

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

**TINGIMENTO DE FIOS TÊXTEIS EM BOBINAS - UMA
ABORDAGEM NUMÉRICA E EXPERIMENTAL**

**Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal
de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.**

Jaime Humberto Palacio Revello

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Co-orientadora : Prof^ª Dr^ª. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza

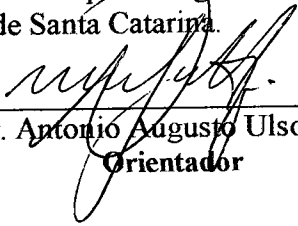
Florianópolis SC, fevereiro de 2002.

Tingimento de Fios Têxteis em Bobinas - Uma Abordagem Numérica e Experimental

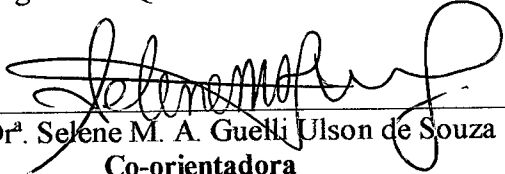
Por

Jaime Humberto Palacio Revello

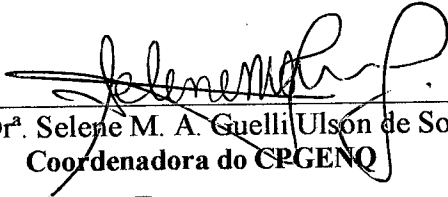
Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Antonio Augusto Ulson de Souza
Orientador

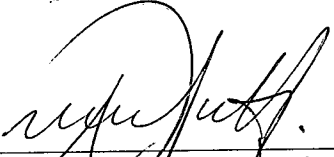


Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Co-orientadora

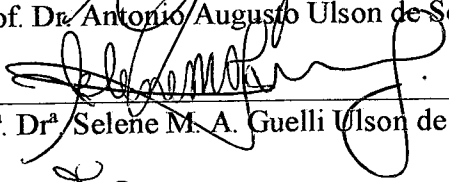


Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Coordenadora do CPGENQ

Banca Examinadora:



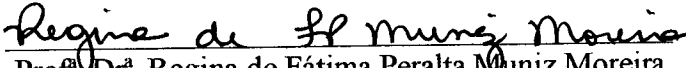
Prof. Dr. Antonio Augusto Ulson de Souza



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



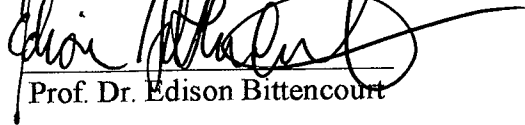
Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza



Prof.ª Dr.ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira



Prof. Dr.ª Aristete Dantas de Aquino



Prof. Dr. Edison Bittencourt

Florianópolis, 22 de Fevereiro de 2002

*A confiança em tuas
próprias capacidades é o primeiro
segredo do êxito.*

Anônimo

A minha esposa Cláudia com muito amor

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, pela saúde física e mental e por sempre iluminar o meu caminho.

Aos meus pais, Humberto e Maria Victoria, aos meus irmãos, Harold, Maria Eugenia e Viviana, a minha avó Rosalba, e em geral a toda minha família, pelo amor, incentivo e apoio que contribuíram para o sucesso de mais uma etapa da minha vida.

Aos meu sogros, Aldemiro e Elvira, e em geral a toda a família Zardo, pela força e carinho.

Ao meu cunhado, Pedro José, minha cunhada Miriam, e aos meus sobrinhos Morgana, Radhamés e Matheus pela amizade e pela atenção recebida durante todo este tempo.

Ao meu orientador, Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, e a minha co-orientadora Prof^a. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, por sua constante dedicação e pelos conhecimentos transmitidos no decorrer deste trabalho.

Ao meu amigo Juarez Souza de Oliveira, pelos conhecimentos transmitidos através das agradáveis conversas referentes à Engenharia Química.

Aos meus amigos Dilênio Pacheco de Souza e Heloísa de Lima Brandão, pelos conhecimentos transmitidos na área numérica.

Aos bolsistas de Iniciação Científica, Antônio Pedro Gomes Cardoso e Clarice U. Chagas pela valiosa ajuda na parte experimental e pela amizade.

Ao Prof. Adelamar Ferreira Novaes, pela amizade e colaboração ao longo de todo o Curso de Pós-Graduação.

Aos meus amigos Edevilson Silva e Sandro dos Santos Souza, pela colaboração ao longo de todo o Curso de Pós-Graduação.

Aos meus colegas do LABMASSA, Ricardo Wissmann Alves, Janaina Lisi Leite, Ronald Olavo Schwanke, Anderson D. Pavei, Gabriela Iris da Silva, Michael Bechtold e Débora Campos de Faria, pela amizade.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À empresa FIOBRAS LTDA, na pessoa de Cátia Rosana Lange, pelo apoio na obtenção dos dados experimentais.

À empresa MALHARIA MANZ, na pessoa de Genival Nesi.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
SIMBOLOGIA	xiii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 - Componentes de um sistema de tingimento.....	8
2.1.1 - Interações corante – água.....	9
2.1.2 - Interações fibra – água.....	9
2.1.3- Interações fibra – corante.....	10
2.2 - Tingimento de fio em bobinas.....	13
2.2.1 - Velocidade de fluxo de licor através das bobinas.....	14
2.2.2 - Relação de banho.....	15
2.2.3 - Renovação do banho de tingimento.....	16
2.2.4 - Suportes para o tingimento de fio em bobinas.....	16
2.2.5 - Densidade do empacotamento do fio.....	18
2.3 - Equipamentos empregados no tingimento de fio em bobinas.....	19
2.4 - Aplicação dos corantes às diferentes fibras.....	24
2.4.1 - Corantes para fibras protéicas (lã, seda, etc).....	27
2.4.2 - Corantes para fibras celulósicas.....	27
2.4.3 - Corantes para Fibras Hidrofóbicas.....	32
2.4.4 - Corantes para Poliamidas.....	34
2.4.5 - Corantes para Fibras Acrílicas.....	36
2.4.6 - Pigmentos.....	37
2.5 - Cinética do tingimento.....	38
2.5.1 – Isotermas de Adsorção.....	39
2.5.1.1 - Isoterma de Nernst.....	39
2.5.1.2 - Isoterma de Freundlich.....	40

2.5.1.3 - Isoterma de Langmuir.....	40
2.5.1.4 - Isoterma de BET.....	42
2.6 – Descrição de alguns modelos e estudos referentes ao tingimento de fibras.....	42
CAPÍTULO 3 – FORMULAÇÃO PROPOSTA.....	50
3.1 - Formulação na microescala.....	51
3.2 - Formulação na escala intermediária.....	77
3.3 - Formulação na macroescala.....	131
CAPÍTULO 4 – FORMULAÇÃO NUMÉRICA.....	133
4.1 - Transformação da equação de conservação da espécie química para o sistema de coordenadas cilíndricas e generalizadas.....	133
4.2 - Integração das equações de conservação nos volumes discretos.....	138
4.3 - Função de interpolação.....	142
4.4 - Aplicação das condições de contorno.....	146
CAPÍTULO 5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	148
5.1 - Avaliação dos parâmetros relevantes do processo.....	149
5.1.1 - Avaliação das porosidades na microescala.....	149
5.1.2 - Avaliação das porosidades na escala intermediária.....	152
5.1.3 - Estimativa da constante de equilíbrio.....	153
5.1.4 - Determinação da difusividade mássica na fase líquida, da escala intermediária.....	154
5.1.5 - Medidas da velocidade do banho de tingimento através da bobina de fio.....	156
5.1.6 - Tensor dispersão total.....	156
5.1.7 - Área específica por unidade de volume na microescala.....	157
5.2 - Tingimento de fios de acrílico com corantes básicos.....	158
5.3 - Tingimento de fios de poliéster com corantes dispersos.....	161
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	163
6.1 - Tingimento de fios de acrílico com corantes básicos: C.I.Basic Blue 41 e C.I.Basic Yellow 28.....	163
6.2 – Tingimento de fios de poliéster com o corante disperso C.I Disperse Blue 79.1....	181
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	191
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	194

LISTA DE TABELAS

Tabela	2.1	- Valores típicos da quantidade de água retida para os diversos tipos de fibras celulósicas (Cegarra <i>et al.</i> (1992)).....	11
Tabela	2.2	- Valores característicos da velocidade de fluxo, renovação de banho e pressão na descarga da bomba utilizada na circulação do banho no processo de tingimento de algumas fibras comerciais, conforme Fretland (1997).....	15
Tabela	2.3	- Aplicação dos corantes às diferentes fibras, conforme Araújo e Melo e Castro (1984).....	25
Tabela	2.4	- Comprimento da fibra do algodão segundo o país de origem, de acordo com Erhardt <i>et al.</i> (1973b).....	29
Tabela	2.5	- Solubilidade em água de alguns corantes dispersos, conforme Perkins (1996a, 1996b).....	33
Tabela	2.6	- Valores de massa específica para alguns tipos de poliamidas, de acordo com Erhardt <i>et al.</i> (1973c).....	35
Tabela	5.1	- Massa específica e volume específico de algumas fibras comerciais.....	151
Tabela	5.2	- Volumes atômicos e volumes molares no ponto normal de ebulição, de acordo com Zarzyckie e Chachuk (1993).....	155
Tabela	5.3	- Informação técnica dos corantes básicos empregados no processo de tingimento efetuado.....	158
Tabela	5.4	- Formulação utilizada no processo de tingimento de fios acrílicos.....	159
Tabela	6.1	- Valores dos parâmetros relevantes empregados no processo de tingimento de fios acrílicos com os corantes básicos empregados.....	170
Tabela	6.2	- Especificação dos parâmetros relacionados à condição restritiva (3.1-42), para o caso do tingimento de fios acrílicos com os corantes C.I Basic Blue 41 e C.I Basic Yellow 28.....	171
Tabela	6.3	- Especificação dos parâmetros relacionados à condição restritiva (3.1-68), para o caso do tingimento de fibras acrílicas com os corantes C.I Basic Blue 41 e C.I Basic Yellow 28.....	172

Tabela 6.4	- Concentração de corante obtida numericamente e experimentalmente no banho de tingimento, após 70 minutos, e desvio relativo para as diversas concentrações estudadas, para o corante C.I Basic Blue 41.....	176
Tabela 6.5	- Concentração de corante obtida numericamente e experimentalmente no banho de tingimento, após 70 minutos, e desvio relativo para as diversas concentrações estudadas, para o corante C.I Basic Yellow 28....	177
Tabela 6.6	- Valores dos parâmetros relevantes empregados no processo de tingimento de fios de poliéster com o corante disperso C.I Disperse Blue 79.1.....	184
Tabela 6.7	- Especificação dos parâmetros relacionados à condição restritiva (3.1-42), para o caso do tingimento de fios de poliéster com o corante disperso C.I Disperse Blue 79.1.....	185
Tabela 6.8	- Percentagem de adsorção obtida numericamente neste trabalho, e obtida experimentalmente por Cunningham (1995), após 49 minutos, temperatura de 120°C, e desvio relativo para as diversas concentrações do corante C.I Disperse Blue 79.1.....	189

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	- Esquema representativo dos componentes de um sistema de tingimento de fibras têxteis (Perkins (1995)).....	8
Figura 2.2	- Esquema representativo do processo de tingimento de fio em bobinas, conforme Cegarra <i>et al.</i> (1992).....	13
Figura 2.3	- Suportes de geometria cilíndrica para o tingimento de fio em bobina. (a) Suportes rígidos em polipropileno, (b) Suporte elástico metálico.....	17
Figura 2.4	- Esquema representativo das configurações de equipamentos para o tingimento de fio em bobinas. (a) Sistema <i>Air Pad</i> , (b) Sistema com câmara de expansão adicional (Fretland (1997)).....	22
Figura 2.5	- Esquema representativo da máquina <i>Superflux NE</i> da empresa <i>ATCY Argelich</i> (Böhringer (1997)).....	23
Figura 2.6	- Representação da fórmula estrutural da celulose.....	28
Figura 2.7	- Esquema representativo de uma fibra de algodão, Trotman (1984).....	29
Figura 3.1	- Descrição detalhada das escalas utilizadas na formulação do processo de tingimento de fios em bobinas.....	51
Figura 3.2	- Volume de controle referente à microescala.....	52
Figura 3.3	- Localização de um ponto de integração na interface $\gamma\kappa$ na microescala, e do volume \mathcal{V}_σ relativo ao cálculo da concentração média intrínseca do corante $\langle C_c \rangle^V$ no mesmo ponto de referência $(x + y_\gamma)$	59
Figura 3.4	- Volume de controle referente a escala intermediária.....	78
Figura 3.5	- Esquema representativo da macroescala.....	131
Figura 4.1	- Volume de controle genérico para integração.....	138
Figura 4.2	- Volumes fictícios para as condições de contorno.....	146
Figura 5.1	- Fio trançado de algodão cru.....	150
Figura 5.2	- Parâmetros geométricos da bobina de fios.....	152
Figura 5.3	- Diagrama esquemático do equipamento empregado.....	160

Figura 5.4	- Curva de temperatura versus tempo, utilizada nos processos de tingimento do acrílico com os corantes básicos: C.I Basic Blue 41 e C.I Basic Yellow 28.....	161
Figura 5.5	- Fórmula estrutural do corante C.I Disperse Blue 79.1, conforme Leadbetter e Leaver (1990).....	162
Figura 5.6	- Curva de temperatura versus tempo utilizada no processo de tingimento de poliéster com o corante disperso C.I. Disperse Blue 79.1.....	162
Figura 6.1	- Perfis de concentração do corante C.I Basic Blue 41, no banho de tingimento a partir de 10 minutos de processo, para as diversas concentrações de corante estudadas.....	164
Figura 6.2	- Perfis de concentração do corante C.I Basic Yellow 28, no banho de tingimento a partir de 10 minutos de processo, para as diversas concentrações de corante estudadas.....	165
Figura 6.3	- Isoterma de adsorção do processo de tingimento de fibras acrílicas com o corante básico C.I Basic Blue 41, para $T = 102^{\circ}\text{C}$	166
Figura 6.4	- Isoterma de adsorção do processo de tingimento de fibras acrílicas com o corante básico C.I Basic Yellow 28, para $T = 102^{\circ}\text{C}$	166
Figura 6.5	- Micrografia eletrônica de varredura da secção transversal de um fio de acrílico de título <i>Ne 10/1</i> , com aumento: (a) 30:1; (b) 200:1; (c) 500:1; (d) 1000:1.....	168
Figura 6.6	- Especificação das condições de contorno para o problema estudado.....	168
Figura 6.7	- (a) Perfil de velocidade para o banho de tingimento na direção radial, (b) Campo de velocidades para o banho de tingimento através do raio e da altura da bobina.....	169
Figura 6.8	- Perfis de concentrações do corante C.I Basic Blue 41 a partir de 70 minutos de processo, temperatura de 95°C , e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,3%; (c) 0,4 %; (d) 0,7%; tomadas com respeito ao peso de fibra seca.....	174
Figura 6.9	- Perfis de concentrações do corante C.I Basic Yellow 28 a partir de 70 minutos de processo, temperatura de 95°C , e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,4%; (c) 0,7%; tomadas com respeito ao peso de fibra seca.....	175

Figura 6.10	- Efeito da velocidade de fluxo, V_f , sobre a concentração do corante C.I Basic Blue 41 no banho de tingimento, a partir de 70 minutos de processo, e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,7%.....	179
Figura 6.11	- Efeito da velocidade de fluxo, V_f , sobre a concentração do corante C.I Basic Yellow 28 no banho de tingimento, a partir de 70 minuto de processo, e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,7%.....	179
Figura 6.12	- Efeito da densidade do empacotamento de fios sobre a concentração do corante C.I Basic Blue 41, no banho de tingimento, a partir de 70 minutos de processo, e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,7%.....	180
Figura 6.13	- Efeito da densidade do empacotamento de fios sobre a concentração do corante C.I Basic Yellow 28, no banho de tingimento, a partir de 70 minutos de processo, e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,7%.....	181
Figura 6.14	- Perfis de adsorção do corante C.I Disperse Blue 79.1 sobre fibras de poliéster a diversas concentrações de corante, conforme Cunningham (1995).....	182
Figura 6.15	- Isoterma de adsorção do processo de tingimento de fibras de poliéster com o corante disperso C.I Disperse Blue 79.1, para $T = 130^{\circ}\text{C}$	183
Figura 6.16	- Efeito da concentração de corante disperso C.I Disperse Blue 79.1 sobre o perfil de adsorção, a partir do tempo de 49 minutos e temperatura de 120°C , para as diversas concentrações estudadas (0,2; 0,4; 0,8 e 2,2%)...	186
Figura 6.17	- Comparação dos perfis de adsorção do corante C.I Disperse Blue 79.1, obtidos Neste Trabalho (malha 20x20), e os obtidos por Cunningham (1995) a partir de 49 minutos de processo, temperatura de 120°C , e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,4%; (c) 0,8 %; (d) 2,2%; tomadas com respeito ao peso de fibra seca.....	188
Figura 6.18	- Efeito da velocidade de fluxo, V_f , sobre a concentração do corante C.I Disperse Blue 79.1 no banho de tingimento, a partir de 49 minutos de processo, temperatura de 120°C , e nas concentrações: (a) 0,2%, (b) 2,2%.....	190

SIMBOLOGIA

- $a_c|_b$ - Atividade do corante no banho de tingimento
- $a_c|_f$ - Atividade do corante na fibra
- $a_v|_{\beta\sigma}$ - Área por unidade de volume, ($= \mathcal{A}_{\beta\sigma}/\mathcal{V}_\omega$), [1/L]
- $a_v|_{\gamma\kappa}$ - Área por unidade de volume, ($= \mathcal{A}_{\gamma\kappa}/\mathcal{V}_\sigma$), [1/L]
- $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ - Área superficial $\beta\sigma$, ($= \mathcal{A}_{\sigma\beta}$), [L²]
- $\mathcal{A}_{\beta e}$ - Área superficial nas entradas e saídas da fase β , [L²]
- $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ - Área superficial $\gamma\kappa$, [L²]
- $\mathcal{A}_{\gamma e}$ - Área superficial nas entradas e saídas da fase γ , [L²]
- $\mathcal{A}_{\sigma e}$ - Área superficial nas entradas e saídas da fase σ , [L²]
- A_i - Coeficientes da equação discretizada onde $i = P, e, w, s, n$, etc.
- $A_{\beta\sigma}$ - Área superficial $\beta\sigma$, ($= A_{\sigma\beta}$), [L²]
- $A_{\gamma\kappa}$ - Área superficial $\gamma\kappa$, [L²]
- b - Variável de fechamento associada com a microescala, [L]
- $b_{c\beta}$ - Variável de fechamento associada com a fase β , [L]
- $b_{c\sigma}$ - Variável de fechamento associada com a fase σ , [L]
- C_c - Concentração pontual do corante na microescala, [Moles/L³]
- C_{cs} - Concentração de corante na superfície da fibra, [Moles/kg de fibra]
- $\langle C_c \rangle$ - Concentração média superficial do corante na microescala, [Moles/L³]
- $\{C_c\}$ - Concentração média superficial do corante, em condições de equilíbrio mássico local, [Moles/L³]
- $C_c^*|_b$ - Concentração do corante no banho de tingimento, em condições de equilíbrio, [Moles/L³]
- $C_c^*|_f$ - Concentração do corante na fibra, em condições de equilíbrio, [Moles/kg de fibra]

- $C_c^*|_{Total}$ - Concentração total do corante, em condições de equilíbrio, [Moles/L³]
- \tilde{C}_c - Desvio espacial da concentração do corante na microescala, [Moles/L³]
- $C_{c\beta}$ - Concentração pontual do corante na fase β , [Moles/L³]
- $C_{c\sigma}$ - Concentração pontual de corante na fase σ , [Moles/kg de fibra]
- $C_{\beta\sigma}$ - Tensor geométrico de fase
- $\langle C_{c\beta} \rangle$ - Concentração média superficial do corante na fase β , [Moles/L³]
- $\langle C_{c\sigma} \rangle$ - Concentração média superficial do corante na fase σ , [Moles/kg de fibra]
- $\langle C_{c\beta} \rangle^\beta$ - Concentração média intrínseca do corante na fase β , [Moles/L³]
- $\langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma$ - Concentração média intrínseca do corante na fase σ , [Moles/kg de fibra]
- $\tilde{C}_{c\beta}$ - Desvio espacial da concentração do corante na fase β , [Moles/L³]
- $\langle \tilde{C}_{c\beta} \rangle$ - Média do desvio espacial da concentração do corante na fase β , [Moles/L³]
- $\tilde{C}_{c\sigma}$ - Desvio espacial da concentração do corante na fase σ , [Moles/kg de fibra]
- $\hat{C}_{c\beta}$ - Desvio espacial da concentração do corante na fase β , com respeito à concentração média superficial do corante, em condições de equilíbrio mássico local, [Moles/L³]
- $\hat{C}_{c\sigma}$ - Desvio espacial da concentração do corante na fase σ , com respeito à concentração média superficial do corante, em condições de equilíbrio mássico local, [Moles/kg de fibra]
- $\langle C_c \rangle^\gamma$ - Concentração média intrínseca do corante na fase γ , [Moles/L³]
- $\langle C_c \rangle_{\gamma\kappa}$ - Concentração média superficial do corante na interface $\gamma\kappa$, [Moles/L³]
- $C_{c\eta}$ - Concentração pontual do corante na fase η , [Moles/L³]
- $C_{c\omega}$ - Concentração pontual do corante na fase ω , [Moles/kg de fibra]
- $C_{c\eta}^*$ - Concentração pontual do corante na fase η , em condições de equilíbrio, [Moles/L³]
- $C_{c\eta}^o$ - Concentração inicial do corante, [Moles/L³]
- C_1 - Variável definida pela equação (4.1-38)
- C_2 - Variável definida pela equação (4.1-39)

