{B149})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell, \text{Sg}}(t)}{dt} = \delta_8 C_{\ell, \text{Sg}}(0, t) + \delta_9 C_{\ell, 0, \text{Sg}} - \delta_{10} C_{\ell, \text{Sg}}(L, t) - \eta_{11} [\overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(t) - \overline{C_{s, \text{Sg}}}(t)] - \eta_{11,1} [\overline{C_{\ell, \text{Sg}}}(t) \overline{C_{\ell, O_{2\text{Sg}}}}(t)] - \eta_{11,2} [C_{\ell, \text{Sg}}(t) \overline{C_{\ell, O_2}}(t)] \quad (\text{B150})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,Sg}(t)}{dt} = \delta_8 \left[\frac{\overline{C_{\ell,Sg}}(t)}{\delta_4} + \frac{\delta_5}{\delta_4} C_{\ell,0,Sg} \right] + \delta_9 C_{\ell,0,Sg} - \delta_{10} \left[\delta_6 \overline{C_{\ell,Sg}}(t) + \delta_7 C_{\ell,0,Sg} \right] - \eta_{11} \left[\overline{C_{\ell,Sg}}(t) - \overline{C_{s,Sg}}(t) \right] - \eta_{11,1} \left[\overline{C_{\ell,Sg}}(t) \overline{C_{\ell,O_{2Sg}}}(t) \right] - \eta_{11,2} \left[C_{\ell,Sg}(t) \overline{C_{\ell,O_2}}(t) \right] \quad (B151)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,Sg}(t)}{dt} = \delta_8 \frac{\overline{C_{\ell,Sg}}(t)}{\delta_4} + \delta_8 \frac{\delta_5}{\delta_4} C_{\ell,0,Sg} + \delta_9 C_{\ell,0,Sg} - \delta_{10} \delta_6 \overline{C_{\ell,Sg}}(t) - \delta_{10} \delta_7 C_{\ell,0,Sg} - \eta_{11} \left[\overline{C_{\ell,Sg}}(t) - \overline{C_{s,Sg}}(t) \right] - \eta_{11,1} \left[\overline{C_{\ell,Sg}}(t) \overline{C_{\ell,O_{2Sg}}}(t) \right] - \eta_{11,2} \left[C_{\ell,Sg}(t) \overline{C_{\ell,O_2}}(t) \right] \quad (B152)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,Sg}(t)}{dt} = \left(\frac{\delta_8}{\delta_4} - \delta_{10} \delta_6 \right) \overline{C_{\ell,Sg}}(t) + \left(\delta_8 \frac{\delta_5}{\delta_4} + \delta_9 - \delta_{10} \delta_7 \right) C_{\ell,0,Sg} - \eta_{11} \left[\overline{C_{\ell,Sg}}(t) - \overline{C_{s,Sg}}(t) \right] - \eta_{11,1} \left[\overline{C_{\ell,Sg}}(t) \overline{C_{\ell,O_{2Sg}}}(t) \right] - \eta_{11,2} \left[C_{\ell,Sg}(t) \overline{C_{\ell,O_2}}(t) \right] \quad (B153)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,Sg}(t)}{dt} = \delta_{13} \overline{C_{\ell,Sg}}(t) + \delta_{14} C_{\ell,0,Sg} - \eta_{11} \left[\overline{C_{\ell,Sg}}(t) - \overline{C_{s,Sg}}(t) \right] - \eta_{11,1} \left[\overline{C_{\ell,Sg}}(t) \overline{C_{\ell,O_{2Sg}}}(t) \right] - \eta_{11,2} \left[C_{\ell,Sg}(t) \overline{C_{\ell,O_2}}(t) \right] \quad (B154)$$

➤ Balanço de Massa do p-hidroxibenzaldeído

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial z} = \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial z} - k_{\ell,s} a_{\ell,s} \left[C_{\ell,p}(z,t) - C_{s,p}(z,t) \right] - k_p \left[C_{\ell,p}(z,t) C_{O_{2p}}(z,t) \right] - k_{pc} \left[C_{\ell,p}(z,t) C_{\ell,O_2}(z,t) \right] \quad (B155)$$