- C_3 - Variável definida pela equação (4.1-40)
- \mathbf{D} - Tensor dispersão hidrodinâmica, $[L^2/T]$
- \mathbf{D}^* - Tensor dispersão total, $[L^2/T]$
- $\mathcal{D}^{eff}|_{\beta\sigma}$ - Tensor difusividade efetiva na escala intermediária, definido pela equação (3.2-202), $[L^2/T]$
- $\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma}$ - Tensor difusividade efetiva na escala intermediária, $[L^2/T]$
- $\mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}$ - Tensor difusividade efetiva na microescala, $[L^2/T]$
- \mathcal{D}_β - Difusividade molecular do corante na fase β , $[L^2/T]$
- \mathcal{D}_γ - Difusividade molecular do corante na fase γ , $[L^2/T]$
- \mathcal{D}_σ - Tensor difusividade efetiva do corante na fase σ , $(\mathcal{D}_\sigma \mathbf{I} = \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa})$, $[L^2/T]$
- $\mathcal{D}_{\beta\sigma}$ - Difusividade molecular mista, $(= \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\sigma)$, $[L^2/T]$
- h - Coeficiente convectivo de transferência de massa, $[L/T]$
- H - Altura da Bobina, $[L]$
- \mathbf{I} - Tensor identidade
- J - Jacobiano da transformação
- K^* - Constante de equilíbrio relativa à macroescala, $[L]$
- K_{eq} - Constante de equilíbrio relativa à microescala, $[L]$
- l_i - Vetor posição relacionado com a periodicidade do modelo estudado, $(i = 1, 2, 3)$, $[L]$
- l_β - Comprimento característico associado com a fase β , $[L]$
- l_γ - Comprimento característico associado com a fase γ , $[L]$
- l_κ - Comprimento característico associado com a fase κ , $[L]$
- l_σ - Comprimento característico associado com a fase σ , $[L]$
- $l_{\beta\sigma}$ - Comprimento característico associado com a interface $\beta\sigma$, $[L]$

- \mathcal{L} - Comprimento característico definido por $\mathcal{L} = (L_c L_{c1})^{1/2}$, [L]
- L - Comprimento característico definido por $L = (L_c L_{c1})^{1/2}$, [L]
- L_c - Comprimento característico associado com o termo $\nabla \langle C_c \rangle^y$, [L]
- L_{c1} - Comprimento característico associado com o termo $\nabla \nabla \langle C_c \rangle^y$, [L]
- L_{C_c} - Comprimento característico associado com o termo $\nabla \{C_c\}$, [L]
- $L_{C_{c1}}$ - Comprimento característico associado com o termo $\nabla \nabla \{C_c\}$, [L]
- L_{Δ} - Comprimento característico associado com $\nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right)$, [L]
- $L_{\Delta 1}$ - Comprimento característico associado com $\nabla \nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right)$, [L]
- L_ε - Comprimento característico associado com o termo $\nabla \varepsilon$, [L]
- $L []$ - Aproximação numérica da expressão no interior dos colchetes
- $\mathbf{n}_{\beta\sigma}$ - Vetor unitário normal à área $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$, ($= -\mathbf{n}_{\sigma\beta}$)
- $\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$ - Vetor unitário normal à área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$
- P_{ep} - Número de Peclet
- Q - Vazão volumétrica, [L³/T]
- \mathbf{r} - Vetor posição, [L]
- r_σ - Raio do volume de controle da microescala, [L]
- r_ω - Raio do volume de controle da escala intermediária, [L]
- s - Variável de fechamento associada com a microescala, [T]
- S^ϕ - Termo fonte definido pela equação (4.1-10)
- t - Tempo, [T]
- t^* - Tempo característico do processo, [T]
- T - Temperatura, [K]
- \mathbf{u} - Vetor associado com a adsorção do corante na superfície da fibra
- U - Componente contravariante da velocidade, sem normalização métrica, [L/T]
- v_r - Componente da velocidade na direção r , [L/T]
- $v_{z..}$ - Componente da velocidade na direção z , [L/T]

- \mathbf{v}_β - Velocidade do banho através da bobina, [L/T]
 $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle$ - Velocidade média superficial do banho de tingimento através da bobina, [L/T]
 $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ - Velocidade média intrínseca do banho de tingimento através da bobina, [L/T]
 $\tilde{\mathbf{v}}_\beta$ - Desvio espacial da velocidade, [L/T]
 $\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle$ - Média do desvio espacial da velocidade, [L/T]
 \mathcal{V}_σ - Volume de controle da microescala, ($= V_\gamma + V_\kappa$), [L³]
 \mathcal{V}_σ - Volume de controle da escala intermediária, ($= V_\beta + V_\sigma$), [L³]
 \mathbf{V} - Componente contravariante da velocidade, sem normalização métrica, [L/T]
 V_β - Volume da fase β , [L³]
 V_σ - Volume da fase σ , [L³]
 V_γ - Volume da fase γ , [L³]
 V_κ - Volume da fase κ , [L³]
 \mathbf{x} - Vetor posição que localiza o centróide do volume de controle na escala intermediária e na microescala, [L]
 \mathbf{y}_β - Vetor posição relativo ao centróide que localiza os pontos na fase β da escala intermediária, [L]
 \mathbf{y}_γ - Vetor posição relativo ao centróide que localiza os pontos na fase γ da microescala, [L]

LETRAS GREGAS

- α - Parâmetro definido pela equação (4.3-13)
 β - Parâmetro definido pela equação (4.3-14)
 α^* - Componente do tensor métrico da transformação, dado pela equação (4.1-41)
 β^* - Componente do tensor métrico da transformação, dado pela equação (4.1-42)

- γ^* - Componente do tensor métrico da transformação, dado pela equação (4.1-43)
- ε_β - Porosidade da fase β , ($= V_\beta/\mathcal{V}_\omega$)
- ε_σ - Porosidade da fase σ , ($= V_\sigma/\mathcal{V}_\omega$)
- ε_γ - Porosidade da fase γ , ($= V_\gamma/\mathcal{V}_\sigma$)
- ε_κ - Porosidade da fase κ , ($= V_\kappa/\mathcal{V}_\sigma$)
- Θ - Variável de fechamento associada com a fase σ , [Moles/L³]
- Φ - Variável de fechamento associada com a fase β , [Moles/L³]
- θ - Fração volumétrica associada com a estimativa da ordem de grandeza dos termos $\tilde{C}_{c\beta}$ e $\tilde{C}_{c\sigma}$
- Ψ - Variável de fechamento associada com a fase γ , [Moles/L³]
- η - Coordenada do sistema generalizado, no plano transformado, [L]
- ξ - Coordenada do sistema generalizado, no plano transformado, [L]
- Γ^ϕ - Difusividade relativa à variável ϕ multiplicada pela massa específica
- ϕ - Concentração da espécie química estudada na fase ω , [Moles/L³]
- \mathcal{G} - Afinidade química

ÍNDICES INFERIORES

$e, n, s, w, se,$ - Valores relativos às faces leste, norte, sul, oeste, sudeste, sudoeste, sw, ne, nw nordeste e noroeste, respectivamente, do volume de controle centrado em P

RESUMO

Neste trabalho, é apresentada a modelagem do processo de tingimento de fios em bobinas, utilizando-se o Método da Média no Volume. No desenvolvimento do modelo três escalas foram utilizadas, sendo que a microescala compreende a fibra e o banho de tingimento no interior do fio, a escala intermediária compreende os fios e o banho de tingimento no interior da bobina e a macroescala é formada pela bobina de fios e pelo banho de tingimento ao redor dela. A modelagem completa, as condições de contorno do problema em estudo, bem como a expressão resultante da difusividade efetiva são apresentadas e discutidas. O modelo desenvolvido neste trabalho utilizando-se o Método da Média no Volume apresenta uma grande vantagem com relação às formulações clássicas apresentadas na literatura, pois permite que os principais parâmetros que afetam a transferência de massa nas diversas escalas estudadas estejam presentes na equação final obtida para a macroescala. Foram desenvolvidas as restrições associadas as diversas equações obtidas para às diversas escalas identificadas no problema em estudo, permitindo avaliar os casos para os quais a formulação pode ser empregada em função dos parâmetros geométricos, e propriedades de transporte associadas a estas escalas. O algoritmo numérico foi desenvolvido utilizando-se o Método de Volumes Finitos com a função de interpolação WUDS. A vantagem deste método é que este garante os princípios de conservação no nível elementar e no nível global. Com a finalidade de validar o modelo, são resolvidos numericamente os problemas de tingimento de fios de acrílico e de fios de poliéster em bobinas. No primeiro caso, tingimento de fios de acrílico, foram avaliados os corantes básicos: C.I. Basic Blue 41 e C.I Basic Yellow 28, sendo obtidos, por métodos numéricos, os perfis de velocidade e concentração de corante nas duas fases do processo, os quais foram comparados com dados experimentais obtidos junto à indústria, apresentando uma boa concordância. No segundo caso, tingimento de fios de poliéster, foi estudado o corante disperso C.I Disperse Blue 79.1. Os resultados obtidos apresentam boa concordância com resultados experimentais apresentados na literatura.

ABSTRACT

In this work, the modeling of the thread dyeing process in bobbins is presented, using the Method of Volume Averaging. Three scales were used in the development of the model, where the microscale comprehends the fiber and the dyeing bath inside the thread, the intermediate scale comprehends threads and the dyeing bath inside the bobbin and, the macroscale that is formed by the thread bobbin and by the dyeing bath around it. The complete modeling, the boundary conditions of the case in study, as well as the resulted expression from the effective diffusivity are presented and discussed. The model utilized in this work using the Method of Volume Averaging presents a great advantage in relation to the classic formulation presented in literature, because it permits that the main parameters that affect the mass transfer in all studied scales be present in the final equation obtained for the macroscale. It was developed the restrictions associated to the several equations obtained to the three scales studied, allowing evaluating the cases where the formulation can be utilized according to the geometric parameters and transport properties associated to these scales. The numeric algorithm was developed using the Finite Volume Method with the interpolation function WUDS. The advantage of this method is that the conservation principles are guaranteed in the elemental and global levels. Aiming to validate the model, the problems of acrylic and polyester threads dyeing in bobbins are solved numerically. In the first case, acrylic threads dyeing, the following basic dyes were evaluated: C.I. Basic Blue 41 and C. I. Basic Yellow 28, where the velocity profiles and dye concentration in both phases of the process were obtained through numerical methods, which were compared to experimental data from industry, showing a good concordance. In the second case, polyester thread dyeing, a disperse dye C.I. Disperse Blue 79.1 was studied. The obtained results show good concordance to the experimental results presented in the literature.

RESUMEN

En el presente trabajo, se presenta un modelo del proceso de teñido de hilos en bobinas, utilizando el Método de la Media en el Volumen. En el modelo se emplean tres escalas: microescala, escala intermedia y macroescala. La microescala comprende la fibra y el baño, la escala intermedia comprende el hilo y el baño dentro de la bobina, y la macroescala está formada por la bobina y por el baño alrededor de la misma. Además del modelo completo, también se presentan y discuten en este trabajo, las condiciones de contorno y las expresiones resultantes para el cálculo de la difusividad efectiva. El modelo desarrollado en este trabajo, utilizando el Método de la Media en el Volumen, presenta una gran ventaja respecto a las formulaciones clásicas encontradas en la literatura, ya que permite que los principales parámetros que afectan la transferencia de masa en las diversas escalas estudiadas, estén presentes en la ecuación final obtenida para la macroescala. Se desarrollaron las restricciones asociadas a las diversas ecuaciones obtenidas para las diferentes escalas identificadas en el problema estudiado, permitiendo validar los casos para los cuales se emplea la formulación en función de los parámetros geométricos y propiedades de transporte asociadas a estas escalas. El algoritmo numérico fue desarrollado mediante la utilización del Método de Volúmenes Finitos, con la función de interpolación WUDS. La ventaja de este método es que garantiza los principios de conservación tanto en el nivel elemental como en el nivel global. Con el objetivo de validar el modelo, se resolvieron numéricamente los problemas de teñido de hilos de acrílico y de hilos de poliéster en bobinas. En el primer caso, teñido de hilos de acrílico, se evaluó los colorantes básicos: C.I Basic Blue 41 y C.I Basic Yellow 28, siendo obtenidos numéricamente, los perfiles de velocidad y de concentración del colorante en las dos fases del proceso. Los resultados se compararon con datos obtenidos experimentalmente en la industria. En el segundo caso, teñido de hilos de poliéster, fue estudiado el colorante C.I Disperse Blue 79.1. Los resultados obtenidos en este caso son comparados con resultados experimentales presentados en la literatura. Los resultados obtenidos en ambos casos, a través de las diversas simulaciones numéricas son bastante satisfactorios.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O tingimento é um processo cuja finalidade é a fixação de um ou vários corantes em uma fibra têxtil. É conhecido e praticado desde os tempos pré-históricos, mas a verdadeira industrialização data apenas do final do século XIX, deixando progressivamente de ser uma arte para ser uma tecnologia cada vez mais avançada.

O processo de adsorção do corante na fibra têxtil ocorre devido aos efeitos de afinidade química ou por impregnação, ambos envolvendo a transferência de massa do corante do banho de tingimento para a fibra. A concentração de corante aumenta na fibra até que é atingido o equilíbrio. Os processos onde o corante é transferido do banho para a fibra, por afinidade química, são caracterizados pela diminuição da concentração do corante no banho de tingimento, e conseqüentemente pelo incremento da concentração do corante na fibra. Os processos por impregnação são caracterizados pelo fato do material têxtil ser impregnado com uma solução que contém o corante e, no momento da impregnação, poderia ou não existir uma atração pela fibra. A fixação do corante neste caso é produzida em uma etapa posterior, de repouso, que dependerá do tipo de fibra a ser tingida.

Independente do tipo de processo de tingimento utilizado, contínuo ou em batelada, é necessário o conhecimento das diversas variáveis relevantes do processo, da natureza das fibras, dos corantes, dos produtos auxiliares, assim como de suas inter-relações, para o equacionamento dos mesmos. A fixação do corante na fibra têxtil está associada à interação fibra/corante, determinando o grau de esgotamento no final do processo. Em qualquer processo de tingimento é desejável atingir altos graus de esgotamento do corante no banho, em função da maior parte dos corantes terem um alto valor agregado, e do corante residual que fica no banho ser desperdiçado. Além disso, o corante residual no banho é um contaminante que deverá ser controlado e eliminado, junto com outros resíduos do processo têxtil. Na maioria dos casos, as águas residuais

das seções de tingimento contém elevados teores de cor, de sais dissolvidos, e quantidades indesejáveis de metais pesados, que resultam numa ampla gama de problemas para o gerenciamento de efluentes.

Atualmente a consciência ecológica de reduzir as fontes contaminantes e de reutilizar a água efluente de processos industriais vem tomando força política. Órgãos governamentais passaram a cobrar dos setores privado e público o cumprimento da legislação ambiental. Conseqüentemente, a indústria têxtil passou a preocupar-se com a aquisição e o desenvolvimento de tecnologias para a otimização das condições operacionais, visando o aumento da eficiência e a redução de efluentes do processo.

A modelagem do processo de tingimento tem sido objeto de estudo por parte de diversos pesquisadores, analisando-se unicamente o fenômeno ao nível macroscópico, sem o aprofundamento da descrição do fenômeno em escalas inferiores, onde efetivamente ocorrem as interações fibra/corante.

Neste trabalho são modeladas escalas inferiores à escala de tingimento industrial, a partir da microescala, utilizando-se o Método da Média no Volume, sendo obtida uma formulação rigorosa do processo. Esta formulação estudada permite predizer eficientemente os perfis de concentração de corante na fase líquida (banho) e sólida (bobina) nos processos de tingimento de fios em bobinas.

As equações diferenciais obtidas na solução do problema são altamente complexas, sendo necessária a utilização de técnicas numéricas para a solução do sistema de equações.

Neste trabalho é utilizado o Método de Volumes Finitos, que possui a vantagem de garantir a conservação das grandezas envolvidas ao nível elementar e global, juntamente com o esquema WUDS para a avaliação dos fluxos convectivos e difusivos nas faces do volume de controle, bem como, o arranjo de variáveis co-localizadas na malha computacional.

São estudados dois processos típicos de tingimento de fios sintéticos em bobinas, sendo feito um estudo cuidadoso da estrutura química dos corantes e das fibras, dos processos utilizados, e das variáveis e condições de operação envolvidas nos processos.

No primeiro caso, considera-se o processo de tingimento de fios de acrílico com os corantes básicos: C.I.Basic Blue 41 e C.I.Basic Yellow 28. São obtidos os perfis de

velocidade e concentração de corante no banho de tingimento, mediante os quais é possível obter e quantificar o fluxo mássico de corante de uma fase para a outra. Os resultados numéricos são comparados com os resultados experimentais obtidos junto à indústria têxtil *FIOBRAS LTDA – Indaial – SC*.

O segundo problema é o tingimento de fios de poliéster com o corante disperso C.I. Disperse Blue 79.1. Da mesma forma anterior é avaliado o processo de transferência de massa do corante de uma fase para a outra e os resultados obtidos são comparados com resultados experimentais apresentados por Cunningham (1995).

Este trabalho está dividido em vários capítulos, conforme descrito a seguir:

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: Neste capítulo são abordados os conceitos básicos do tingimento de fibras têxteis, seção 2.1; seguido da descrição do tingimento de fio em bobinas, seção 2.2; dos equipamentos empregados no processo de tingimento de fio em bobina, seção 2.3; da aplicação dos corantes às diferentes fibras têxteis, seção 2.4; da cinética do tingimento, seção 2.5; e dos principais trabalhos encontrados na literatura sobre modelos que, de uma forma ou de outra, são importantes na abordagem do processo de tingimento, seção 2.6.

CAPÍTULO 3 – FORMULAÇÃO PROPOSTA: É apresentada, neste capítulo, a modelagem do processo de tingimento de fio em bobinas, a partir de duas escalas inferiores à macroescala: microescala e escala intermediária. As características das fibras e a sua interação com a fase líquida são consideradas através do Método da Média no Volume. No desenvolvimento da formulação, o processo de adsorção do corante nas fibras é incorporado à equação de conservação da espécie química média volumétrica para a microescala. A modelagem obtida é válida quando as condições de equilíbrio mássico local, que estabelece a igualdade local para as concentrações no banho de tingimento no interior da bobina e no fio, e quando as restrições impostas ao longo do desenvolvimento da formulação forem satisfeitas.

CAPÍTULO 4 – FORMULAÇÃO NUMÉRICA: Neste capítulo, é apresentada a transformação da equação obtida na macroescala para o sistema de coordenadas cilíndricas e depois para o sistema de coordenadas generalizadas. Também são apresentadas as equações discretizadas através do Método de Volumes Finitos, sendo o esquema WUDS utilizado para a avaliação dos fluxos convectivos e difusivos nas faces dos volumes de controle.

CAPÍTULO 5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: Neste capítulo são apresentadas as metodologias analíticas e experimentais encontradas na literatura para a avaliação dos diversos parâmetros relevantes e variáveis necessários à simulação dos processos de tingimento de fios de acrílico com corantes básicos, e de fios de poliéster com corantes dispersos. Também é apresentada nesse capítulo uma breve descrição desses processos sendo incluída a curva de temperatura versus tempo para cada um dos casos estudados.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO: Neste capítulo, são apresentados os resultados numéricos obtidos de acordo com a formulação proposta apresentada no CAPÍTULO 3 e a metodologia numérica apresentada no CAPÍTULO 4. No primeiro dos problemas estudados (Tingimento de fios de acrílico com corantes básicos), os resultados obtidos são comparados com dados obtidos experimentalmente junto à indústria têxtil *FIOBRAS LTDA*. No segundo problema estudado, Tingimento de fios de poliéster com corantes dispersos, os resultados são comparados com dados obtidos experimentalmente por Cunningham (1995).

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES: São apresentadas, neste capítulo, as principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como as sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A indústria têxtil brasileira movimentou, nos últimos oito anos, em exportações, quantias médias correspondentes a 346,16 milhões de dólares, obtendo-se o valor máximo de 423,59 milhões de dólares nas exportações, no ano de 1993. Com a política de abertura de mercado e com a nova moeda (o real), em meados de 1994, as exportações caíram de forma gradual, alcançando-se o valor mínimo de 258,69 milhões de dólares, no ano de 1999. Depois de quase um ano de desvalorização do real, o quadro começa a mudar, sendo que foi registrado um aumento surpreendente nas vendas no mês de janeiro do ano 2000, obtendo-se um acréscimo de 50 a 60% em relação ao mesmo mês do ano de 1999, conforme dados da Associação Comercial e Industrial de Blumenau.

Em termos de produção e do número de empregados que ocupa, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo. As unidades de produção variam desde plantas altamente automatizadas até pequenas instalações artesanais, mas todas elas se caracterizam por requerer grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva. É conveniente lembrar que a água é um recurso limitado e a indústria têxtil utiliza uma parte importante da água disponível para a indústria em geral, sendo que a água doce corresponde a 2,6% do total, e somente está disponível 0,6% (Botero (1997)).

A atividade têxtil brasileira tem sua maior concentração na Região Sul e Sudeste, correspondendo a 83% da produção industrial nacional e a 87% dos estabelecimentos da Indústria Têxtil alocados no país.

No Estado de Santa Catarina, a atividade têxtil é um dos principais ramos da economia estadual, totalizando cerca de 300 empresas. O maior pólo têxtil do estado situa-se principalmente na região de Joinville, Blumenau, Brusque e Jaraguá do Sul, onde diversas indústrias de grande porte respondem por representativa porcentagem da

produção nacional, como por exemplo, Hering, Büetner, Teka, Artex, Mafisa, Döhler, Marisol, Malwee, Karsten, etc.

Recentemente a indústria têxtil tem mostrado uma forte preocupação com a redução das fontes contaminantes e com a reutilização da água. A água residual proveniente do processo de tingimento tem altos teores de cor e de sólidos dissolvidos, obtendo-se concentrações de sal que oscilam entre 50 e 100 g/L, e níveis indesejáveis de metais pesados.

As tecnologias comumente utilizadas no tratamento dos efluentes têxteis são a oxidação química, floculação/sedimentação e a separação por membranas. Outros tratamentos, incluindo a absorção, evaporação, redução química e a degradação fotoquímica, têm sido estudados, e atualmente se encontram em etapas de desenvolvimento, Perkins (1997a). Entre os muitos trabalhos que empregam algumas destas técnicas na área ambiental, podem ser citados: Polman e Breckenridge (1996), Hyde *et al.* (1996) e Porter e Zhuang (1997).

O tingimento das diversas fibras têxteis envolve a transferência de massa de um ou mais corantes do banho de tingimento para a fibra. A maior parte dos processos de tingimento são reversíveis, o que implica que as moléculas de corante do banho são transferidas para a fibra, e outras moléculas de corante são desprendidas da fibra, e entram novamente no banho. A quantidade de corante na fibra é aumentada com o tempo de tingimento, até que seja alcançada uma proporção constante de moléculas na fibra e no banho, o que significa que o sistema atingiu o estado de equilíbrio. O corante é distribuído entre as fases líquida e sólida devido a ter uma afinidade inerente pelas duas fases. Em tingimentos reversíveis, a afinidade química do corante é definida pela afinidade termodinâmica, Bird e Boston (1975), de acordo com a equação (2.1).

$$\mathcal{G} = RT \ln \frac{a_c|_f}{a_c|_b} \quad (2.1)$$

onde,

\mathcal{G} : afinidade química

$a_c|_f$: atividade do corante na fibra

$a_c|_b$: atividade do corante no banho

T : temperatura do processo.

É conveniente salientar que para o caso do tingimento de fibras de poliéster com corantes dispersos, a atividade do corante na fibra e no banho é aproximadamente igual a concentração de corante na fibra e no banho em condições de equilíbrio termodinâmico, Bird e Boston (1975). Esta consideração permite a obtenção de uma expressão para a afinidade em termos da concentração de corante no equilíbrio em ambas as fases, conforme a equação (2.2).

$$\mathcal{G} = RT \ln K \quad (2.2)$$

onde K é o coeficiente de partição, o qual é definido pela equação (2.3).

$$K = \frac{C_c^*|_f}{C_c^*|_b} \quad (2.3)$$

Os corantes quando adicionados na solução em forma de agregados de partículas, devem ser desagregados, ou seja transformados em dispersões bastante finas para que ocorra uma adsorção eficiente destes na superfície da fibra. Comumente é possível medir o grau de agregação do corante, estabelecendo-se números que qualificam este índice para alguns dos corantes disponíveis no mercado, Cegarra *et al.* (1992).

O número de agregação geralmente é dependente da temperatura, observando-se que aumentos na temperatura produzem uma diminuição do estado de agregação do corante e conseqüentemente um aumento na “afinidade” do corante pela fibra. Isto porque agregados de menor tamanho difundem-se com maior facilidade através da fibra. É por isto que o aumento da temperatura do processo favorece o coeficiente de difusão do corante para a fibra, assim como o aumento na velocidade de tingimento da fibra. Da mesma forma, a partir da equação (2.2) é possível observar que o aumento no coeficiente de partição K resulta um aumento da “afinidade” do corante pela fibra.

Na maior parte dos casos, o tempo requerido para atingir o equilíbrio é maior do que o comercialmente desejável; é por isto que freqüentemente os sistemas de tingimento comercial não atingem as condições de equilíbrio, ficando corante residual

no banho de tingimento, e dando-se origem a baixas percentagens de esgotamento no processo. A percentagem de esgotamento pode ser calculada a partir da equação (2.4). Por razões econômicas e ambientais é desejável a obtenção de altas percentagens de esgotamento do corante no banho, visto que a maioria dos corantes tem um alto valor agregado, e os corantes que ficam no banho residual são desperdiçados, além de que o corante que fica retido no banho é um contaminante que deve ser controlado e eliminado nas correntes de efluentes do processo.

$$\% \text{ Esgotamento} = \frac{C_c^*|_f}{C_c^*|_{Total}} \times 100 \quad (2.4)$$

2.1 - Componentes de um sistema de tingimento

De acordo com Perkins (1995), os compostos que integram um sistema de tingimento são: as fibras, a água, o corante e os compostos aditivos frequentemente chamados de “carriers”. Cada um destes quatro componentes pode influenciar ou interagir sobre um outro componente do sistema, como mostrado na Figura 2.1. As interações entre alguns componentes do sistema de tingimento têm sido estudadas em detalhe por diversos pesquisadores, e são bem conhecidas, mas em alguns casos estas interações não são bem compreendidas, e o comportamento de alguns componentes do sistema é de difícil predição.

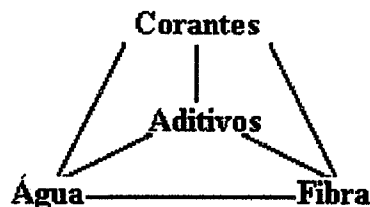


Figura 2.1 – Esquema representativo dos componentes de um sistema de tingimento de fibras têxteis (Perkins (1995)).

2.1.1 - Interações corante – água

Os corantes em relação a sua interação com a água, podem ser classificados em dois tipos: os iônicos e os não-iônicos. Os corantes iônicos por sua vez podem ser aniônicos ou catiônicos. Nos corantes aniônicos, a parte da molécula responsável pela cor tem carga negativa: [Corante]⁻ Na⁺; enquanto que, nos corantes catiônicos, a parte que é responsável pela cor é carregada positivamente: [Corante]⁺ Cl⁻. Os corantes não iônicos são compostos de tamanho reduzido, os quais têm uma baixa interação com a água. Para a sua aplicação, são necessários surfactantes para que possam dispersar-se na água, e desta forma poder ser adsorvidos na superfície da fibra.

2.1.2 - Interações fibra – água

A água é geralmente o solvente de maior uso no tingimento de fibras têxteis. A interação entre a água e as fibras desempenha um papel importante na aplicação da maioria dos tipos de corantes. Fibras hidrofílicas, tais como o algodão, o rayon e a lã atraem a água. As moléculas da água se difundem entre as regiões amorfas da fibra, desfazendo as uniões internas do hidrogênio e ocasionando um inchamento da fibra. O grau de inchamento pode ser definido como a percentagem aumentada no diâmetro médio ou na área da seção transversal de uma fibra, favorecendo a difusão do corante para as fibras. O grau de inchamento e a velocidade de tingimento são favorecidos com o aumento da temperatura. As fibras hidrofóbicas, como o poliéster e algumas poliamidas, não sofrem inchamento quando entram em contato com a água. A água desempenha um papel menos ativo no tingimento deste tipo de fibras, mas é necessária na dissolução do corante, de tal modo que as partículas ou moléculas do corante sejam suficientemente pequenas para serem difundidas no polímero fibroso.

2.1.3- Interações fibra – corante

Esta atração promove a transferência de massa do corante do banho de tingimento para a fibra. A fibra impõe uma resistência à passagem do corante, a qual é característica da estrutura molecular da fibra e do corante transferido de uma fase para a outra. A fibra pode ser considerada como o resultado de uma única composição química dotada de dois estados de orientação: um estado cristalino e outro amorfo. O estado cristalino é o suporte da estrutura da fibra, e o estado amorfo está relacionado com o recheio da fibra. As zonas cristalinas são altamente compactas, e impõem uma alta resistência à passagem do corante através delas; entretanto, as zonas amorfas são brandas e permitem a passagem do corante.

Conforme Albornoz (1986), nas fibras vegetais, por serem naturais, existem múltiplas variações que afetam o processo de tingimento final, tais como: a proporção entre as regiões cristalinas e amorfas, tipo de impurezas incrustadas como materiais oleosos e ceras unidas com íons minerais complexados, índices de polimerização, etc. Tudo isto é traduzido em diferenças de afinidade e reatividade de até 50%, devido às alterações no grau de umectação pela presença de ceras e óleos na fibra, e a existência de cadeias de sacarídeos redutores que afetam o rendimento do corante. O efeito final sobre o processo de tingimento é uma combinação de todas essas variáveis.

É importante mencionar que a capacidade de um corante de se difundir para uma fibra também depende em grande extensão do tamanho das moléculas do corante. Tem sido demonstrado que uma molécula não consegue passar através do retículo cristalino da fibra, no entanto o corante chega até o centro da fibra através dos espaços existentes na região amorfa, os quais permitem a difusão do corante. Isto permite deduzir que o tamanho dos poros da fibra está relacionado com o tamanho das moléculas do corante, e desta forma o grau de tingimento depende em grande extensão dessa relação de tamanhos, Cegarra *et al.* (1992).

Na prática a avaliação do tamanho dos poros é muito difícil de se determinar, e é possível obter valores aproximados a partir de medidas de permeabilidade feitas para uma mesma fibra úmida e seca, encontrando-se um aumento no tamanho do poro quando a fibra esta úmida.

Os raios dos poros em camadas finas de rayon viscose possuem valores aproximados de 5A para a fibra seca, enquanto que para a fibra molhada, o resultado do tamanho dos raios dos poros oscila entre 20 e 30A. Para as fibras celulósicas molhadas os valores oscilam entre 26 e 100A. Medidas comparativas foram feitas para diversas fibras celulósicas, encontrando os resultados apresentados na Tabela 2.1, usando-se técnicas de saturação, conforme Cegarra *et al.* (1992). Os dados apresentados na Tabela 2.1 indicam a quantidade de água que pode ser retida em 100g de fibra, para diversos tipos de fibras naturais que contém celulose, obtendo-se o maior valor para a fibra rayon viscose de 95g de água/100g de fibra, e o menor para o rami correspondendo a 42g de água /100g de fibra.

Tabela 2.1 – Valores típicos da quantidade de água retida para os diversos tipos de fibras celulósicas (Cegarra *et al.* (1992)).

Tipo de fibra celulósica	Retenção de água (g de água /100 g de fibra)
Rayon viscose	95
Rayon Cupro-amoniaco	90
Algodão americano mercerizado sem tensão	56
Algodão americano mercerizado a baixa tensão	46
Linho	46
Algodão americano	42
Rami	42

No caso em que se tingem misturas de fibras, pode acontecer uma não uniformidade na coloração das fibras, fazendo-se necessária a escolha de corantes compatíveis, e de condições adequadas ao processo de tingimento que permitam a obtenção de níveis de tonalidades desejados.

A interação fibra-corante pode ocorrer de três formas distintas: através de forças secundárias, ligações iônicas e ligações covalentes. A seguir são discutidas estas três formas de interação fibra-corante.

Interações devido às forças secundárias - A união entre o corante e a fibra pode ser o resultado de forças secundárias do tipo pontes de hidrogênio ou forças de van der Waals, as quais são interações fracas. Como cada união secundária é relativamente fraca, são requeridas muitas interações entre uma molécula de corante e a fibra para produzir uma forte ligação. É por isso que os corantes, que são aderidos a uma fibra através de forças secundárias, são geralmente estruturas de peso molecular elevado, que têm uma grande área de interação com uma molécula da fibra.

Ligação iônica - A união ou ligação iônica é importante para o tingimento de fibras que contêm um forte caráter ácido ou básico. As uniões iônicas são formadas entre uma fibra que tem grupos ácidos e um corante que tem grupos básicos, como por exemplo, fibras acrílicas e corantes básicos (catiônicos). Alternativamente os grupos básicos podem estar nas fibras e os grupos ácidos no corante, como é o caso das fibras de nylon e os corantes ácidos. Em quaisquer casos, as ligações formadas entre o corante e a fibra são ligações salinas ou iônicas, e são mais fortes que as interações secundárias do tipo ponte hidrogênio e as forças de van der Waals.

As fibras que aderem o corante através de ligações iônicas, geralmente têm a capacidade de adsorver uma quantidade limitada de corante, já que o corante é atraído por um grupo específico da fibra. Quando estes grupos (sítios ativos) são ocupados por uma molécula de corante, a fibra tem mais disponibilidade para receber outras moléculas de corante. Os corantes que formam ligações iônicas com a fibra geralmente têm boas características de solidez à lavagem.

Ligação Covalente - Um terceiro tipo de interação entre os corantes e as fibras é por formação de ligação covalente. A união covalente entre um corante e uma fibra é dependente das forças secundárias para propiciar uma atração inicial. Depois que o corante é adsorvido para o interior da fibra, é induzida uma reação que ocasiona a formação de uma ligação covalente entre o corante e a fibra. A ligação covalente é bastante forte, e os corantes que formam este tipo de ligação com as fibras têm altos graus de solidez à lavagem.

2.2 – Tingimento de fio em bobinas

Um aspecto importante do problema em estudo é o entendimento do processo de tingimento de fios em bobinas, assim como a caracterização dos principais parâmetros que afetam este processo. O tingimento de fio em bobinas ocorre pela passagem sucessiva de um banho de tingimento através de empacotamentos de fios imóveis. As moléculas do corante são inicialmente dissolvidas em uma solução com outros produtos auxiliares. Na transferência de massa do corante do banho para o fio, o tempo de contato entre o fio e o banho de tingimento é uma variável determinante do processo.

Um esquema ilustrativo do processo de tingimento de fio em bobinas é mostrado na Figura 2.2. De maneira geral, o dispositivo para o tingimento de fio em bobinas consta de um cilindro metálico *A*, dentro do qual estão em contato uma solução ou banho de tingimento e um material têxtil empacotado *B*, como é mostrado na Figura 2.2. O banho de tingimento é circulado por meio de uma bomba através das tubulações *C* e *D*, de forma alternada nos sentidos $I \rightarrow E$ e $E \rightarrow I$, Cegarra *et al.* (1992).

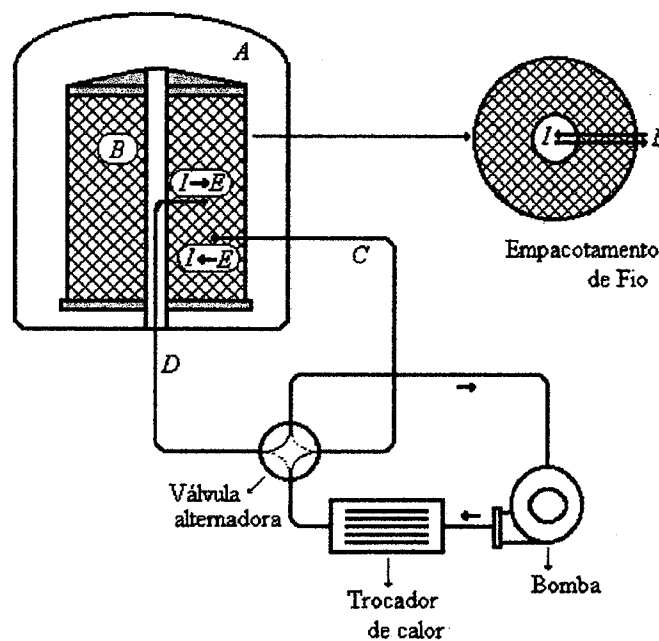


Figura 2.2 – Esquema representativo do processo de tingimento de fio em bobinas, conforme Cegarra *et al.* (1992).

Uma das principais dificuldades no tingimento de fio em bobinas é a obtenção de um produto final com características uniformes de cor, que depende da velocidade de fixação do corante sobre a fibra e da circulação do banho de tingimento através do material têxtil a ser tingido. A velocidade de fixação do corante sobre a fibra depende das características do corante a ser utilizado, do tipo de eletrólito, das temperaturas de cada uma das etapas do processo e da relação de banho, definida pela equação (2.5); enquanto que a circulação de solução através da bobina está influenciada pelo tipo de bomba empregada, pela densidade do material a ser tingido, pela espessura da bobina e pelo tipo de suporte da bobina a ser utilizado no processo, Fretland (1997).

$$\text{Relação de banho } (L) = \frac{\text{massa de banho}}{\text{massa de material têxtil}} \approx \frac{\text{volume de banho}}{\text{massa de material têxtil}} \quad (2.5)$$

A seguir são analisados alguns dos parâmetros que são determinantes no processo de tingimento de fio em bobinas.

2.2.1 - Velocidade de fluxo de licor através das bobinas

Na década de 70 surgiu o conceito de “Tingimento Rápido”, o qual teve por base a diminuição dos tempos das diversas etapas do processo através da manipulação de variáveis relevantes. Uma das variáveis explorada foi a velocidade do fluxo do banho através das bobinas, chegando-se a pensar que aumentos excessivos na velocidade do fluxo favoreciam o processo de transferência de massa do corante para a fibra. Os engenheiros da época ligados a esta área projetaram grandes máquinas, as quais estavam equipadas com bombas de alta capacidade (até 150 L/kg.min). Do ponto-de-vista prático, estas máquinas tiveram muitas limitações, principalmente relacionadas com a deformação produzida nas bobinas pela excessiva pressão do fluxo. Atualmente existe um aparente consenso entre os principais fabricantes de máquinas de tingimento de fio, em selecionar a velocidade de fluxo através das bobinas em um intervalo máximo de

25 a 42 L/kg.min, dependendo do tipo de fibra a ser tingida. Na Tabela 2.2 são apresentados valores característicos da velocidade de fluxo para algumas fibras comerciais, conforme Fretland (1997).

Tabela 2.2 – Valores característicos da velocidade de fluxo, renovação de banho e pressão na descarga da bomba utilizada na circulação do banho no processo de tingimento de algumas fibras comerciais, conforme Fretland (1997).

Tipo de Fibra	Velocidade do Fluxo (L/kg.min)	Renovação de banho (ciclos/min)	Pressão na descarga (kgf/cm²)
Poliéster	42	5 a 6	2,5
Rayon	33	4 a 5	2,1
Algodão	33	4 a 5	2,1
Acrílico	25	4 a 5	1,5
Lã	25	3 a 4	1,5

2.2.2 - Relação de banho

A relação de banho é a quantidade de banho de tingimento usada por unidade de material têxtil a ser tingido, conforme anteriormente definido pela equação (2.5). As relações de banho variam em uma ampla faixa, dependendo do processo de tingimento e do equipamento a ser utilizado. De acordo com Cegarra *et al.* (1992), o efeito da relação de banho sobre a uniformidade obtida em um tingimento é bastante significativo, obtendo-se uma percentagem de esgotamento do corante maior para baixas relações de banho. Uma menor quantidade de banho de tingimento em relação à quantidade de fibras a serem tingidas implica em uma menor quantidade de corante, favorecendo o fator de renovação do banho no reator de tingimento, devido a um maior grau de circulação da solução através das bobinas. Atualmente existe uma grande preocupação, por parte dos fabricantes de equipamentos de tingimento, com a economia de água e energia, como também com a preservação do meio ambiente, produzindo-se grandes equipamentos que operam com baixas relações de banho.

2.2.3 - Renovação do banho de tingimento

A variável renovação de banho indica o número de vezes que é trocado ou renovado o volume de banho de tingimento no reator, e está relacionada com a relação de banho e com a velocidade do fluxo do banho a partir da relação (2.6), conforme Carbonell (1973). A velocidade do fluxo é definida como a razão entre a vazão volumétrica de banho e a massa de fibra têxtil. Os valores de renovação de banho são estabelecidos para alguns tipos de fibras comerciais, segundo Fretland (1997), e são apresentados na Tabela 2.2. Maiores coeficientes de renovação de banho implicam em maiores velocidades de aquecimento e, por sua vez, em uma diminuição do tempo do processo.

$$\text{Renovação de banho (ciclos / min)} = \frac{\text{Velocidade do fluxo (L / kg . min)}}{\text{Relação de banho (L / kg)}} \quad (2.6)$$

2.2.4 - Suportes para o tingimento de fio em bobinas

No processo de tingimento em autoclave, o fio é enrolado sobre suportes perfurados, dando-se lugar a empacotamentos, através dos quais é realizado uma circulação radial do banho de tingimento. O suporte para o tingimento de geometria cônica foi introduzido no mercado em 1937, sendo ainda muito utilizado na Europa, Cunningham (1995). No ano de 1970, foi verificado que aproximadamente 70% do fluxo tendia a vazar pelos espaçamentos livres entre uma bobina e outra, perdendo-se pressão no fluxo e dando-se origem a uma não uniformidade na tonalidade do produto final tingido. Nos processos atuais de tingimento de fio, as bobinas são colocadas em arranjos verticais sobre tubos ou varetas perfuradas de aço inox, evitando deixar caminhos preferenciais para o fluxo da solução, chegando-se a obter incrementos de até 40% em comparação com os sistemas tradicionais de tingimento.

Na atualidade, estão disponíveis no mercado suportes de geometrias cilíndricas e cônicas e a sua classificação pode ser feita de acordo com a capacidade de deformação, como: suportes rígidos e elásticos. Os suportes rígidos não apresentam uma deformação

no decorrer do processo de tingimento e conseqüentemente não absorvem as tensões que são criadas no fio como resultado da contração durante o tratamento a úmido; no entanto, os suportes elásticos apresentam deformações, especialmente durante o processo a úmido, e desta forma absorvem de forma total ou parcial as tensões produzidas durante o processo.

A maioria dos suportes cilíndricos elásticos disponíveis no mercado permitem uma deformidade no sentido longitudinal, obtendo-se pequenas diminuições na altura do empacotamento, sem uma variação apreciável no seu diâmetro interno. Também existem outros suportes elásticos que permitem deformações nos sentidos longitudinal e transversal. Os suportes cônicos elásticos apresentam unicamente deformidade transversal. Quanto ao material de construção dos suportes, pode ser de polipropileno reforçado com fibra de vidro, ou de aço inox. A Figura 2.3 mostra alguns tipos de suportes existentes no mercado.

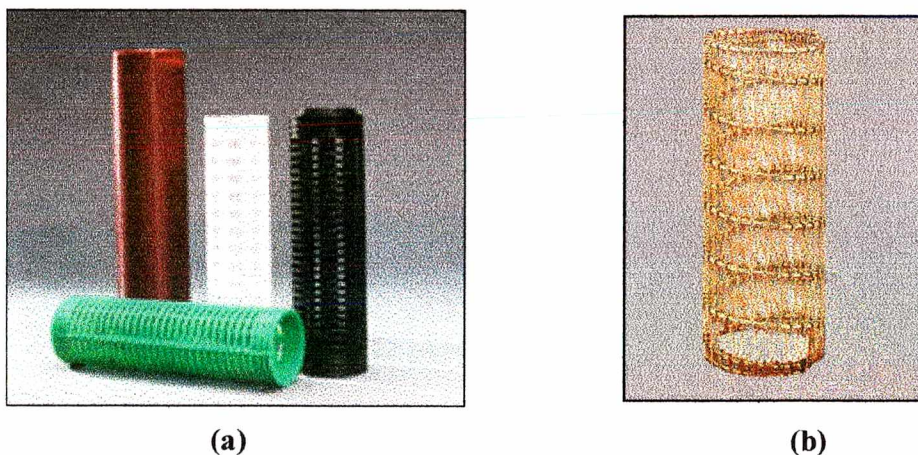


Figura 2.3 – Suportes de geometria cilíndrica para o tingimento de fio em bobina. (a) Suportes rígidos em polipropileno, (b) Suporte elástico metálico.