Condições iniciais e de Contorno:

$$D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \left[C_{\ell,p}(z,t) \Big|_{z=0^+} - C_{\ell,0,p} \right]; \quad (B156)$$

$$\frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad (B157)$$

Aplicando a metodologia da CIEA

$$C_{\ell,p}(L,t) - C_{\ell,p}(0,t) = \frac{L}{2} \left[\frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,p}(z,t) \Big|_{z=0^+} - \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,p} \right] \quad (B157)$$

$$C_{\ell,p}(L,t) - C_{\ell,p}(0,t) = \frac{L}{2} \left[\frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,p}(z,t) \right]_{z=0^+} - \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,p} \quad (B158)$$

$$C_{\ell,p}(L,t) - C_{\ell,p}(0,t) = \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,p}(0,t) - \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,p} \quad (B159)$$

$$C_{\ell,p}(L,t) = \left(\frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} + 1 \right) C_{\ell,p}(0,t) - \frac{L}{2} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,p} \quad (B160)$$

$$C_{\ell,p}(L,t) = \beta_1 C_{\ell,p}(0,t) - \beta_2 C_{\ell,0,p} \quad (B161)$$

Aplicando o mesmo procedimento para a equação do $H_{1,1}$

$$\overline{C_{\ell,p}}(t) \cong \frac{L}{2} C_{\ell,p}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell,p}(L,t) + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,p}(0,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,p} \quad (B162)$$

$$\overline{C_{\ell,p}}(t) \cong \left(\frac{L}{2} + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} \right) C_{\ell,p}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell,p}(L,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,p} \quad (B163)$$

$$\overline{C_{\ell,p}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,p}(0,t) + \frac{L}{2} C_{\ell,p}(L,t) - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,p} \quad (B164)$$

$$\overline{C_{\ell,p}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,p}(0,t) + \frac{L}{2} [\beta_1 C_{\ell,p}(0,t) - \beta_2 C_{\ell,0,p}] - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,p} \quad (B165)$$

$$\overline{C_{\ell,p}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,p}(0,t) + \frac{L}{2} \beta_1 C_{\ell,p}(0,t) - \frac{L}{2} \beta_2 C_{\ell,0,p} - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,p} \quad (B166)$$

$$\overline{C_{\ell,p}}(t) \cong \beta_3 C_{\ell,p}(0,t) + \frac{L}{2} \beta_1 C_{\ell,p}(0,t) - \frac{L}{2} \beta_2 C_{\ell,0,p} - \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} C_{\ell,0,p} \quad (B167)$$

$$\overline{C_{\ell,p}}(t) \cong \left(\beta_3 + \frac{L}{2} \beta_1 \right) C_{\ell,p}(0,t) - \left(\frac{L}{2} \beta_2 + \frac{L}{12} \frac{4Q_\ell}{D_{ax,\ell} \pi d_c^2} \right) C_{\ell,0,p} \quad (B168)$$

$$\overline{C_{\ell,p}}(t) \cong \beta_4 C_{\ell,p}(0,t) - \beta_5 C_{\ell,0,p} \quad (B169)$$

$$C_{\ell,p}(0,t) = \frac{\overline{C_{\ell,p}}(z)}{\beta_4} + \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{\ell,0,p} \quad (B170)$$

Substituindo na Equação B171

$$C_{\ell,p}(L,t) = \beta_1 \frac{\overline{C_{\ell,p}}(z)}{\beta_4} + \beta_1 \frac{\beta_5}{\beta_4} C_{\ell,0,p} - \beta_2 C_{\ell,0,p} \quad (B171)$$

$$C_{\ell,p}(L,t) = \frac{\beta_1}{\beta_4} \overline{C_{\ell,p}}(z) + \left(\beta_1 \frac{\beta_5}{\beta_4} - \beta_2 \right) C_{\ell,0,p} \quad (B172)$$

$$C_{\ell,p}(L,t) = \beta_6 \overline{C_{\ell,p}}(z) + \beta_7 C_{\ell,0,p} \quad (B173)$$