As considerações básicas para a seleção adequada do tipo de suporte quanto à geometria e ao tipo de material incluem o desempenho destes no processo de tingimento das diversas fibras, como também no processo subsequente de secagem das bobinas tingidas. Um parâmetro que deve ser levado em consideração é a relação de

bobinamento, o qual é a relação entre o diâmetro do suporte e o diâmetro externo da bobina. Este parâmetro é importante nos processos de tingimento e secagem de bobinas de fio.

2.2.5 - Densidade do empacotamento do fio

A densidade do empacotamento do fio tem uma influência marcante sobre a velocidade do fluxo do banho de tingimento através das bobinas e conseqüentemente sobre a transferência de massa de corante do banho para o fio. Uma não uniformidade na densidade do empacotamento produz um fluxo não uniforme de solução através da seção a ser tingida, obtendo-se diferenças colorimétricas entre as primeiras camadas do fio nas vizinhanças do suporte, camadas intermediárias e camadas externas, sendo uma das causas de diferenças de tonalidade no fio. Se o fio com defeitos na tonalidade é enviado para o processo subsequente, que é a tecelagem, dará origem a tecidos com o defeito de barramento.

Yang e Mattison (1997) estudaram a influência da densidade do empacotamento sobre a velocidade do fluxo do banho e sobre o grau de uniformidade na tonalidade da cor, no tingimento de fios de algodão em bobinas com corantes diretos. Com o objetivo de se obter o intervalo ótimo dos perfis de densidade do empacotamento, o qual produz um alto grau de uniformidade na tonalidade da bobina, foram estudados três níveis de tensão impostos durante o processo prévio de bobinamento em três regiões diferentes na bobina (interna, intermediária e externa). Os resultados mostram que a densidade do empacotamento está diretamente relacionada com a tensão imposta ao fio durante o processo de bobinamento, mas também depende do adensamento e da tensão impostos pelas vizinhanças de uma dada região. A densidade na região interna do empacotamento pode ser diferente da densidade na região intermediária, embora tenham igual tensão de bobinamento. Isto porque a região interna está em contato em uma de suas extremidades com o suporte, que é um corpo rígido; já a região intermediária está em contato unicamente com as vizinhanças do fio, as quais são mais deformáveis que o suporte. De maneira semelhante, a densidade na parte externa da bobina pode ter valor diferente, devido a esta região estar unicamente em contato com a região intermediária e com o

banho de tingimento. O modelo geral obtido é um modelo linear que correlaciona a densidade em uma área específica com as tensões de bobinamento nas três subcamadas da bobina, permitindo prever com eficiência o intervalo ótimo de densidade do empacotamento para o qual é obtido um alto grau de homogeneidade na tonalidade do fio. Este estudo indica que a velocidade do fluxo é uma variável fundamental no processo de tingimento de fio, devendo ser controlada.

2.3 – Equipamentos empregados no tingimento de fio em bobinas

A transferência de massa de corante no processo de tingimento de fio em bobinas é efetuada em equipamentos onde o material têxtil é imóvel e o banho de tingimento é movimentado através do material a ser tingido. Desta forma é tingida a maior parte do fio, mantendo-o parado e circulando o banho de tingimento através dele. O fio em bobina recebe freqüentemente o nome de empacotamento. A solução que contém a espécie química de interesse é circulada com ajuda de uma bomba através dos empacotamentos de fio, efetuando-se a transferência de massa do corante no decorrer das sucessivas passagens.

Em comparação com outros processos de produção, no processo de acabamento de fios, o grau de automatização é relativamente alto, principalmente em inovações e desenvolvimentos de sistema de controle, assim como de sistemas computacionais que permitem o monitoramento e controle de variáveis que intervêm no processo, o que proporciona um melhor planejamento organizacional da produção, de acordo com Böhringer (1997).

Bombas - Para conhecer o comportamento das máquinas de tingimento é necessário considerar e compreender as características fundamentais das bombas que fazem parte dos grandes equipamentos, permitindo-se entender a sua influência no processo de tingimento.

O desempenho de uma bomba está relacionado com o tamanho do impulsor e com a potência do motor. As curvas características de uma bomba mostram a relação entre a vazão e a pressão de circulação, permitindo-se visualizar as variações na pressão

ao longo de um certo processo, e avaliar o desempenho da máquina (Cegarra *et al.* (1992)).

Quando o banho de tingimento passa através dos diversos empacotamentos de fio, ocorre uma queda na pressão e conseqüentemente uma diminuição na velocidade do fluxo da solução através do material têxtil que está sendo tingido. Esta situação é indesejável, e é devido à resistência imposta pelos empacotamentos de fio. Com o objetivo de evitar grandes variações na velocidade do fluxo, é necessário fazer uma seleção adequada do ponto de operação da bomba, que corresponde à interseção das curvas de perda de carga do material têxtil e da bomba.

As duas bombas freqüentemente utilizadas no tingimento de fio em bobinas são: as bombas centrífugas e as bombas de fluxo axial. O uso de um tipo de bomba ou outro dependerá do tipo de fibra a ser tingida. Por exemplo, as bombas de fluxo axial são normalmente utilizadas em sistemas que operam a baixa pressão, como é o caso do tingimento de fibras altamente delicadas ou com baixas densidades de empacotamento. As bombas centrífugas, por sua vez, geram altas pressões e são adequadas quando se está tingindo materiais com altas densidades de empacotamento de fio. Quando se trabalha com este tipo de bombas, é recomendável colocar válvulas na descarga, com o fim de regular a vazão e, desta forma, facilitar a operação quando se tingem empacotamentos de baixa densidade.

Reatores para o tingimento de fio - Hoje existem diversos tipos de máquinas disponíveis no mercado com disposições verticais e horizontais, que estão equipadas com sistemas que permitem o monitoramento e controle da velocidade do fluxo do banho de tingimento através do material têxtil a ser tingido. O controle da velocidade do fluxo é feito através da manipulação da vazão de descarga fornecida pela bomba de reciclo utilizada no processo, sendo possível também efetuar medidas de outras variáveis relevantes, como a pressão diferencial, o pH e a concentração de sal no produto final enxaguado, entre outras, Böhringer (1997).

A pressão diferencial desempenha um papel importante e decisivo na obtenção de produtos com tonalidade uniforme. Atualmente a maior parte das máquinas para o tingimento de fio em bobinas disponíveis no mercado, estão equipadas com instrumentos para a medição da pressão diferencial, tendo-se a possibilidade de manipular e controlar esta variável, por meio de válvulas ou reguladores de pressão.

Tem sido comprovado que as medidas e o controle do pH em um processo industrial é bastante difícil. Os antigos métodos para a medição do pH exigiam a tomada de amostras na saída da máquina, sendo necessário algumas vezes a parada da bomba para evitar danos no eletrodo do instrumento de medida. Esses métodos convencionais tomavam tempo, aumentando-se os custos de produção devido ao aumento dos tempos “mortos” do processo. Equipamentos atuais para o tingimento de fio em bobinas são equipados com dispositivos que permitem a medição e o controle do pH de forma automática. O sensor e os eletrodos do instrumento, assim como os sensores de temperatura, são colocados no interior de uma câmara, a qual é colocada no interior da máquina de tingimento. Uma porção do banho é desviada do processo para essa câmara, passando através dos sensores, sendo possível a medição e o monitoramento dessa variável, sem a necessidade de parar o processo. O sensor do pH é combinado com uma unidade de controle, onde são comparados os valores lidos no decorrer do processo com o valor fixado *set point*. A dosagem de ácido ou base necessária para manter o pH nos níveis desejados é feita de maneira automática com ajuda de uma bomba conectada ao reator principal.

A medição e o controle da concentração de sal no produto final tingido é feita a partir de medidas da condutividade elétrica. A condutividade elétrica está relacionada com a transferência de íons ou com a capacidade que um material tem de conduzir uma corrente elétrica. A condutividade possui valor inverso à resistência, e é expressa em unidades de *mhos* ou *Siemens*, os quais são equivalentes no valor.

O sistema de medição e monitoramento da condutividade elétrica é combinado com um sistema de controle automático, que permite a avaliação e o controle da quantidade de sal no processo de tingimento e enxaguamento. Este dispositivo possibilita o conhecimento do ponto final do processo de lavagem, no qual é importante conhecer os teores de sal no produto final tingido.

Configuração dos equipamentos - As duas configurações de equipamentos para o tingimento de fio em bobinas mais utilizadas hoje em dia são: as máquinas com sistema *Air Pad* e as máquinas com uma câmara de expansão conectada ao reator de tingimento. A Figura 2.4 mostra de maneira esquemática os dois equipamentos, Fretland (1997).

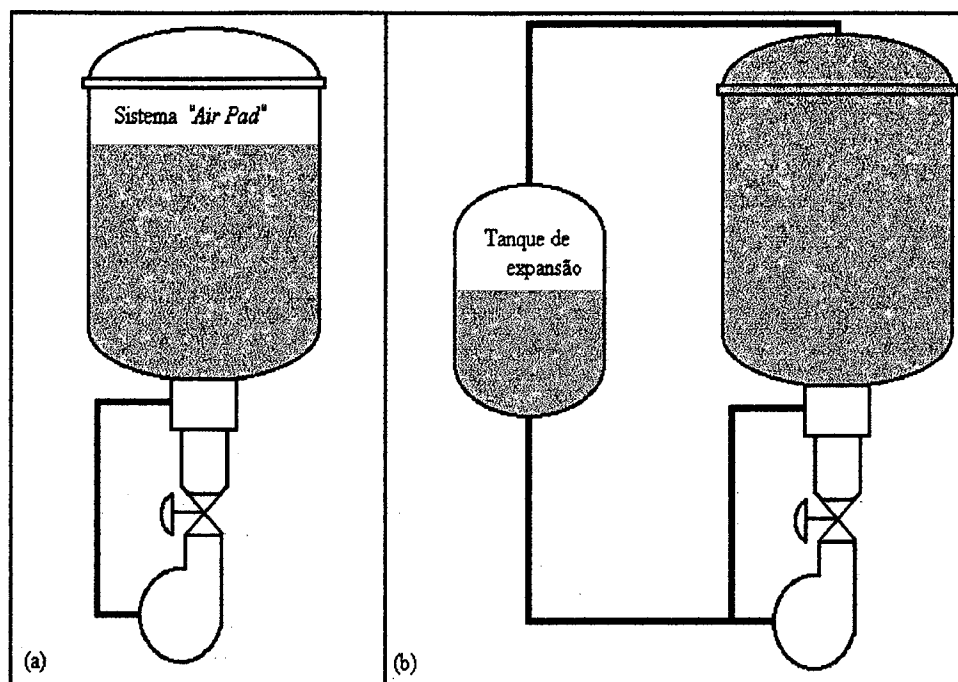


Figura 2.4 – Esquema representativo das configurações de equipamentos para o tingimento de fio em bobinas. (a) Sistema *Air Pad*, (b) Sistema com câmara de expansão adicional (Fretland (1997)).

O sistema *Air Pad* consiste em um colchão de ar na parte superior do reator de tingimento, o qual realiza uma pressão estática no sistema igual ou ligeiramente superior a pressão de vapor de água na máxima temperatura do processo. Isso é feito para evitar a vaporização do banho de tingimento e conseqüentemente impedir o fenômeno de cavitação, que prejudica o desempenho da bomba, Cegarra *et al.* (1992). Na máquina com sistema *Air Pad* o banho de tingimento é introduzido diretamente ao reator através de uma bomba, seja esta centrífuga ou axial. Na descarga da bomba para o sistema, é colocada uma válvula que permite regular a velocidade do fluxo de solução, que dependerá do tipo de fibra a ser tingida e da densidade do empacotamento.

O tanque de expansão adicional tem como principal objetivo permitir um alívio na pressão, eliminando-se a possibilidade de uma compressão do empacotamento de fio

produzida pela passagem sucessiva de banho de tingimento através destes, Fretland (1997).

A Figura 2.5 mostra um esquema da máquina *Superflux NE* da empresa *ATCY Argelich*, a qual é um equipamento de disposição vertical para o tingimento de empacotamentos de fio cilíndricos ou cônicos e possui sistema *Air Pad*. As características principais deste equipamento são mencionadas a seguir, Böhringer (1997).

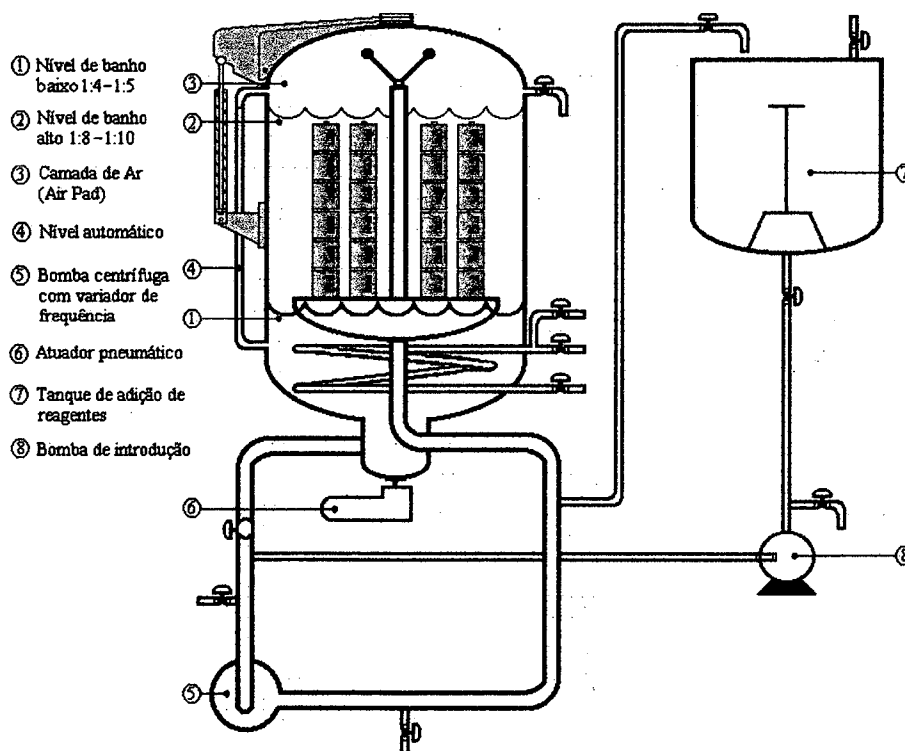


Figura 2.5 - Esquema representativo da máquina *Superflux NE* da empresa *ATCY Argelich* (Böhringer (1997)).

Características principais da máquina *Superflux NE*

- Material de construção da máquina: aço inox
- Temperatura máxima de trabalho: 140°C
- Bomba centrífuga com velocidade de 45 L/kg/min e pressão de 1,2 kgf/cm²
- Capacidade para trabalhar com relações de banho variáveis, sendo possível tingir lotes de pequeno tamanho. O limite da relação de banho é especificado a seguir:
 - Baixa relação de banho: 1:4
 - Alta relação de banho: 1:8
- Possui sistema de colchão de ar (*Air Pad*)
- A velocidade do fluxo da solução pode ser controlada a partir da bomba de reciclo, podendo-se obter a velocidade adequada para o tingimento de uma grande variedade de fibras têxteis.
- Possui um sistema automático de controle capaz de manter a pressão constante no sistema.

2.4 – Aplicação dos corantes às diferentes fibras

A fixação do corante à fibra está associada com o rendimento tintorial alcançado no processo e com as características de solidez exigidas no tingimento de uma certa fibra, conforme Robledo (1995).

As condições nas quais é efetuada a difusão e ligação do corante com a fibra, são específicas para cada sistema de tingimento. Uma classificação dos diversos tipos de corantes, é proposta por Araújo e Melo e Castro (1984), conforme é apresentado na Tabela 2.3, recomendando-se o uso adequado destes no tingimento de uma ampla variedade de fibras.

Atualmente existem mais de 25 mil marcas de corantes, correspondentes a 5 mil espécies químicas definidas. Isso faz com que um mesmo corante seja produzido por diferentes fabricantes sob designações comerciais diferentes. Algumas vezes um mesmo corante é rotulado de maneira diferente dependendo de seu uso no tingimento das diversas fibras têxteis. Por exemplo, certos corantes *Acetaquinona* são vendidos sob a

designação *Nylonquinona* para o tingimento das poliamidas, outros corantes *Neolane* adquirem a designação *Neonyl* para o seu emprego nas poliamidas.

Tabela 2.3 – Aplicação dos corantes às diferentes fibras, conforme Araújo e Melo e Castro (1984).

Tipo de Fibra →	Protéica (lã, seda)	Celulósica (algodão, viscose)	Acetato e Triacetato	Poliamida	Poliéster	Acrílica
Tipo de corante ↓						
Ácido	XX	—	—	XX	—	—
Azóico	—	XX	X	X	X	X
Básico (ou catiónico)	—	—	—	—	—	XX
De Cuba	X	XX	—	—	—	—
De Cuba solubilizado	X	XX	—	—	X	—
Direto	X	XX	—	X	—	—
Disperso	—	—	XX	XX	XX	XX
Ftalocianina	—	XX	—	—	—	—
Complexos metálicos	XX	—	—	XX	—	—
A Mordente	XX	—	—	—	X	—
De Oxidação	—	X	—	—	—	—
Pigmento (*)	X	X	X	X	X	X
Reativo	XX	XX	—	X	—	—
De Enxofre	—	XX	—	—	—	—
Observações:						
XX Muito Adequado						
X Adequado em certos casos						
— Não se adequa						
(*) Não pode ser considerado um verdadeiro corante						

A terminologia dos diversos corantes é muito complicada e nenhuma regra rege a sua designação. Não é possível pensar em designar os corantes pelo nome de sua constituição química, pois é muito complicado para os consumidores, e também os fabricantes dos corantes não querem divulgar a constituição dos seus produtos, pelo menos durante a vigência das patentes que os protegem.

Os corantes artificiais que estão disponíveis no mercado são apresentados em forma de pó, de pastas ou de suspensões. Na maioria das vezes, os produtos em pó não são produtos puros, pois são misturas íntimas de corantes e de cargas inertes do ponto-de-vista de tinturaria, como: sulfato de sódio, cloreto de sódio, carbonato de sódio e dextrina. No entanto, alguns corantes são vendidos sem carga, como os produtos para uso farmacêutico ou certos corantes cristalizados, como o verde brilhante e o violeta cristalizado. As bases dos corantes básicos e os corantes solúveis em solventes são também freqüentemente isentos de cargas. Em alguns casos, certos corantes são oferecidos em forma de pastas aquosas, pois operações de secagem depois do processo de tingimento freqüentemente apresentam inconvenientes, seja pela sua conservação ou pela sua utilização posterior. Os corantes de cuba, como o corante índigo, são vendidos normalmente na forma de pasta, pois neste estado, são facilmente misturados com certos produtos que são necessários à sua redução. Em casos bastante raros, os corantes são oferecidos no estado de solução concentrada, a única forma de conservar certos azuis e violetas ácidos, que por serem muito higroscópios, formam grumos na atmosfera úmida. É o caso do índigo, que é vendido algumas vezes, na sua forma reduzida, Esit (1988).

Do ponto-de-vista das propriedades de tingimento, as fibras têxteis podem ser agrupadas em três grandes grupos: protéicas, celulósicas e hidrofóbicas.

A interação fibra-corante é muito dependente das propriedades físicas e químicas dos corantes, da natureza química da estrutura microscópica dos corantes e das fibras, Cegarra *et al.* (1992). A seguir será apresentado um breve resumo dos tipos de corantes, sendo que uma abordagem mais detalhada dos mesmos, envolvendo a estrutura e propriedades, pode ser encontrada em Trotman (1984).

2.4.1 – Corantes para fibras protéicas (lã, seda, etc)

A lã é quantitativamente e qualitativamente a mais importante matéria-prima têxtil de origem animal. A massa específica aproximada desta fibra é de $1,32 \text{ g/cm}^3$. A higroscopicidade da lã é muito alta, chegando a absorver até 40% do peso seco de umidade, sem dar a sensação de estar úmida. Conforme apresentado na Tabela 2.3, os principais corantes para as fibras protéicas são os corantes ácidos, complexos metálicos e reativos.

Os corantes ácidos ou aniônicos são caracterizados pela presença, na sua molécula, de um ou vários agrupamentos ácidos, tais como: $-SO_3H$ e $-COOH$. Os produtos comerciais são, na maior parte dos casos, sais de sódio ou de potássio. São corantes de fácil aplicação e com uma ampla variedade de cores, normalmente utilizados em fibras animais em banho ácido, e algumas vezes em banho neutro e excepcionalmente em banho alcalino. Têm pouca afinidade pelas fibras vegetais com exceção da juta. Têm elevado brilho, boa solidez à luz, mas a solidez aos tratamentos úmidos nem sempre é satisfatória.

Os corantes a mordente resultam dos corantes ácidos com a presença de um metal (mordente), o qual reforça a ligação fibra-corante, aumentando a solidez. A aplicação deste tipo de corante tem sido evitada em função da presença de metais pesados nos efluentes da tinturaria.

Nos corantes complexos metálicos já está incorporado o metal na sua estrutura, sendo assim, a sua aplicação é mais rápida. A solidez à lavagem é intermediária entre os dois tipos de corantes anteriores.

Os corantes reativos são os corantes que, como o nome indica, reagem com a fibra, mas também se hidrolisam com facilidade, exigindo um elevado controle das condições do processo de tingimento. Estes corantes possuem uma boa solidez.

2.4.2 – Corantes para fibras celulósicas

A celulose é um polímero natural, um polissacarídeo formado por sucessivos grupos β - *glucose* com a fórmula estrutural representada na Figura 2.6. O grau de

polimerização é representado pela letra n e geralmente oscila entre 2.000 e 3.000. As cadeias estão unidas por pontes de hidrogênio, formando estruturas ordenadas onde se tem regiões cristalinas alternando-se com regiões amorfas.

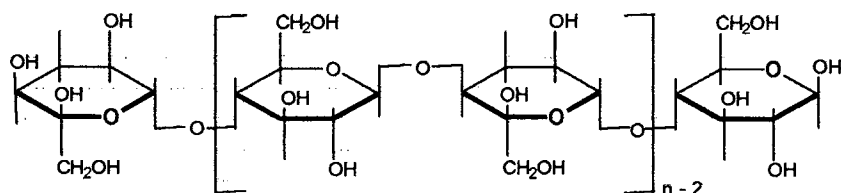


Figura 2.6 – Representação da fórmula estrutural da celulose.

A unidade monomérica contém três grupos hidroxila: um primário, no carbono 6 e dois secundários, no segundo e no terceiro carbono, formando grupos α -glicol. O grupo hidroxila do carbono 2 possui maiores propriedades ácidas, tendo um maior grau de reatividade em condições alcalinas. O menos reativo é o grupo hidroxila do carbono 3.

O algodão é a fibra celulósica mais conhecida, e pertence à família das malváceas, que possui uma série de subtipos. O algodão corresponde a aproximadamente 50 a 60% de todas as matérias-primas têxteis, Erhardt *et al.* (1973b). O algodão tem uma massa específica aproximada de $1,55 \text{ g/cm}^3$, e a forma das fibras é a de tubos achatados, com diâmetros que variam entre 12 e 20 μm , e comprimentos de fibra que variam entre 13 e 49 mm, segundo o tipo e a região de procedência. A Tabela 2.4 apresenta uma seqüência de intervalos para o comprimento característico da fibra de algodão, segundo o país de procedência. As fibras sofrem torção pela tensão superficial de forma helicoidal, sendo distribuídas de maneira irregular sobre o comprimento da fibra e assumindo as formas de “S” e “Z”, como é mostrado na Figura 2.7.

Nas fibras vegetais, existem múltiplas variações que vão afetar o processo de tingimento, tais como a proporção entre as regiões cristalinas e amorfas da fibra, tipo de

impurezas incrustadas, como materiais oleosos e ceras. Isso pode ser traduzido em uma diferença na afinidade.

Tabela 2.4 – Comprimento da fibra do algodão segundo o país de origem, de acordo com Erhardt *et al.* (1973b).

País de origem	Comprimento da fibra (polegadas)	Comprimento da fibra (mm)
Índia	1/2 - 1 5/16	~ 13 - 33
Paquistão	7/8 - 1 1/32	~ 22 - 26
Brasil	15/16 - 1 1/4	~ 24 - 32
Turquia	1 - 1 1/16	~ 25 - 27
Rússia	1 - 1 3/32	~ 25 - 28
EUA	1 - 1 5/16	~ 25 - 33
Sea Island*	1 15/16	~ 49
Observações:		
* Algodão Sea – Island vem da América Central e das ilhas em volta da Flórida.		

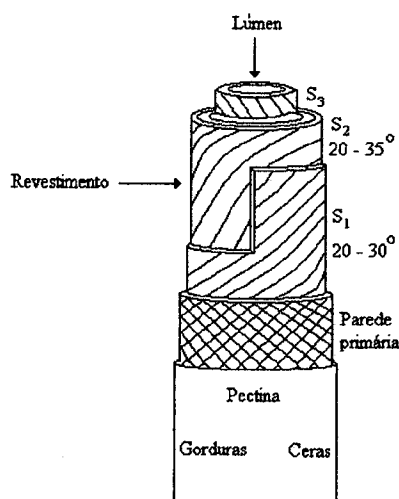


Figura 2.7 – Esquema representativo de uma fibra de algodão, Trotman (1984).

ESSES
Existe uma grande variedade de corantes para o tingimento da celulose com grandes diferenças no que diz respeito a sua aplicação e solidez, desde muito pobres até elevados índices de solidez. A seguir é feita uma breve descrição dos corantes mais utilizados para o tingimento deste tipo de fibra, conforme Araújo e Melo e Castro (1984).

Corantes Diretos - Estes corantes poderiam estar compreendidos dentro do grupo dos corantes ácidos, pois contêm o agrupamento $-SO_3Na$. No entanto, por causa das suas propriedades particulares no processo de tingimento de fibras têxteis, parece mais lógico situá-los em outro grupo. Os corantes ácidos são empregados no tingimento de fibras vegetais, em banho neutro ou ligeiramente alcalino, e em certas fibras animais, em banho ligeiramente ácido ou neutro.

São corantes de baixo custo e de fácil aplicação. A solidez à luz é razoável, mas no que diz respeito à solidez aos tratamentos a úmido, é em muitos casos insatisfatória (não se aconselha a lavagem a temperatura superior a $40^{\circ}C$). A solidez pode, no entanto, ser aumentada por tratamentos posteriores, permitindo a lavagem a $60^{\circ}C$, o que encarece o produto final tingido.

Corantes de Cuba - São corantes insolúveis em água, sendo solúveis, na presença de substâncias redutoras tais como o hidrossulfito de sódio, em meio alcalino de soda cáustica, onde são produzidos leuco-derivados, os quais possuem afinidade pelas fibras.

Os produtos tintos com leuco-derivados se reoxidam com o ar, regenerando o corante inicial e obtendo-se produtos de um alto grau de solidez à lavagem e à luz. Os corantes a cuba não produzem reações características com sais de estanho, o que os diferencia dos corantes ao enxofre.

Pode-se destacar dois grupos dentro dos corantes a cuba: os indigóides, sendo o principal elemento o índigo, que possui a propriedade de sublimar-se em alta temperatura, produzindo vapores com coloração; e o grupo dos antraquinônicos, sendo o principal elemento o azul indantreno. O seu preço é bastante elevado e o tempo de aplicação é longo, mas conduzem a ótimos níveis de solidez.

Corantes ao Enxofre - Conforme Giraldo (1979), os corantes de enxofre são corantes orgânicos sintéticos que contêm enxofre, tanto como parte integrante do grupo cromóforo, como também nas cadeias polisulfúricas. São insolúveis em água, possuem

um alto poder de tingimento e são utilizados para tingir fibras celulósicas preferencialmente, mas também podem ser utilizados no tingimento de poliamidas. Os corantes de enxofre podem ser classificados em três grandes categorias: corantes convencionais, insolúveis em água; corantes leuco, solúveis em água; e corantes solubilizados.

Os corantes ao enxofre de maneira tradicional são vendidos em forma de pó. Para sua aplicação nas fibras celulósicas, o corante deve ser levado primeiramente à forma de produto leuco, o qual é solúvel em água. O leuco, derivado do corante formado, se encontra no banho alcalinizado, parte dissolvido e parte em estado de colóide; a fibra se incha, e absorve o banho que contém o leuco do corante, realizando-se provavelmente um processo de absorção e adsorção. A segunda fase do processo de tingimento é a oxidação. O produto impregnado com a solução leuco é escorrido e exposto ao ar ou à ação de oxidantes mais enérgicos, que transformam o produto leuco no corante insolúvel, ficando fixado na fibra depois de um certo tempo, de acordo com Peretti (1979).

Embora a base de sua aplicação seja a mesma que a dos corantes a cuba, o seu preço é substancialmente mais baixo, mas a solidez é inferior. Utilizam-se sobretudo para tonalidades escuras.

Corantes Reativos - São corantes relativamente recentes, que conduzem à formação de fortes ligações com a fibra, e como tal, apresentam boa solidez (mas nem sempre tão boa como os corantes a cuba). Dada a sua facilidade de aplicação e os bons resultados obtidos, são, hoje em dia, os corantes mais utilizados na Europa e no Brasil, para as fibras celulósicas.

Corantes Azóicos - Um certo número de corantes azóicos podem ser aplicados sobre fibras vegetais, empregando-se um processo particular. O material têxtil a ser tingido é impregnado com uma solução alcalina de naftol, o corante é formado diretamente sobre a fibra, quando é submerso em uma solução de uma base dinitrogenada. São particularmente interessantes para as tonalidades avermelhadas, difíceis de conseguir com outros corantes. São também conhecidos por naftóis.

Corantes de oxidação - São corantes formados no interior da fibra por oxidação em meio ácido de uma molécula pequena. A anilina, outras aminas e certos amino-fenóis podem ser adsorvidos pelas fibras vegetais ou animais, sejam diretamente

ou depois de ser mordentadas com sais metálicos, e produzir por oxidação, produtos quinônicos coloridos. Aplicam-se mais no processo de estamparia do que no processo de tingimento.

Ftalocianinas - O emprego das Ftalocianinas no tingimento de fibras têxteis é muito limitado, devido à sua baixa solubilidade, sendo um grupo muito restrito de corantes. Normalmente, possuem tonalidades azul-turquesa e são compostos por um complexo metálico. Numerosas patentes cobrem a preparação de diversos derivados da Ftalocianina, mas ainda se tem um número bastante reduzido de corantes no mercado.

A solução mais simples para evitar a baixa solubilidade deste tipo de corante consiste em sulfonar o produto. Desta forma, são obtidos os corantes diretos, de belas tonalidades, mas de baixa solidez à lavagem, Esit (1988).

2.4.3 – Corantes para Fibras Hidrofóbicas

A comissão de Comércio Federal dos Estados Unidos define o poliéster como uma fibra que contém um éster e um ácido carboxílico aromático substituído (pelo menos em 85% em peso). O polímero mais comum nas fibras de poliéster é o tereftalato de polietileno, um polímero de condensação fabricado a partir do dimetil tereftalato e etileno glicol. O polímero de tereftalato é fiado por fusão em fibras de poliéster, que são processadas mais adiante, em filamentos contínuos ou em fios de fibras cortadas.

O poliéster é o polímero sintético de maior popularidade no mundo, usado atualmente na fabricação de fibras. Os usos para a fibra de poliéster em têxteis incluem confecções, acessórios para uso doméstico, tais como tapetes, cortinas, capas de chuva, gravatas, roupa em geral e artigos de malha e tricô de todos os tipos; e tecidos industriais, tais como cintos de segurança e tecidos para o interior dos automóveis. As fibras de poliéster são resistentes à abrasão, à luz do sol e à maior parte dos compostos químicos mais comuns, incluindo ácidos, álcalis e produtos alvejantes.

Conforme Erhardt *et al.* (1973c), as fibras de poliéster possuem alta elasticidade e estabilidade de forma. São termoplásticas, resistentes à rotura e ao desgaste; a sua solidez em estado úmido é igual a solidez em estado seco e apresentam alta resistência às influências da luz e condições climáticas, bem como aos insetos nocivos e à

formação de bolor. Seu poder de absorção de água está entre 0,3 e 0,5 % e a sua massa específica pode oscilar entre 1,22 e 1,38 g/cm³.

Para o tingimento desta fibra em particular, são utilizados os corantes dispersos, os quais são insolúveis em água, formando uma dispersão aquosa (daí o seu nome). Podem ser empregados também para tingir ou estampar outras fibras consideradas hidrofóbicas, como o nylon, o acetato de celulose, fibras acrílicas e ocasionalmente outras fibras, mas o seu maior consumo é no tingimento do poliéster. No caso da fibra de poliéster, embora a sua fixação seja difícil (pois são necessárias temperaturas superiores ao ponto de ebulição da água ou então a presença de aditivos especiais), os níveis de solidez são muito bons (exceto nos casos da solidez à sublimação, a qual tem importância no decorrer da prensagem). Os corantes dispersos não são completamente insolúveis em água. Valores publicados para a solubilidade de alguns corantes dispersos são apresentados na Tabela 2.5, conforme Perkins (1996a, 1996b).

Tabela 2.5 – Solubilidade em água de alguns corantes dispersos, conforme Perkins (1996a, 1996b).

Corantes Dispersos C.I. Disperso	Tipo Químico	Solubilidade em água (mg/L a 80°C)
Laranja 1	Azo	0,7
Vermelho 9	Antraquinona	8,2
Vermelho 15	Antraquinona	5,4
Laranja 3	Azo	9,2
Vermelho 11	Antraquinona	9,3
Amarelo 1	Azo	5,2

Conforme Cunningham (1995), os corantes dispersos são não-iônicos e são aplicados em fibras de poliéster desde finas dispersões aquosas estabilizadas com agentes dispersantes. Esse tipo de corante é caracterizado por ter uma limitada solubilidade na água, mas sua solubilidade é essencial no processo de tingimento à medida que são dissolvidos na fase aquosa.

No processo de tingimento de fibras de poliéster ocorrem as seguintes etapas:

- Dispersão do corante no banho de tingimento;
- Transferência de massa por convecção para a superfície da fibra;
- Absorção do corante na superfície da fibra;
- Difusão do corante dentro do polímero;
- Fixação do corante na fibra.

A concentração máxima de corante admitida pela fibra de poliéster durante o processo de tingimento é definida como a concentração de saturação, e está influenciada pelo tamanho das partículas de corante que conformam a dispersão, e pela natureza química do agente dispersante e do corante utilizados.

A temperatura freqüentemente empregada no tingimento de poliéster oscila em torno de 130°C, o que exige uma pressurização do reator no qual é efetuado o tingimento. Processos de tingimento com esse tipo de fibra também podem ser efetuados a 100°C, ou temperaturas inferiores sempre que sejam adicionados agentes auxiliares no banho de tingimento.

Algumas vezes são usados auxiliares em processos pressurizados efetuados a temperatura acima do ponto de ebulição da água. Os compostos auxiliares permanecem na fibra depois de ser efetuado o tingimento, ou podem ser vaporizados no processo posterior de secagem do material tingido.

Os corantes dispersos são caracterizados de maneira geral de acordo com a sua solidez à sublimação em três grupos genéricos: baixa, média e alta energia. Essa classificação é usada freqüentemente para predizer o comportamento de um dado corante no processo de tingimento, encontrando-se que os corantes de alta energia apresentam uma pobre igualação e cobrimento, comparados aos de baixa energia.

2.4.4 – Corantes para Poliamidas

De acordo com Erhardt *et al.* (1973c), a matéria-prima das poliamidas é a caprolactam ou sal de nylon. As poliamidas são chamadas, como nos Estados Unidos, de nylon. Para distinguir os diversos tipos usa-se o número de átomos de carbono que

existem nas moléculas da matéria-prima. PA 6, nylon 6 ou perlon, é o policaprolactam, uma poliamida que se origina do ϵ - Caprolactam $(\text{CH}_2)_5\text{CONH}$.

PA 66, nylon 66 é a poliamida que se origina do sal de nylon ou sal AH. O sal de nylon é obtido da hexametilodiamina (1,6 Diaminohexano) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ e ácido adípico $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$. PA 11, nylon 11 é uma poliamida de fórmula $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$.

Na Tabela 2.6 são apresentadas os valores da massa específica para os três tipos de poliamidas mencionados acima.

Tabela 2.6 – Valores de massa específica para alguns tipos de poliamidas, de acordo com Erhardt *et al.* (1973c).

Tipo de Fibra	Massa específica (g/cm^3)
PA 6	1,14 – 1,15
PA 66	1,14
PA 11	1,04

As características físicas do nylon fazem com que esta fibra seja ideal para elaborar produtos de uso doméstico, tais como calçados, tapetes e tecidos industriais.

O nylon possui, nos extremos das macromoléculas, os mesmos grupos que as fibras protéicas, mas em muito menor número do que estas. Como tal, é possível, em princípio, aplicar os mesmos corantes para as fibras protéicas, embora se espere níveis de saturação (quantidade máxima de corante que a fibra pode adsorver) relativamente baixos.

Os corantes ácidos contêm usualmente agrupamentos $-\text{SO}_3\text{H}$ em sua estrutura e são usados em fibras que contêm grupos básicos que podem interagir com estes agrupamentos ácidos. As fibras que contêm alguns grupos amino livres ($-\text{NH}_2$) são tingidas com corantes ácidos. O nylon é a fibra sintética mais importante que contém essa característica, conforme Perkins (1996a).

2.4.5 – Corantes para Fibras Acrílicas

Acrílico é o nome genérico de uma fibra que contém pelo menos 85 % em peso de unidades de acrilonitrila, sendo os 15 % restantes de uma fibra constituída por outros monômeros.

As fibras de acrílico por sua baixa massa específica ($1,17 \text{ g/cm}^3$) e as suas excelentes propriedades de isolamento térmico são largamente utilizadas no vestuário de inverno, sendo a fibra sintética preferida para substituir a lã, conforme Perkins (1997b).

As fibras acrílicas possuem normalmente grupos com características aniônicas, e portanto, afinidade aos corantes catiônicos (ou básicos). Estes corantes conduzem a ótimos níveis de solidez, mas a sua aplicação exige cuidados especiais para a obtenção de produtos com um alto nível de uniformidade. Podem também ser aplicados os corantes dispersos para obter tonalidades claras.

De acordo com Fulmer (1994), os corantes básicos ou catiônicos são denominados dessa forma pelo fato de que uma vez dissolvidos na água formam cátions coloridos. O mecanismo de tingimento com esta classe de corantes é relativamente simples se o tintureiro tem conhecimento de certos pontos fundamentais, tais como: os valores dos fatores de saturação do corante, da fibra e do retardante, os fatores que influenciam o processo de tingimento, e os compostos auxiliares que são adicionados no banho.

Uma vez que o corante é dissolvido na água e são formados os cátions coloridos, três fases fundamentais são apresentadas no processo, as quais são mencionadas a seguir:

- Absorção das moléculas do corante na superfície da fibra;
- Difusão do corante absorvido no interior da fibra;
- Equilíbrio do corante dentro da fibra, onde as moléculas do corante carregadas positivamente tem encontrado sítios ativos na fibra com carga negativa. Essa fase é denominada de migração e/ou fixação.

Neste trabalho foi considerada que a adsorção de corante ocorre apenas na superfície da fibra, sendo esta considerada no modelo desenvolvido como rígida e impermeável.

Os corantes básicos são muito substantivos. Além disso, abaixo da temperatura de transição vítrea da fibra, a fixação é quase nula, mas acima deste valor dá-se uma rápida fixação, o que causa problemas de igualação. Para reduzir este fenômeno, são utilizados agentes retardantes que podem ser de dois tipos:

- Catiônicos, indo competir com o corante igualmente catiônico, na fixação na fibra.
- Aniônicos, formando um complexo de adição como o corante, mantendo este em solução coloidal.

Existem também processos de regular a velocidade de tingimento sem recorrer a retardantes. O mais utilizado consiste em regular a subida de temperatura de acordo com a percentagem de esgotamento (avaliada por colorimetria contínua), de forma a que este valor tenha um aumento constante com o tempo.

O tingimento das fibras acrílicas com corantes básicos inicia-se normalmente a 60°C, aumentando lentamente a temperatura, sobretudo na zona dos 80–90°C, até atingir os 98–100°C. O pH do banho deve ser de 4 a 5.

A solidez dos corantes básicos sobre as fibras acrílicas é bastante boa, quer nos tratamentos a úmido, quer à luz, conforme Araújo e Melo e Castro (1984).

2.4.6 – Pigmentos

Os pigmentos são substâncias corantes insolúveis que são depositadas na superfície da fibra e fixadas por “colagem”. São aplicáveis a todos os tipos de fibras. Por não haver qualquer afinidade ou ligação direta com a fibra, essas substâncias não são consideradas como verdadeiros corantes.

A sua aplicação em processos de tingimentos de fibras têxteis é relativamente restrita. Pelo contrário, em estamperia encontram enorme aplicação, pois seu emprego é bastante fácil, sem precisar de vaporização para a sua fixação. É por isso que mais da metade dos produtos estampados são feitos a base de pigmentos.

A solidez à lavagem dos pigmentos pode ser bastante boa, mas o seu ponto fraco é a solidez à fricção. Assim, a fricção provoca a destruição da camada superficial da resina (produto utilizado na “colagem” do pigmento), provocando um apreciável

manchamento. O toque dos tecidos pode também ser apreciavelmente alterado devido à presença da resina.

2.5 – Cinética do tingimento

Em qualquer sistema de tingimento, a transferência de massa ocorre a partir da região de altos potenciais para a região de baixos potenciais. O potencial químico instantâneo, chamado de “afinidade instantânea”, é a medida da força impulsora do processo de tingimento, a qual é anulada quando o processo de tingimento atinge o equilíbrio. Um método comumente usado para se obter o tempo de equilíbrio consiste em fazer uma série idêntica de testes de tingimento, a diversos intervalos de tempo, e estabelecer, para cada caso, a distribuição do corante na fibra e no banho. Se a variação na concentração do corante é proporcional ao incremento do tempo, então é necessário estender a duração do tingimento, até que a variação na distribuição do corante tenda a zero, neste caso, o estado de equilíbrio foi atingido.

Como é necessário realizar vários testes no caso em que se tem diversos corantes, os ensaios são bastantes laboriosos, demandando muito tempo para a determinação do tempo de equilíbrio. Isso poderia ocasionar uma possível alteração na estrutura das fibras, quando se trabalha com fibras protéicas, as quais sofrem uma maior alteração, em comparação com outras fibras têxteis. No caso dos corantes, também pode-se apresentar mudanças em sua estrutura, quando aparecem grupos ácidos, os quais reagem com as cadeias protéicas da fibra, produzindo uma progressiva hidrólise, e portanto, alterando-se o equilíbrio. Nesse caso, é preciso reduzir o tempo de equilíbrio, o qual pode ser feito incrementando-se a temperatura, produzindo-se um aumento no coeficiente de difusão do corante na fibra.

Em qualquer processo de tingimento de uma fibra têxtil estão presentes as etapas mencionadas a seguir:

- Desagregação das moléculas do corante;
- Difusão de corante no banho na direção da superfície da fibra;
- Absorção do corante na superfície da fibra;
- Difusão do corante dentro da fibra;
- Fixação do corante na fibra (adsorção).