Aplicando o operador

$$\int_0^L \varepsilon_\ell \frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial z} dz = \int_0^L \left\{ \varepsilon_\ell \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{ax,\ell} \frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{\ell,p}(z,t)}{\partial z} - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [C_{\ell,p}(z,t) - C_{s,p}(z,t)] - k_p [C_{\ell,p}(z,t) C_{\ell,O_{2p}}(z,t)] - k_{p_c} [C_{\ell,p}(z,t) C_{\ell,O_2}(z,t)] \right\} dz \quad (B173)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,p}(t)}{dt} = \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \left[\frac{\partial C_{\ell,p}}{\partial z} \Big|_{z=L} - \frac{\partial C_{\ell,p}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,p}(L,t) - C_{\ell,p}(0,t)] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [\overline{C_{\ell,p}}(t) - \overline{C_{s,p}}(t)] - k_p [\overline{C_{\ell,p}}(t) \overline{C_{\ell,O_{2p}}}(t)] - \\ k_{p_c} [C_{\ell,p}(t) \overline{C_{\ell,O_2}}(t)] \end{aligned} \quad (B174)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,p}(t)}{dt} = \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [-C_{\ell,p}(0,t) + C_{\ell,0,p}] - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,p}(L,t) - C_{\ell,p}(0,t)] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [\overline{C_{\ell,p}}(t) - \overline{C_{s,p}}(t)] - k_p [\overline{C_{\ell,p}}(t) \overline{C_{\ell,O_{2p}}}(t)] - \\ k_{p_c} [C_{\ell,p}(t) \overline{C_{\ell,O_2}}(t)] \end{aligned} \quad (B175)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,p}(t)}{dt} = & -\varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell,p}(0,t) + \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell,0,p} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,p}(L,t) - C_{\ell,p}(0,t)] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [\bar{C}_{\ell,p}(t) - \bar{C}_{s,p}(t)] - k_p [\bar{C}_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_{2p}}(t)] - \\ & k_{p_c} [C_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_2}(t)] \end{aligned} \quad (B176)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,p}(t)}{dt} = & -\varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell,p}(0,t) + \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell,0,p} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,p}(L,t) - C_{\ell,p}(0,t)] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [\bar{C}_{\ell,p}(t) - \bar{C}_{s,p}(t)] - k_p [\bar{C}_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_{2p}}(t)] - \\ & k_{p_c} [C_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_2}(t)] \end{aligned} \quad (B177)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,p}(t)}{dt} = & \left(-\varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} + \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} \right) C_{\ell,p}(0,t) + \varepsilon_\ell D_{ax,\ell} \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} C_{\ell,0,p} - \frac{4Q_\ell}{\pi d_c^2} [C_{\ell,p}(L,t)] - k_{\ell,s} a_{\ell,s} [\bar{C}_{\ell,p}(t) - \bar{C}_{s,p}(t)] - k_{sg} [\bar{C}_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_{2p}}(t)] - \\ & k_{p_c} [C_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_2}(t)] \end{aligned} \quad (B178)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,p}(t)}{dt} = & \delta_8 C_{\ell,p}(0,t) + \delta_9 C_{\ell,0,p} - \delta_{10} C_{\ell,p}(L,t) - \eta_{11} [\bar{C}_{\ell,p}(t) - \bar{C}_{s,p}(t)] - \eta_{11,1} [\bar{C}_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_{2p}}(t)] - \\ & \eta_{11,2} [C_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_2}(t)] \end{aligned} \quad (B179)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,p}(t)}{dt} = & \delta_8 \left[\frac{\bar{C}_{\ell,p}(t)}{\delta_4} + \frac{\delta_5}{\delta_4} C_{\ell,0,p} \right] + \delta_9 C_{\ell,0,p} - \delta_{10} [\delta_6 \bar{C}_{\ell,p}(t) + \delta_7 C_{\ell,0,p}] - \eta_{11} [\bar{C}_{\ell,p}(t) - \bar{C}_{s,p}(t)] - \eta_{11,1} [\bar{C}_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_{2p}}(t)] - \\ & \eta_{11,2} [C_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_2}(t)] \end{aligned} \quad (B180)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,p}(t)}{dt} = & \delta_8 \frac{\bar{C}_{\ell,p}(t)}{\delta_4} + \delta_8 \frac{\delta_5}{\delta_4} C_{\ell,0,p} + \delta_9 C_{\ell,0,p} - \delta_{10} \delta_6 \bar{C}_{\ell,p}(t) - \delta_{10} \delta_7 C_{\ell,0,p} - \eta_{11} [\bar{C}_{\ell,p}(t) - \bar{C}_{s,p}(t)] - \eta_{11,1} [\bar{C}_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_{2p}}(t)] - \\ & \eta_{11,2} [C_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_2}(t)] \end{aligned} \quad (B181)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,p}(t)}{dt} = & \left(\frac{\delta_8}{\delta_4} - \delta_{10} \delta_6 \right) \bar{C}_{\ell,p}(t) + \left(\delta_8 \frac{\delta_5}{\delta_4} + \delta_9 - \delta_{10} \delta_7 \right) C_{\ell,0,p} - \eta_{11} [\bar{C}_{\ell,p}(t) - \bar{C}_{s,p}(t)] - \eta_{11,1} [\bar{C}_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_{2p}}(t)] - \\ & \eta_{11,2} [C_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_2}(t)] \end{aligned} \quad (B182)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{dC_{\ell,p}(t)}{dt} = \delta_{13} \bar{C}_{\ell,p}(t) + \delta_{14} C_{\ell,0,p} - \eta_{11} [\bar{C}_{\ell,p}(t) - \bar{C}_{s,p}(t)] - \eta_{11,1} [\bar{C}_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_{2p}}(t)] - \eta_{11,2} [C_{\ell,p}(t) \bar{C}_{\ell,O_2}(t)] \quad (B183)$$