A velocidade de adsorção é relativamente rápida, em comparação com a velocidade de difusão dentro da fibra, que é afetada pelo estado de agregação do(s) corante(s), pelo diâmetro dos poros do material têxtil a ser tingido, pela morfologia das fibras e dos poros, pela estrutura da fibra, e pelas forças elétricas presentes na interação fibra-corante.

Quando o estado de agregação é alto, a velocidade de difusão diminui, atingindo algumas vezes o valor zero. Nesse caso, o corante chega na superfície da fibra sem conseguir penetrá-la (não ocorre tingimento), conforme Cegarra *et al.* (1992).

Em muitos processos de tingimento, algumas vezes o corante não é uniformemente fixado, tendo-se um acúmulo de corante em determinadas regiões do material têxtil que é tingido, e conseqüentemente obtendo-se baixos níveis de uniformidade. Problemas deste tipo são devidos a uma pobre difusão do corante para a fibra, causada por uma escolha inadequada do corante, ou por condições inadequadas de operação ao longo de um dado processo.

A velocidade de difusão dos corantes na fibra têxtil dão uma idéia bastante clara da velocidade total do processo, e influenciam diretamente a qualidade final do produto têxtil que é tingido. É por isso que a cinética do tingimento é determinada pela difusão do corante no banho e sobretudo no interior da fibra.

2.5.1 – Isotermas de Adsorção

Através das isotermas são relacionadas a concentração de corante na fibra com a concentração do corante no banho de tingimento a uma dada temperatura, no estado de equilíbrio. A seguir são apresentadas algumas das isotermas encontradas na literatura.

2.5.1.1 – Isoterma de Nernst

$$[C]_f = K [C]_s \quad (2.7)$$

onde $[C]_f$ e $[C]_s$ expressam, respectivamente, as concentrações do corante na fibra e no banho de tingimento, e K é o coeficiente de partição entre a fibra e o banho. A

tendência da relação da concentração de corante na fibra versus a concentração de corante na fase líquida é linear, e finaliza exatamente no ponto de saturação da fibra. Essa isoterma é característica do tingimento do poliéster com corantes dispersos.

2.5.1.2 – Isoterma de Freundlich

$$[C]_f = K [C]_s^x \quad (2.8)$$

onde K é uma constante, e x é o expoente que é característico do sistema fibra-corante considerado, cujo valor oscila entre 0,5 e 0,8.

A equação (2.8) pode ser linearizada, obtendo-se a equação (2.9).

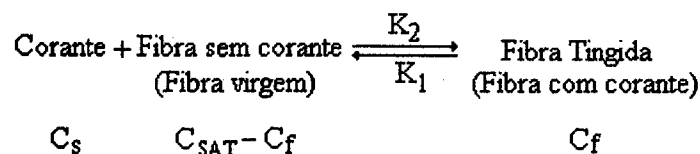
$$\text{Log } [C]_f = \text{Log } K + x \text{Log } [C]_s \quad (2.9)$$

2.5.1.3– Isoterma de Langmuir

Enquanto a isoterma de Freundlich tem uma base empírica, a isoterma de Langmuir é obtida a partir de princípios cinéticos do processo de tingimento. Sua hipótese básica é que o corante é adsorvido pela fibra em sítios específicos. Como as moléculas vão ocupando sítios dentro da fibra, a adsorção do corante vai diminuindo com o tempo, devido a saturação da fibra. É suposto que a fibra adsorve uma concentração de corante, $[C]_f$ (g corante/kg de fibra), que está em equilíbrio com a concentração de corante no banho de tingimento, $[C]_s$ (g de corante/L de banho).

Quando todos os sítios da fibra são ocupados pelo corante, a concentração é chamada de concentração de saturação, e é simbolizada por $[C]_{SAT}$.

No processo de tingimento ocorre:



Se o corante é continuamente removido da superfície da fibra, a velocidade de desorção pode ser escrita conforme a equação (2.10).

$$-\frac{d[C]_f}{dt} = K_1 [C]_f \quad (2.10)$$

A velocidade de adsorção com referência ao corante em solução é igual ao corante na fibra, mas com sinal oposto.

$$-\frac{d[C]_s}{dt} = \frac{d[C]_f}{dt} = K_2 [C]_s ([C]_{SAT} - [C]_f) \quad (2.11)$$

No estado de equilíbrio as velocidades de adsorção e desorção são iguais, obtendo-se a equação (2.12).

$$K_1 [C]_f = K_2 [C]_s ([C]_{SAT} - [C]_f) \quad (2.12)$$

onde a constante de equilíbrio é definida conforme a equação (2.13), e K_2 e K_1 são as constantes de velocidade de adsorção e desorção, respectivamente, de corante no sistema estudado.

$$K = \frac{K_2}{K_1} \quad (2.13)$$

Substituindo-se a equação (2.13) na equação (2.12) é obtida a concentração de corante na fibra no equilíbrio.

$$[C]_f = \frac{K [C]_s [C]_{SAT}}{1 + K [C]_s} \quad (2.14)$$

2.5.1.4 – Isoterma de BET

A isoterma de BET expressa pela equação (2.15), é freqüentemente usada para estimar a área superficial de um dado adsorvente (Knaebel (1995)).

$$[C]_f = \frac{K [C]_{SAT} [C]_r}{(1 + (K - 1)[C]_r)(1 - [C]_r)} \quad (2.15)$$

onde K é uma constante, $[C]_{SAT}$ é a concentração de saturação, e $[C]_r$ é a concentração reduzida definida pela equação (2.16).

$$[C]_r = \frac{[C]_s}{[C]_{SAT}} \quad (2.16)$$

O termo $[C]_s$ é a concentração da espécie química estudada na fase líquida.

Quando os poros estão completamente cheios, a concentração reduzida, $[C]_r$, tende a unidade.



2.6 – Descrição de alguns modelos e estudos referentes ao tingimento de fibras

A modelagem do processo de tingimento tem sido objeto de estudo por parte de diversos pesquisadores, tendo-se como objetivo principal encontrar as condições ótimas do processo de tingimento de uma dada fibra e minimizar o tempo dos diversos estágios que fazem parte de um dado processo, com o menor consumo energético. Muitos esforços têm sido feitos analisando-se o fenômeno ao nível macroscópico, sem o aprofundamento na descrição do fenômeno em escalas inferiores, onde efetivamente ocorrem as interações fibra-corante. A seguir são descritos alguns trabalhos encontrados na literatura.

Telegin (1998) desenvolveu um modelo matemático que pode ser utilizado no processo de tingimento de fibras têxteis e no processo posterior de lavagem. O modelo considera a influência de um termo convectivo em um modelo de uma única fibra, de geometria cilíndrica, e sobre um agrupamento de fibras de mesma geometria, dispostas sobre os vértices de um triângulo. No estudo é mostrada a dependência da velocidade de transferência de massa de um corante do banho para a fibra em função da velocidade do fluxo, da viscosidade da solução que contém o corante e do coeficiente de difusão da espécie química de interesse que está solubilizada no banho. Também é mostrado como o arranjo estrutural do agrupamento de fibras apresenta uma pequena influência sobre o coeficiente de transferência de massa, considerando-se uma velocidade de fluxo fixa, e uma maior influência para o caso em que a pressão no sistema é alterada.

Os resultados podem ser usados na prática para calcular o coeficiente de transferência de massa, quando a convecção está presente, sendo necessário conhecer parâmetros intersticiais e o arranjo estrutural das fibras, assim como a velocidade do fluxo do banho de tingimento através dos empacotamentos de fio, ou informação referente à queda de pressão no sistema ao longo do processo.

Yoshida *et al.* (1993) desenvolveram dois tipos de fibras de quitosana (ChF-A e ChF-B), sendo avaliada a capacidade de adsorção destas e de uma fibra de quitosana original na recuperação de corantes ácidos. No estudo foi desenvolvido um modelo matemático que emprega uma isoterma de BET para o cálculo da concentração adsorvida pela fibra. Os resultados obtidos mostram que as máximas concentrações para a fibra original (ChF) e para as fibras modificadas (ChF-A e ChF-B) oscilam entre 10; 6 e 3,2 mol/kg de fibra, respectivamente, para uma concentração inicial de corante de 1 mol/dm³, a temperatura correspondente de 298K. A quantidade de corante adsorvido aumenta com o aumento da concentração de corante inicial adicionada ao banho, e decresce com o aumento da temperatura. Os dados de concentração de corante no equilíbrio na fibra, em solução quase neutra (pH = 6,9) foram obtidos com a ajuda da isoterma de BET, e em solução ácida (pH ≤ 4,0), por meio de uma isoterma de Langmuir. O comportamento das curvas é exponencial e crescente para pH = 6,9, enquanto que, para pH ≤ 4,0, a isoterma obtida apresentou um comportamento retangular. A influência da concentração de sal no processo de adsorção na recuperação de corante pela fibras de quitosana, também foi avaliada, encontrando-se que a presença

de sal inorgânico, favorece o processo de transferência de massa do corante do banho para a fibra.

Bae *et al.* (1997) estudaram o comportamento da difusão/adsorção de dois corantes reativos do tipo monoclorotriazina (MCT) sobre celulose, usando-se uma ampla variedade de concentrações de sulfato de sódio a uma temperatura de 80°C. No desenvolvimento do modelo é feita a hipótese de que a concentração total da espécie química de interesse é descrita pela equação (2.17).

$$C = P C_m + C_{im} \quad (2.17)$$

onde C_m ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) é a concentração de corante presente no banho de tingimento, que está sendo movimentado através da fibra, C_{im} ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) é a concentração do corante sobre a parede do poro da celulose, e a variável P ($\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) corresponde ao volume do poro da celulose inchada por unidade de peso da fibra seca. Se o grau de inchamento, S (dm^3 de celulose inchada / kg de fibra seca) é levado em consideração, é obtida a fração P/S , que corresponde à fração acessível de água no volume total de celulose inchada, sendo equivalente à porosidade da fibra. Para explicar a adsorção de corante sobre a fibra têxtil, o modelo desenvolvido emprega uma isoterma do tipo Langmuir. Os resultados encontrados mostram, como era de se esperar, que o coeficiente de difusão aumenta abruptamente com o incremento na concentração de corante no banho, até o ponto em que a fibra é saturada, ou seja, é atingido o equilíbrio. O efeito da concentração de sal no banho de tingimento também foi estudado, obtendo-se aumentos no coeficiente de difusão do corante para a fibra quando a concentração de sal é aumentada.

Etters (1996) fez uma revisão dos esquemas de esgotamento e migração no processo de tingimento de uma fibra de poliéster. O modelo proposto é solucionado mediante o Método de Diferenças Finitas. Os resultados mostram que a percentagem de esgotamento do corante no banho, aumenta com o aumento do tempo de processo, obtendo-se um comportamento parabólico para a adsorção do corante pela fibra a baixas temperaturas (105, 115 e 125°C), e linear para a temperatura máxima estudada, 135°C. É mostrado também que o tingimento de fibras de poliéster é favorecido com o aumento da temperatura, para um tempo fixo, obtendo-se as maiores percentagens de

esgotamento do corante no banho na temperatura máxima de tingimento (135°C), que corresponde à temperatura de transição vítrea da fibra. Técnicas de esgotamento lineares são ideais para promover a transferência de massa uniforme do corante contido na solução para a fibra, o que produz um alto nível na uniformidade do produto final tingido.

Neste trabalho, também é avaliado e correlacionado o comportamento do coeficiente de distribuição de corante na fibra com o coeficiente de difusão, obtendo-se um comportamento exponencial descendente para essa relação.

Esta conclusão mostra que aumentos no coeficiente de difusão ocasionam um aumento na substantividade, produzindo-se uma alta fixação do corante nas camadas externas da fibra, impedindo-se a difusão do mesmo para as camadas internas. Nesse caso, é conveniente a adição de agentes inibidores que permitam a transferência de massa uniforme da espécie química de interesse do banho para a fibra, e contribuam para minimizar a percentagem de migração do corante em etapas posteriores.

Maillo *et al.* (1998) estudaram a influência da temperatura sobre a velocidade de tingimento de fibras de acrílico, sendo calculados os coeficientes de difusão, a energia de ativação e a temperatura de transição a diferentes percentagens de relaxação. Os resultados obtidos indicam que aumentos na percentagem de relaxação e na temperatura do processo ocasionam um aumento na quantidade de corante adsorvido pela fibra.

Lallam *et al.* (1997) realizaram um estudo sobre a influência do tamanho das moléculas de corante no processo de tingimento do poliéster. Para isso foi analisado o desempenho de quatro corantes dispersos Terasil (Violeta BL, Azul BG, Amarelo 4G e Vermelho BL) sobre duas amostras de tecido plano de poliéster, sendo uma amostra constituída de microfibras de 10 µm de diâmetro, e a outra de microfibras de 20 µm. As isotermas de adsorção apresentaram uma tendência parabólica quando o tamanho das moléculas de corante é muito pequeno, e linear para os tamanhos de moléculas de corante maiores. As isotermas de adsorção para ambas as amostras de poliéster seguem uma tendência similar, o que indica que o grau de cristalinidade é muito semelhante. Em todos os casos, o tecido constituído por fibras de diâmetro menor, adsorveram uma maior quantidade de corante, o que indica que uma diminuição do tamanho da fibra, poderá alterar de maneira conveniente a proporção de regiões amorfas, conduzindo a uma maior quantidade de corante adsorvido pela fibra.

Cunningham (1995) estudou o tingimento de poliéster e de misturas de poliéster-celulose, realizando uma análise detalhada das principais etapas (adsorção, difusão e clarificação), que ocorrem nesses processos de tingimento. Neste estudo também são estabelecidas as condições ótimas operacionais dos equipamentos empregados, os intervalos ideais dos parâmetros relevantes, e as principais curvas de processo utilizadas no tingimento de fios de poliéster em bobinas. Como principais resultados desse estudo, são apresentados de maneira gráfica os efeitos de algumas variáveis sobre os perfis de adsorção, sendo esses: - o efeito da concentração do corante disperso C.I Disperse Blue 79.1;- o efeito do tipo de fibra, sendo estudado nesse caso o corante Dispersol Rubine C-B; e - o efeito dos compostos auxiliares, avaliando-se o corante Dispersol Brown C-3G.

Uma classificação dos corantes dispersos de acordo com a solidez a sublimação também é feita neste estudo, sendo os corantes classificados em três grupos genéricos: baixa, média e alta energia. Essa classificação é usada frequentemente para prever o comportamento de um dado corante em um processo de tingimento, encontrando-se que os corantes de alta energia apresentam uma pobre igualação e cobertura, comparados aos de baixa energia.

Whitaker (1999) fez uma abordagem avançada, utilizando o Método da Média no Volume dos principais fenômenos que têm lugar no interior de um meio poroso, tais como: - Difusão e reação, em um sistema composto por duas fases (γ, κ), correspondendo a fase γ ao líquido, e a fase κ ao sólido, que é considerado como um corpo rígido e impermeável; - Condução de calor transiente, nesse caso, a fase líquida é denominada de fase β , e a sólida de fase σ , sendo esta última um sólido poroso. O modelo empregado é o modelo de uma única equação que leva em consideração os fenômenos e características associadas com ambas as fases; - Dispersão passiva em meios porosos, estudando-se a influência de um termo convectivo na transferência de massa de uma espécie química presente em uma solução para um sólido, que é considerado como corpo rígido e impermeável. Como resultado deste problema, é obtida a equação que descreve o transporte da espécie química estudada da fase líquida para a fase sólida. Essa equação possui um termo transiente, um termo convectivo e um termo difusivo, que tem associado um tensor dispersão total (\mathbf{D}^*), que por sua vez, é função do tensor difusividade efetiva (\mathbf{D}_{eff}) e do tensor dispersão hidrodinâmico (\mathbf{D});

- Avaliação do fluxo em um meio poroso homogêneo, derivando-se a equação de Darcy;
- Avaliação do fluxo em um meio poroso heterogêneo, o qual é caracterizado por possuir mudanças abruptas e significativas nas suas características morfológicas.

Ulson de Souza e Whitaker (1997) desenvolveram uma formulação para o tingimento de um único fio se deslocando com velocidade uniforme em um banho de tingimento infinito, utilizando o Método da Média no Volume para abordar o problema de transferência de massa.

Revello e Ulson de Souza (2000) apresentam a modelagem do processo de tingimento de fio em bobinas, a partir de duas escalas inferiores à macroescala: microescala e escala intermediária. As características das fibras e sua interação com a fase líquida são consideradas através do Método da Média no Volume, sendo obtida uma formulação rigorosa do processo, que permitirá prever eficientemente os perfis de concentração de corante na fase líquida (banho) e sólida (bobina) no processo de tingimento de fio em bobinas.

Revello *et al.* (2001), utilizando a modelagem desenvolvida no trabalho anteriormente citado, apresenta a metodologia utilizada para a determinação dos parâmetros geométricos, de equilíbrio e de transporte nas diversas escalas estudadas. São apresentados resultados experimentais obtidos ao nível piloto do tingimento de fio de acrílico em bobina, utilizando o corante básico C.I Basic Blue 41. Neste trabalho também é apresentada a comparação entre os resultados numéricos, obtidos com o modelo desenvolvido, utilizando-se o Método de Volumes Finitos e a função de interpolação WUDS, e os resultados experimentais.

Whitaker e Wood (1997) estudaram a difusão e a reação em biofilmes, tratando-se as fases intra e extracelulares como contínuas. O método usado no desenvolvimento da formulação é o Método da Média no Volume, que permite a suavização espacial das equações de transporte que envolvem a difusão e a reação em biofilmes. No estudo são identificados três regimes que podem ter lugar no problema estudado: – o primeiro dos regimes é avaliado quando o princípio de equilíbrio mássico local é satisfeito, obtendo-se um modelo de uma única equação, que leva em consideração os parâmetros microscópicos relevantes do sistema. O modelo pode ser usado na predição do tensor difusividade efetiva; - o segundo regime é obtido se as restrições associadas ao equilíbrio mássico local não forem satisfeitas, sendo requerido

um modelo de duas equações. Neste modelo, as concentrações intra e extracelulares podem ser determinadas em separado, e posteriormente ser acopladas por meio de um coeficiente de transferência de massa, e pelos gradientes de concentração; - o terceiro e último regime é produzido quando o coeficiente de velocidade da reação é suficientemente grande, para que a concentração na fase intracelular seja desprezível, comparada com a concentração na fase extracelular. O modelo a ser usado poderá ser de uma única equação. O trabalho também inclui as restrições, assim como os domínios de validade dos três modelos mencionados.

Neste trabalho de tese, é de particular interesse o estudo da fixação de corantes sobre diversos tipos de fibras têxteis, visando a otimização do processo de tingimento. Para isso é necessário um estudo cuidadoso da estrutura química dos corantes, das fibras, dos diversos processos (contínuos e em bateladas) utilizados atualmente pelas diversas empresas do setor têxtil, e das variáveis e condições de operação envolvidas nos processos.

A modelagem do processo de tingimento tem sido objeto de estudo por parte de diversos pesquisadores, estudando-se unicamente o fenômeno ao nível macroscópico, sem o aprofundamento do mesmo em escalas inferiores, onde efetivamente ocorrem as interações fibra-corante. É conveniente mencionar que um fio proveniente de fibras naturais é o resultado da torção de pequenas fibras de diâmetro e comprimento conhecidos. Neste trabalho, são modeladas escalas inferiores à escala de tingimento industrial, a partir da microescala, utilizando-se o Método da Média no Volume, sendo obtida uma formulação rigorosa do processo. Esta formulação permite prever eficientemente os perfis de concentração de corante nas duas fases do processo. No desenvolvimento da formulação, o problema foi dividido em três escalas: a) microescala – onde se tem o contato da fase líquida (fase γ) com uma fase sólida (fase κ); a fase sólida é composta pelas fibras, na superfície das quais ocorre o processo de adsorção do corante, requerendo-se o estudo da transferência de massa do corante na fase fluida e na interface $\gamma\kappa$; b) escala intermediária – sendo composta pelo fio (fase σ) e o banho de tingimento (fase β); o banho de tingimento passa externamente ao fio com uma dada velocidade, fazendo-se necessária a introdução de um termo convectivo na equação descritiva da fase fluida; c) macroescala - formada pela bobina de fio

(fase ω) e o banho de tingimento (fase η); a equação que descreve o tingimento da bobina de fio é a obtida na escala anterior.

É conveniente salientar que, na obtenção da solução de problemas envolvendo escoamento de fluidos com transferência de massa, é requerida a solução das equações da conservação da quantidade de movimento, massa e da espécie química, as quais estão fortemente acopladas, contendo termos não lineares. Devido à complexidade das equações diferenciais e da dificuldade de soluções analíticas, é necessária a utilização de técnicas numéricas para a solução do sistema de equações.

Neste trabalho, será utilizado o Método de Volumes Finitos, Maliska (1995), que possui a vantagem de garantir a conservação das grandezas envolvidas ao nível elementar e global, juntamente com o esquema WUDS desenvolvido por Raithby (1976), para a avaliação dos fluxos convectivos e difusivos nas faces do volume de controle, bem como o arranjo de variáveis co-localizadas na malha computacional, Ulson de Souza (1992).

No próximo capítulo, é apresentada a modelagem do tingimento de fios em bobinas a partir de um volume de controle contendo as fibras que compõem o fio e a solução tintorial absorvida pelo mesmo, denominada microescala, até a bobina de fios e o banho externo, denominada macroescala.

CAPÍTULO 3 – FORMULAÇÃO PROPOSTA

Neste capítulo, é modelado o processo de tingimento de fios em bobinas a partir das equações fundamentais de balanços de conservação da massa, quantidade de movimento e espécie química, considerando-se as características das fibras e a sua interação com a fase fluida. Na modelagem será utilizado o Método da Média no Volume, descrito em Whitaker (1985).

No desenvolvimento da formulação proposta será considerado o tingimento de uma bobina de fio, através da qual flui o banho de tingimento, a uma velocidade conhecida. A transferência de massa da espécie de interesse, desde o banho de tingimento até as fibras têxteis, é favorecida pelas sucessivas passagens da solução através do empacotamento de fio. É conveniente salientar que o fio é composto de pequenas fibras entrelaçadas, as quais são assumidas como corpos rígidos e impermeáveis no decorrer deste capítulo.

Para o desenvolvimento do modelo matemático, o problema foi dividido em três escalas: macroescala, escala intermediária e microescala, como é mostrado na Figura 3.1. A formulação é iniciada na microescala, tendo-se como objetivo principal a obtenção de uma equação de transporte que permita prever a transferência de massa de um dado corante do fluido para a fibra.

O passo seguinte é a obtenção da formulação na escala intermediária, que é composta pelo fio e pelo banho de tingimento ao seu redor. No desenvolvimento da equação de transporte nesta escala aparece um termo convectivo, que está diretamente relacionado com a pressão de descarga da bomba de reciclo e com a porosidade (ε), que é característica do tipo de fibra têxtil a ser tingida. A equação representativa para a fase σ , é a obtida através do balanço na microescala.

Como última etapa da formulação, é resolvida a macroescala, a qual compreende a bobina de fio e o banho de tingimento. O banho de tingimento nesta escala é

considerado uma fase totalmente agitada, sendo constituída de um solvente, que normalmente é a água, corante(s) e materiais auxiliares, que na área têxtil são conhecidos pelo nome de “carriers”, cuja finalidade é favorecer a migração do corante da fase fluida para o tecido.

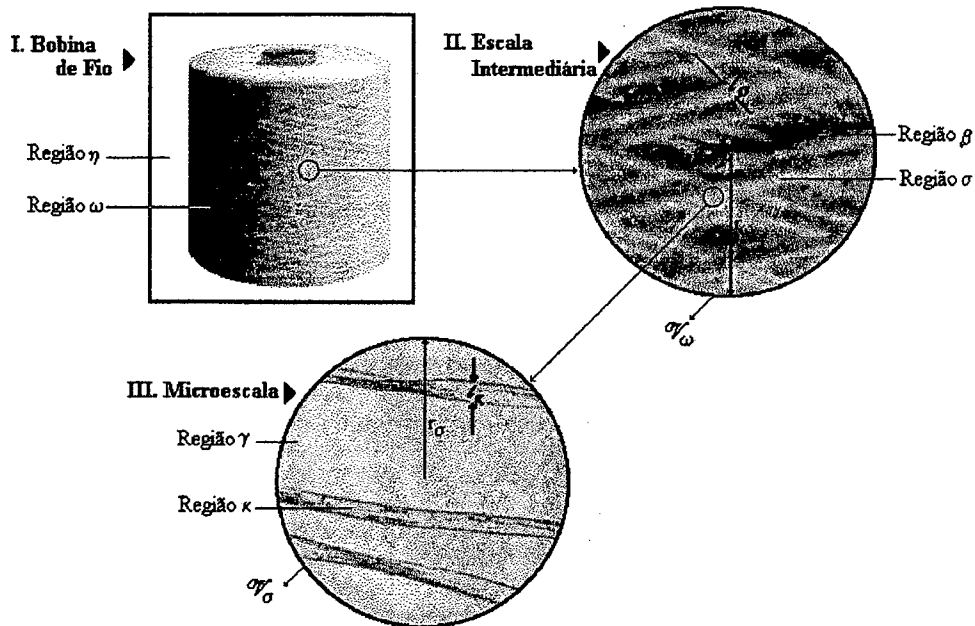


Figura 3.1 – Descrição detalhada das escalas utilizadas na formulação do processo de tingimento de fios em bobinas.

3.1 - Formulação na microescala

No desenvolvimento da modelagem matemática é considerado que a microescala é composta de uma fase fluida (fase γ) e uma fase sólida (fase κ) correspondente às fibras têxteis, a qual é considerada rígida e impermeável. Na Figura 3.2 é apresentado um detalhamento do volume de controle ($\omega\sigma$) referente à microescala, identificando as

duas fases, além dos comprimentos característicos l_γ e l_κ relacionados com as fases fluida e sólida, respectivamente.

A seguir é apresentada a equação para fase γ , e as condições de contorno necessárias para a resolução do problema na microescala.

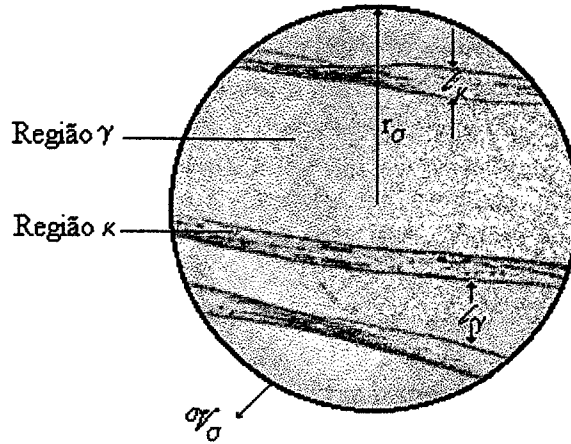


Figura 3.2 – Volume de controle referente à microescala.

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_c), \quad \text{na fase } \gamma \quad (3.1-1)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla C_c = \frac{\partial C_{cs}}{\partial t}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-2)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_c = \mathcal{F}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (3.1-3)$$

$$\text{C.I} \quad C_c = \mathcal{G}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.1-4)$$

A equação (3.1-1) é a equação da espécie química para um dado corante na fase γ da microescala, e está escrita em termos da concentração pontual da espécie química de interesse (C_c), possuindo um termo de acúmulo e um termo difusivo. A convecção não toma parte nesta escala, pois o movimento do fluido é externo ao fio. As variáveis

$\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ e $\mathcal{A}_{\gamma e}$ representam as áreas interfacial e de entrada e saída do volume de controle, respectivamente.

A solução da equação (3.1-1) não pode ser obtida por não se conhecer precisamente as condições de contorno (3.1-3) e (3.1-4). Procurar-se-á, portanto, adotar um procedimento de suavização espacial de modo a representar os valores pontuais por seus valores médios no volume de controle estudado.

Este procedimento inicia-se com a integração da equação (3.1-1) no volume da fase fluida (V_γ) contido no volume de controle (\mathcal{V}_σ) e dividindo-se a equação por esse; resultando, desta forma, a equação (3.1-5).

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} \frac{\partial C_c}{\partial t} dV = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_c) dV \quad (3.1-5)$$

A concentração média superficial $\langle C_c \rangle$ é definida como:

$$\langle C_c \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} C_c dV \quad (3.1-6)$$

A variável \mathcal{V}_σ corresponde ao somatório do volume da fase fluida (V_γ) e da fase sólida (V_κ).

$$\mathcal{V}_\sigma = V_\gamma + V_\kappa \quad (3.1-7)$$

Como V_γ não é função do tempo, o termo do lado esquerdo da equação (3.1-5) pode ser escrito da seguinte forma:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} \frac{\partial C_c}{\partial t} dV = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} C_c dV \right\} = \frac{\partial \langle C_c \rangle}{\partial t} \quad (3.1-8)$$

Substituindo-se a equação (3.1-8) na equação (3.1-5), e aplicando-se a definição da média superficial no termo direito da mesma equação, obtém-se:

$$\frac{\partial \langle C_c \rangle}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (\mathcal{V}_\gamma \nabla C_c) \rangle \quad (3.1-9)$$

A concentração média intrínseca do corante na fase fluida (γ) representada por $\langle C_c \rangle^\gamma$, representa a concentração média de corante relativa ao volume da fase fluida (V_γ) contida no volume de controle \mathcal{V}_σ , enquanto que a concentração média superficial $\langle C_c \rangle$ é relativa ao volume \mathcal{V}_σ , compreendendo tanto o volume da fase líquida (V_γ) quanto o da fase sólida (V_κ). Ambas as concentrações podem ser relacionadas mediante a porosidade do meio (ε_γ), de acordo com a equação (3.1-10).

$$\langle C_c \rangle = \varepsilon_\gamma \langle C_c \rangle^\gamma \quad (3.1-10)$$

onde,

$$\varepsilon_\gamma = \frac{V_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \quad (3.1-11)$$

Substituindo-se a equação (3.1-10) na equação (3.1-9), e considerando-se a porosidade do meio (ε_γ) independente do tempo, obtém-se:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (\mathcal{V}_\gamma \nabla C_c) \rangle \quad (3.1-12)$$

Aplicando-se por duas vezes, o Teorema da Média Espacial (Howes e Whitaker (1985)), dado pela equação (3.1-13), no termo do lado direito da equação (3.1-12), obtém-se a equação (3.1-14).

$$\langle \nabla \psi_\gamma \rangle = \nabla \langle \psi_\gamma \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \psi_\gamma dA \quad (3.1-13)$$

onde ψ_γ representa uma função associada à fase γ .

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left[\nabla \langle C_c \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_c dA \right] \right] + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla C_c dA \quad (3.1-14)$$

No desenvolvimento, é assumido que a difusividade do corante na fase fluida (\mathcal{D}_γ) é constante no volume de controle.

A condição de contorno 1 (C.C.1) estabelece que o fluxo de corante da fase fluida para a fase sólida é adsorvido sobre a superfície da fibra. Esta consideração sobre a integral de área da equação (3.1-14), e fazendo uso da equação (3.1-10), conduz a obtenção da equação a seguir.

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma + \langle C_c \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_c dA \right) \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \frac{\partial C_{cs}}{\partial t} dA \quad (3.1-15)$$

Considerando-se as seguintes hipóteses:

- A área da interfacial $A_{\gamma\kappa}$ é independente do tempo
- A concentração de corante na superfície da fibra (C_{cs}) e a concentração de corante pontual (C_c) estão relacionadas linearmente a partir de uma isoterma de Nernst, de acordo com a equação (3.1-16).

$$C_{cs} = K_{eq} C_c \quad (3.1-16)$$

A seguir é definida a área superficial por unidade de volume pela equação (3.1-17),

$$a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{A_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}'_{\sigma}} \quad (3.1-17)$$

e a concentração média na área $\langle C_c \rangle_{\gamma\kappa}$ pela equação (3.1-18).

$$\langle C_c \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} C_c dA \quad (3.1-18)$$

A equação (3.1-15) pode ser escrita na forma da equação (3.1-19).

$$\varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \langle C_c \rangle^{\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{\gamma} \left(\varepsilon_{\gamma} \nabla \langle C_c \rangle^{\gamma} + \langle C_c \rangle^{\gamma} \nabla \varepsilon_{\gamma} + \frac{1}{\mathcal{V}'_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_c dA \right) \right] - \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle_{\gamma\kappa}) \quad (3.1-19)$$

Pode-se observar nesta equação, a presença de três diferentes variáveis dependentes: concentração média intrínseca, concentração pontual e concentração média na área. Os procedimentos a seguir visarão homogeneizar as variáveis em uma única forma: concentração média intrínseca. A concentração pontual do corante (C_c) pode ser decomposta na forma da equação (3.1-20), conforme Gray (1975).

$$C_c = \langle C_c \rangle^{\gamma} + \tilde{C}_c \quad (3.1-20)$$

onde $\langle C_c \rangle^{\gamma}$ é a concentração média intrínseca do corante na fase fluida, e \tilde{C}_c corresponde ao desvio espacial da concentração na fase fluida, o qual é introduzido

na equação (3.1-20) para representar as diferenças na concentração pontual relativamente à concentração média intrínseca na fase γ , apresentadas no comprimento da escala relativa.

Considerando-se a decomposição dada pela equação (3.1-20) sobre a integral de área da equação (3.1-19), tem-se:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma + \langle C_c \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle^\gamma dA + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_c dA \right) \right] - \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} a_v|_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle_{\gamma\kappa}) \quad (3.1-21)$$

É possível visualizar que na equação (3.1-21) aparecem três problemas que terão que ser resolvidos. Esses problemas são mencionados a seguir:

- A presença da concentração média intrínseca $\langle C_c \rangle^\gamma$ dentro da integral de área, tornando esse termo, um termo não local.
- A presença da concentração média superficial $\langle C_c \rangle_{\gamma\kappa}$ no termo de adsorção.
- A presença do termo \tilde{C}_c dentro da integral de área, o qual se refere ao desvio médio espacial da concentração.

Para resolver o primeiro problema, é necessário considerar o volume de controle referente à microescala apresentado na Figura 3.3, onde é mostrado a localização de um dado ponto que será um dos pontos de integração sobre a superfície $A_{\gamma\kappa}$. Nesse ponto, a concentração média intrínseca do corante na fase fluida $\langle C_c \rangle^\gamma$ é calculada em um centróide correspondente a outro volume de controle (linha tracejada), o que faz desse termo um termo não local. Uma melhor representação dessa integral é a forma da equação (3.1-22), onde as considerações acima estão matematicamente representadas. A

localização do ponto é determinada por um vetor posição r , o qual é o vetor resultante do somatório do vetor x (centróide) e um vetor y_γ .

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle^\gamma dA = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} dA \quad (3.1-22)$$

Com objetivo de remover a concentração média intrínseca $\langle C_c \rangle^\gamma$ da integral de área da equação (3.1-21), é necessário fazer sua expansão em série de Taylor, em torno do centróide, obtendo-se a equação (3.1-23).

$$\langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (3.1-23)$$

Substituindo-se a equação (3.1-23) na integral de área da concentração média intrínseca, equação (3.1-21), obtém-se a equação (3.1-24).

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} dA &= \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA + \\ &+ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA \end{aligned} \quad (3.1-24)$$

onde $\langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}$, $\nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}$ e $\nabla \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}$ são avaliados no centróide, portanto podem sair da integral. Desta forma, a equação (3.1-24) pode ser escrita na forma da equação (3.1-25).

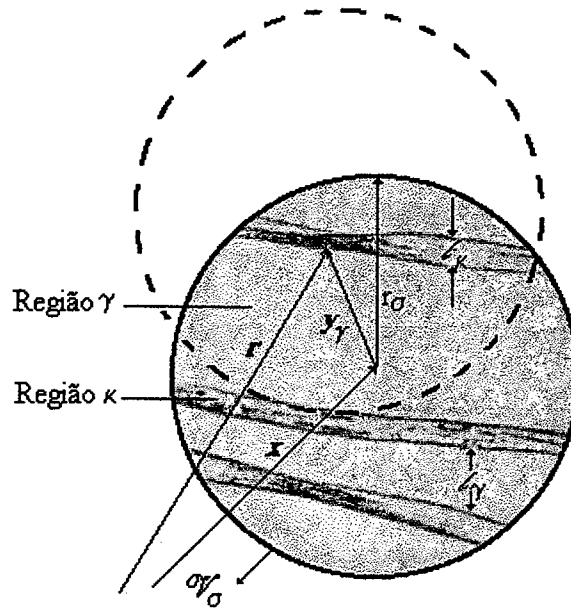


Figura 3.3 – Localização de um ponto de integração na interface $\gamma\kappa$ na microescala, e do volume \mathcal{V}_σ relativo ao cálculo da concentração média intrínseca do corante $\langle C_c \rangle^\gamma$ no mesmo ponto de referência $(x + y_\gamma)$.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{x+y_\gamma} dA &= \left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right\} \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_x + \\ &+ \left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} y_\gamma dA \right\} \cdot \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_x + \left\{ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \frac{1}{2} y_\gamma y_\gamma dA \right\} : \nabla \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_x \quad (3.1-25) \end{aligned}$$

Os termos entre chaves da equação (3.1-25) podem ser transformados em termos mais compactos, mediante a utilização do teorema da média espacial, conforme Quintard e Whitaker (1994).

$$\left\{ \frac{\Gamma}{\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right\} = -\nabla \langle 1 \rangle \quad (3.1-26)$$

$$\left\{ \frac{\Gamma}{\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} y_{\gamma} dA \right\} = -\nabla \langle y_{\gamma} \rangle \quad (3.1-27)$$

$$\left\{ \frac{\Gamma}{\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} y_{\gamma} y_{\gamma} dA \right\} = -\nabla \langle y_{\gamma} y_{\gamma} \rangle \quad (3.1-28)$$

O termo $\langle 1 \rangle$ pode ser desenvolvido na forma da equação (3.1-29).

$$\langle 1 \rangle = \frac{1}{\sigma} \int_{V_{\gamma}} 1 dV = \frac{V_{\gamma}}{\sigma} = \varepsilon_{\gamma} \quad (3.1-29)$$

Substituindo-se a equação (3.1-29) na equação (3.1-26), obtém-se a equação (3.1-30).

$$\nabla \langle 1 \rangle = \nabla \varepsilon_{\gamma} \quad (3.1-30)$$

Substituindo-se as equações (3.1-25) a (3.1-29) na equação (3.1-21), obtém-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \langle C_c \rangle^{\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{\gamma} \left(\varepsilon_{\gamma} \nabla \langle C_c \rangle^{\gamma} + \langle C_c \rangle^{\gamma} \nabla \varepsilon_{\gamma} - \langle C_c \rangle^{\gamma} \nabla \varepsilon_{\gamma} - \nabla \langle y_{\gamma} \rangle \cdot \nabla \langle C_c \rangle^{\gamma} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\Gamma}{2} \nabla \nabla \langle C_c \rangle^{\gamma} : \nabla \langle y_{\gamma} y_{\gamma} \rangle - \dots + \frac{\Gamma}{\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_c dA \right) \right] - \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} a_v |_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle_{\gamma\kappa} \right) \quad (3.1-31) \end{aligned}$$

A seguir será avaliada a ordem de grandeza de cada um dos termos da equação (3.1-31), com o objetivo de se determinar as condições nas quais algumas simplificações poderão ocorrer.

$$\nabla \langle C_c \rangle^y = \mathcal{O} \left(\Delta \langle C_c \rangle^y / \Delta L \right) \quad (3.1-32)$$

onde $\Delta \langle C_c \rangle^y$ representa a mudança na concentração de corante ao longo do comprimento ΔL , e o símbolo \mathcal{O} , representa o operador ordem de grandeza. O termo ΔL tem a mesma ordem de grandeza do diâmetro do fio (L_c), no qual está sendo avaliado o volume de controle da microescala.

Na maior parte dos problemas práticos, o termo $\Delta \langle C_c \rangle^y$ tem a mesma ordem de grandeza do termo $\langle C_c \rangle^y$. Com essa consideração, a equação (3.1-32) pode ser escrita conforme a equação (3.1-33).

$$\nabla \langle C_c \rangle^y = \mathcal{O} \left(\langle C_c \rangle^y / L_c \right) \quad (3.1-33)$$

onde L_c é o comprimento característico associado à concentração média intrínseca, correspondente ao diâmetro do fio estudado.

Hipóteses aplicadas ao problema em estudo, em sistemas desordenados (Quintard e Whitaker (1994)), estabeleceram a desigualdade enunciada em (3.1-34).

$$\nabla \langle y_r \rangle \cdot \nabla \langle C \rangle^y \ll \varepsilon_r \nabla \langle C \rangle^y \quad (3.1-34)$$

Nessas circunstâncias, a equação (3.1-31) é simplificada grandemente, obtendo-se a equação (3.1-35).

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma - \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \nabla \langle y_\gamma y_\gamma \rangle - \dots \right) + \frac{1}{\sigma_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_c dA \right] - \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} a_{v|\gamma\kappa} \langle C_c \rangle_{\gamma\kappa} \right) \quad (3.1-35)$$

Uma avaliação da ordem de grandeza do termo $\nabla \nabla \langle C_c \rangle^\gamma$, conforme Whitaker (1999), permite obter a expressão a seguir.

$$\nabla \nabla \langle C_c \rangle^\gamma = \mathcal{O} \left(\nabla \langle C_c \rangle^\gamma / L_{c1} \right) \quad (3.1-36)$$

onde L_{c1} é o comprimento característico associado à primeira derivada da concentração média intrínseca na fase fluida. Se a representação (3.1-36) é usada, é conveniente salientar que L_{c1} deverá tender ao infinito, quando o gradiente da concentração média intrínseca for constante.

A avaliação da ordem de grandeza dos outros termos envolvidos na equação (3.1-35) é feita a seguir.

$$\langle y_\gamma y_\gamma \rangle = \mathcal{O} \left(\varepsilon_\gamma r_o^2 \right), \quad \text{com } \varepsilon_\gamma = \frac{V_\gamma}{\sigma_\gamma} \quad (3.1-37)$$

$$\nabla \langle y_\gamma y_\gamma \rangle = \mathcal{O} \left(\varepsilon_\gamma r_o^2 / L_\varepsilon \right) \quad (3.1-38)$$

$$\nabla \varepsilon_\gamma = \mathcal{O} \left(\varepsilon_\gamma / L_\varepsilon \right) \quad (3.1-39)$$

Com base nas equações (3.1-36) a (3.1-38), pode-se fazer a comparação do primeiro termo com o segundo do lado direito da equação (3.1-35), e verificar que:

$$\nabla \langle y_\gamma y_\gamma \rangle : \nabla \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \ll \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \quad (3.1-40)$$

A inequação (3.1-40) é satisfeita sempre que a condição imposta pela equação (3.1-41) for válida.

$$\left(\frac{r_o^2}{L_\varepsilon L_{c1}} \right) \ll 1 \quad (3.1-41)$$

Se a porosidade é mantida constante, pela equação (3.1-39), implica que L_ε tende ao infinito, por outro lado, pode-se considerar $L_\varepsilon \approx L_{c1}$, associando a ambos, o menor comprimento de escala do problema em consideração. Levando-se em conta essa hipótese na equação (3.1-41), é possível obter a condição restritiva específica.

$$\left(\frac{r_o}{L} \right)^2 \ll 1 \quad (3.1-42)$$

onde L representa o diâmetro do fio no problema em estudo.

Com as considerações anteriores, a equação (3.1-35) é grandemente simplificada, obtendo-se a equação (3.1-43).

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma + \frac{1}{\sigma_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_c dA \right) \right] - \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} a_v |_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle_{\gamma\kappa}) \quad (3.1-43)$$

É importante relembrar que o objetivo principal é a obtenção de uma equação de transporte que permita prever a mudança de concentração de um dado corante na microescala. A equação (3.1-43) permite prever a transferência de massa de um corante da fase fluida para a fase sólida. Nesta equação, aparecem dois termos que são desconhecidos, sendo necessário avaliá-los. O primeiro dos termos é a integral de área

do desvio espacial da concentração do corante, e o segundo termo é a concentração média superficial $\langle C_c \rangle_{\gamma\kappa}$, a qual faz parte do termo que descreve a adsorção.

Visando homogeneizar as variáveis dependentes da equação (3.1-43) em uma primeira etapa, se começará pelo tratamento do termo que envolve a concentração média superficial $\langle C_c \rangle_{\gamma\kappa}$.

Substituindo-se a equação da decomposição da concentração pontual em termos da concentração média intrínseca, e o desvio espacial da concentração, equação (3.1-20), na equação (3.1-18), obtém-se a equação (3.1-44).

$$\langle C_c \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \left(\langle C_c \rangle^y \Big|_{x+y_\gamma} + \tilde{C}_c \Big|_{x+y_\gamma} \right) dA \quad (3.1-44)$$

Na maioria dos problemas práticos de difusão de fluidos em materiais porosos, o desvio espacial da concentração é bastante pequeno em comparação a concentração média na fase fluida, conforme Whitaker (1999). Dessa forma, a equação (3.1-44) pode ser simplificada e ser escrita de acordo com a expressão (3.1-45).

$$\langle C_c \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \langle C_c \rangle^y \Big|_{x+y_\gamma} dA \quad (3.1-45)$$

Fazendo a expansão em série de Taylor do termo $\langle C_c \rangle_{\gamma\kappa}$ em torno do centróide e avaliando-se o mesmo no centróide, obtém-se a equação (3.1-46).

$$\langle C_c \rangle_{\gamma\kappa} \Big|_x = \langle C_c \rangle^y \Big|_x + \langle y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_c \rangle^y \Big|_x + \frac{1}{2} \langle y_\gamma y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} : \nabla \nabla \langle C_c \rangle^y \Big|_x + \dots \quad (3.1-46)$$

Avaliando-se a ordem de grandeza dos termos da equação (3.1-46), obtém-se:

$$\langle y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} \ll r_o \quad ; \quad \langle y_\gamma y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} \ll r_o^2 \quad (3.1-47)$$

Fazendo-se uso dos resultados da equação (3.1-33), onde foi estabelecida a ordem de grandeza do termo $\nabla\langle C_c \rangle^\gamma$, e da equação (3.1-47), obtém-se:

$$\langle y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} \cdot \nabla\langle C_c \rangle^\gamma \ll \langle C_c \rangle^\gamma \left(\frac{r_o}{L_c} \right) \quad (3.1-48a)$$

Com ajuda dos resultados obtidos nas equações (3.1-36) e (3.1-47), é possível concluir-se a equação (3.1-48b).

$$\langle y_\gamma y_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} : \nabla\nabla\langle C_c \rangle^\gamma = \mathcal{O} \left[\left(\frac{r_o^2}{L_{c1} L_c} \right) \langle C_c \rangle^\gamma \right] \quad (3.1-48b)$$

Assim, a equação (3.1-46) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\langle C_c \rangle_{\gamma\kappa} = \langle C_c \rangle^\gamma + \mathcal{O} \left[\left(\frac{r_o}{L_c} \right) \langle C_c \rangle^\gamma \right] + \mathcal{O} \left[\left(\frac{r_o^2}{L_{c1} L_c} \right) \langle C_c \rangle^\gamma \right] + \dots \quad (3.1-49)$$

Para que os termos resultantes das derivadas de ordem maior na expansão em série de Taylor possam ser negligenciados, as seguintes condições restritivas específicas devem ser satisfeitas.

$$\left(\frac{r_o}{L_c} \right) \ll 1 \quad \text{e} \quad \left(\frac{r_o^2}{L_{c1} L_c} \right) \ll 1 \quad (3.1-50)$$

Satisfeitas as condições impostas pela equação (3.1-50), a equação (3.1-43) pode ser escrita segundo a equação (3.1-51).

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_{\gamma\kappa} \tilde{C}_c dA \right) \right] - \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} a_v |_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle^\gamma \right) \quad (3.1-51)$$

A equação (3.1-51) está escrita em termos da concentração média intrínseca do corante $\langle C_c \rangle^\gamma$, com exceção do termo contido na integral de área. Faz-se necessário portanto, o desenvolvimento do problema de fechamento para a representação do desvio espacial da concentração de corante (\tilde{C}_c).

Problema de Fechamento

Rescrevendo-se as equações (3.1-1) a (3.1-4), que descrevem o problema da adsorção do corante na superfície da fibra, escritas em termos da concentração de corante pontual na fase γ da microescala, tem-se:

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_c), \quad \text{na fase } \gamma \quad (3.1-52)$$

$$\text{C.C.1} \quad -n_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla C_c = \frac{\partial C_{cs}}{\partial t}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-53)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_c = \mathcal{F}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (3.1-54)$$

$$\text{C.I} \quad C_c = \mathcal{G}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.1-55)$$

A equação (3.1-51) é a equação análoga à equação (3.1-52), escrita na forma de concentração média intrínseca.

O interesse principal nesse ponto é a obtenção de um problema de fechamento que permita o desenvolvimento de uma representação para o desvio espacial da concentração do corante (\tilde{C}_c).

Dividindo-se a equação (3.1-51) pela porosidade (ε_γ), e após algumas manipulações matemáticas, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \right) + \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot \left(\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \right) + \\ & + \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_c dA \right] - \varepsilon_\gamma^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} a_v |_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle^\gamma \right) \end{aligned} \quad (3.1-56)$$

Com base na equação (3.1-20), subtraindo-se a equação (3.1-56) da equação (3.1-52), é possível obter uma expressão para o desvio espacial da concentração do corante (\tilde{C}_c), conforme equação (3.1-57).

$$\begin{aligned} \underbrace{\frac{\partial \tilde{C}_c}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} = & \underbrace{\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_c \right)}_{\text{Termo difusivo}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot \left(\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \right)}_{\text{Termo fonte difusivo}} - \\ & - \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_c dA \right]}_{\text{Termo não local}} + \underbrace{\varepsilon_\gamma^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} a_v |_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle^\gamma \right)}_{\text{Termo de adsorção}} \end{aligned} \quad (3.1-57)$$

A condição inicial e as condições de contorno para o desvio espacial da concentração do corante (\tilde{C}_c) podem ser obtidas pela substituição da equação (3.1-20) nas equações (3.1-52) a (3.1-55).

$$\begin{aligned} \text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_c - \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \tilde{C}_c) = \\ = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma + \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} \langle C_c \rangle^\gamma \right), \quad \text{com } C_{cs} = K_{eq} C_c \end{aligned} \quad (3.1-58)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_c = \mathcal{H}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma c} \quad (3.1-59)$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_c = \mathcal{F}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.1-60)$$

Com o objetivo de se avaliar as condições nas quais alguns termos da equação (3.1-57) podem ser negligenciados, será feito a seguir a estimativa da ordem de grandeza dos termos dessa equação, iniciando-se pelo termo não local.

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_c dA = \mathcal{O}(a_v|_{\gamma\kappa} \tilde{C}_c) \quad (3.1-61)$$

Com base na equação (3.1-61), é possível fazer uma estimativa do termo não local.

$$\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_c dA \right] = \mathcal{O} \left(\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} a_v|_{\gamma\kappa} \mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_c}{L} \right) \quad (3.1-62)$$

Conforme Whitaker (1999), na maioria dos problemas que envolve meios porosos, uma estimativa razoável da ordem de magnitude da área interfacial por unidade de volume, é dada pela expressão (3.1-63).

$$a_v|_{\gamma\kappa} = \mathcal{O}(l_\gamma^{-1}) \quad (3.1-63)$$

Substituindo-se a equação (3.1-63) na (3.1-62), obtém-se:

$$\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_c dA \right] = \mathcal{O} \left(\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} \mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_c}{l_\gamma L} \right) \quad (3.1-64)$$

A seguir é feita uma estimativa da ordem de grandeza do termo difusivo presente na equação (3.1-57).

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_c) = \mathcal{O} \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_c}{l_\gamma^2} \right) \quad (3.1-65)$$

onde l_γ representa a distância entre as fibras na microescala.

É conveniente salientar que o desvio espacial da concentração (\tilde{C}_c) é muito pequeno, por isso, esse termo tem sentido unicamente na microescala. O comprimento característico associado com \tilde{C}_c é l_γ .

Comparando-se os resultados apresentados pelas equações (3.1-64) e (3.1-65), obtém-se:

$$\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \tilde{C}_c dA \right] \ll \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_c) \quad (3.1-66)$$

A consideração do problema de fechamento como estacionário implica que a seguinte inequação seja satisfeita.

$$\frac{\partial \tilde{C}_c}{\partial t} \ll \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_c) \quad (3.1-67)$$

A condição apresentada na inequação (3.1-67) implica na condição restritiva específica dada pela equação (3.1-68).

$$\frac{\mathcal{D}_\gamma t^*}{l_\gamma^2} \gg 1 \quad (3.1-68)$$

onde t^* é o tempo característico do processo.

Satisfeitas as condições impostas pela equação (3.1-68), o problema de fechamento pode ser expresso pelas equações (3.1-69) a (3.1-71).

$$0 = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_c) - \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma) + \varepsilon_\gamma^{-1} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} a_v |_{\gamma\kappa} \langle C_c \rangle^\gamma) \quad (3.1-69)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_c &= \\ &= \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma + \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \langle C_c \rangle^\gamma), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \end{aligned} \quad (3.1-70)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_c = \mathcal{H}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_c \quad (3.1-71)$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_c = \mathcal{F}(r), \quad \text{regime permanente} \quad (3.1-72)$$

Uma estimativa da ordem de grandeza do desvio espacial da concentração no volume pode ser feita a partir da equação (3.1-69), obtendo-se:

$$\tilde{C}_c|_{No\ Volume} = \mathbf{O} \left[\varepsilon_\gamma^{-1} \frac{l_\gamma^2}{\mathcal{D}_\gamma} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma), \left(\frac{l_\gamma^2 \varepsilon_\gamma^{-1}}{\mathcal{D}_\gamma} \frac{\partial}{\partial t} (a_v |_{\gamma\kappa} K_{eq} \langle C_c \rangle^\gamma) \right) \right] \quad (3.1-73)$$

A ordem de grandeza do gradiente da porosidade é estabelecida na expressão (3.1-74).

$$\nabla \varepsilon_\gamma = \mathbf{O} \left(\frac{\varepsilon_\gamma}{L_\varepsilon} \right) \quad (3.1-74)$$

A consideração acima permite rearranjar a equação (3.1-73) na forma da equação (3.1-75).

$$\tilde{C}_c|_{No\ Volume} = \mathbf{O} \left[\left(\frac{l_\gamma}{L_\varepsilon} \right) l_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma, \frac{l_\gamma^2}{t^*} \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} K_{eq}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \langle C_c \rangle^\gamma \right] \quad (3.1-75)$$

Da mesma forma, é necessário fazer uma estimativa da ordem de grandeza do desvio espacial da concentração na superfície. A estimativa pode ser feita a partir da equação (3.1-70), obtendo-se:

$$\tilde{C}_c|_{Na\ Superficie} = \mathbf{O} \left[l_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma, \frac{l_\gamma}{\mathcal{D}_\gamma} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \langle C_c \rangle^\gamma) \right] \quad (3.1-76)$$

Comparando-se o termo que envolve $\nabla \langle C_c \rangle^\gamma$ no volume e na superfície, das equações (3.1-75) e (3.1-76), verifica-se que o desvio da concentração de corante no volume é bastante pequeno em comparação com o desvio do mesmo termo na superfície. Isto porque o termo volumétrico é afetado por $(l_\gamma / L_\varepsilon)$, que é bastante pequeno. Dessa forma, o termo $\varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma)$ pode ser desprezado da equação (3.1-69).

Com as simplificações acima, o problema de fechamento para o desvio espacial da concentração de corante (\tilde{C}_c) é expresso a seguir.

$$\nabla^2 \tilde{C}_c = - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} \quad (3.1-77)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_c &= \\ &= \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_c \rangle^\gamma + \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \langle C_c \rangle^\gamma), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \end{aligned} \quad (3.1-78)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_c = \mathcal{H}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_c \quad (3.1-79)$$

Para a avaliação do problema de fechamento em um certo ponto x , é necessário realizar uma expansão em série de Taylor em torno desse ponto. Nas equações (3.1-80) e (3.1-81) é feita a expansão em série de Taylor para os termos $\langle C_c \rangle^\gamma$ e $\nabla \langle C_c \rangle^\gamma$.

$$\langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (3.1-80)$$

$$\nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (3.1-81)$$

onde \mathbf{x} representa o centróide do volume de controle mostrado na Figura 3.3, e \mathbf{y}_γ corresponde ao vetor localização dos diversos pontos na fase γ , relativos ao centróide. A ordem de grandeza dos termos envolvidos nas equações (3.1-80) e (3.1-81) pode ser determinada e inserida nas equações (3.1-77) e (3.1-78), obtendo-se as equações (3.1-82) e (3.1-83).

$$\nabla^2 \tilde{C}_c = - \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} K_{eq}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \right) + \mathbf{O} \left\{ \left[\frac{a_v |_{\gamma\kappa} K_{eq}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right] \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\frac{r_o}{L_c} \right) \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \right] \right\} \quad (3.1-82)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_c &= \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \left[\left(\frac{r_o}{L_{c1}} \right) \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \right] + \\ &+ \left(\frac{K_{eq}}{\mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \right) + \mathbf{O} \left\{ \left[\frac{K_{eq}}{\mathcal{D}_\gamma} \right] \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\frac{r_o}{L_c} \right) \langle C_c \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \right] \right\}, \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \end{aligned} \quad (3.1-83)$$

Lembrando-se que $L_{c1} \cong L_c \cong L$, e $\left(\frac{r_o}{L} \right) \ll 1$.

Nas equações (3.1-82) e (3.1-83) foram usadas as estimativas a seguir,

$$\mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_c \rangle^\gamma = \mathbf{O} \left(\frac{r_o \langle C_c \rangle^\gamma}{L_c} \right) \quad (3.1-84)$$

$$y_\gamma \cdot \nabla \nabla \langle C_c \rangle^\gamma = \mathbf{O} \left(\frac{r_o \nabla \langle C_c \rangle^\gamma}{L_{c1}} \right) \quad (3.1-85)$$

nas quais y_γ é da ordem de grandeza do raio do volume de controle da microescala (r_o), e L_c e L_{c1} são os comprimentos característicos associados à concentração média intrínseca e à primeira derivada, respectivamente. Os quais serão considerados da mesma ordem de grandeza, e correspondentes ao diâmetro do fio. A estimativa da ordem de grandeza de y_γ é feita sobre a idéia de que y_γ nunca vai ser maior que o raio do volume de controle estudado. Dessa forma, o problema de fechamento pode ser obtido desprezando-se os termos de menor ordem de grandeza.

$$\nabla^2 \tilde{C}_c = - \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} K_{eq}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_c \rangle^\gamma \right) \quad (3.1-86)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \tilde{C}_c &= \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_c \rangle^\gamma + \\ &+ \left(\frac{K_{eq}}{\mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_c \rangle^\gamma \right), \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \end{aligned} \quad (3.1-87)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_c(\mathbf{r} + \mathbf{t}_i) = \tilde{C}_c(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-88)$$

A segunda condição de contorno (C.C.2) foi removida do problema de fechamento, sendo substituída pela condição de periodicidade, que estabelece que o meio poroso é espacialmente periódico. Essa hipótese implica uma geometria invariante do domínio do problema, ou em outras palavras, que a geometria é a mesma em um raio (\mathbf{r}) e em um raio ($\mathbf{r} + \mathbf{t}_i$).

Variáveis de Fechamento

Com o objetivo de se obter a solução para o problema de fechamento e obter o desvio espacial da concentração (\tilde{C}_c), é necessário propor uma função característica.

Essa função deverá conter os operadores fontes característicos do problema de fechamento desenvolvido e estar escrita em função de umas variáveis de fechamento (\mathbf{b} , s e ψ), que deverão ser determinadas para a resolução do problema.

$$\tilde{C}_c = \mathbf{b} \cdot \nabla \langle C_c \rangle^{\gamma} \Big|_x + s \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_c \rangle^{\gamma} \Big|_x \right) + \psi \quad (3.1-89)$$

Para a determinação das três variáveis introduzidas na equação (3.1-89), são propostos os seguintes problemas:

Problema I

$$\nabla^2 \mathbf{b} = 0 \quad (3.1-90a)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-90b)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \mathbf{b}(\mathbf{r} + \mathbf{t}_i) = \mathbf{b}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-90c)$$

Problema II

$$\nabla^2 s = - \left(\frac{a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_{eq}}{\varepsilon_{\gamma} \mathcal{D}_{\gamma}} \right) \quad (3.1-91a)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s = \left(\frac{K_{eq}}{\mathcal{D}_{\gamma}} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-91b)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad s(\mathbf{r} + \mathbf{t}_i) = s(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-91c)$$

Problema III

$$\nabla^2 \psi = 0 \quad (3.1-92a)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi = 0, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-92b)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \psi(\mathbf{r} + \mathbf{t}_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-92c)$$

Uma solução da equação (3.1-92) é ψ constante e igual a zero, e é a única solução. Essa constante não tomará parte da forma fechada do problema. O passo seguinte é a introdução de \tilde{C}_c , escrito em termos das variáveis de fechamento, na equação (3.1-51). Substituindo-se a equação (3.1-89) na equação (3.1-51), e removendo-se os termos $(\partial \langle C_c \rangle^y / \partial t)$ e $\nabla \langle C_c \rangle^y$ da integral, por serem avaliados no centróide, a equação (3.1-51) resulta:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_c \rangle^y}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma \left[\nabla \langle C_c \rangle^y + \left(\frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} b dA \right) \cdot \nabla \langle C_c \rangle^y \right] \right\} + \\ + \nabla \cdot \left[\left(\frac{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s dA \right) \frac{\partial \langle C_c \rangle^y}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} a_{v|\gamma\kappa} \langle C_c \rangle^y) \right] \quad (3.1-93) \end{aligned}$$

O tensor difusividade efetiva é definido pela equação (3.1-94),

$$\mathbf{Deff}_{|\gamma\kappa} = \mathcal{D}_\gamma \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} b dA \right) \quad (3.1-94)$$

e o vetor \mathbf{u} é associado à adsorção de corante na fibra, e expresso pela equação (3.1-95).

$$\mathbf{u} = \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma s}{K_{eq}} \right) dA \quad (3.1-95)$$

Usando-se as definições apresentadas nas equações (3.1-94) e (3.1-95), na equação (3.1-93), obtém-se:

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \right) + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{u} K_{eq} \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} \right) - \frac{\partial}{\partial t} \left(a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \langle C_c \rangle^\gamma \right) \quad (3.1-96)$$

A seguir é feita uma estimativa da ordem de grandeza das quantidades envolvidas no parêntese dentro da integral da equação (3.1-95).

$$\left(\frac{\mathcal{D}_\gamma s}{K_{eq}} \right) = \mathcal{O}(l_\gamma) \quad (3.1-97)$$

Substituindo-se a equação (3.1-97) na equação (3.1-95), é possível obter a ordem de grandeza do vetor \mathbf{u} .

$$\mathbf{u} = \mathcal{O}(1) \quad (3.1-98)$$

De igual forma, é conveniente avaliar a ordem de grandeza dos outros termos envolvidos na equação (3.1-96), e fazer um comparativo entre os mesmos, com a finalidade de verificar-se as condições onde alguns termos possam ser negligenciados.

$$\mathcal{O} \left[\nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{u} K_{eq} \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} \right) \right] = \left(\frac{\varepsilon_\gamma K_{eq} \langle C_c \rangle^\gamma}{L t^*} \right) \quad (3.1-99)$$

$$\mathcal{O} \left(\frac{\partial}{\partial t} \left(a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \langle C_c \rangle^\gamma \right) \right) = \left(\frac{K_{eq} \langle C_c \rangle^\gamma}{l_\gamma t^*} \right) \quad (3.1-100)$$

É importante salientar que, no problema em estudo, o comprimento característico das fibras é bastante pequeno em comparação ao comprimento característico do fio (L). Dessa forma tem-se:

$$\left(\frac{l_f}{L}\right) \ll 1. \quad (3.1-101)$$

Levando-se em consideração a expressão (3.1-101), é obtida a inequação (3.1-102).

$$\nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{u} K_{eq} \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} \right) \ll \left(\frac{\partial}{\partial t} \left(a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \langle C_c \rangle^\gamma \right) \right) \quad (3.1-102)$$

A equação (3.1-96) pode ser reescrita, portanto, na forma da equação (3.1-103), que é a equação de transporte do corante da fase fluida para a superfície da fibra têxtil, na microescala.

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_c \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_c \rangle^\gamma \right) - \frac{\partial}{\partial t} \left(a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \langle C_c \rangle^\gamma \right) \quad (3.1-103)$$

3.2 - Formulação na escala intermediária

Na Figura 3.4 é apresentado um esquema representativo da escala intermediária, sendo esta composta pelo banho de tingimento (fase β) e pelo fio (fase σ). O banho de tingimento é composto por um solvente, que usualmente é a água, corante(s) e materiais auxiliares, cuja função é ajudar a transferência de massa do corante do banho de tingimento para a fibra têxtil.

O objetivo nessa seção é a obtenção de uma equação de transporte, com base na formulação obtida na microescala, que permita descrever a transferência de massa do corante do banho de tingimento para o interior do fio. O processo de transferência de massa em questão é influenciado pela difusão e pela convecção, devido ao movimento forçado da solução através da bobina.

Como foi mencionado no início desse capítulo, na abordagem dessa escala é suposto que o sistema é formado pelo fio (que por sua vez, está composto pelas fibras), e pelo banho de tingimento, sendo a equação (3.1-103) a equação governante do processo de transferência de massa do corante na fase σ . É conveniente salientar que a concentração média intrínseca obtida na microescala $\langle C_c \rangle^{\gamma}$ é igual a concentração pontual na fase σ . Para uma maior clareza na definição das variáveis, essa será escrita na forma da equação (3.2-1).

$$\langle C_c \rangle^{\gamma} = C_{c\sigma} \quad (3.2-1)$$

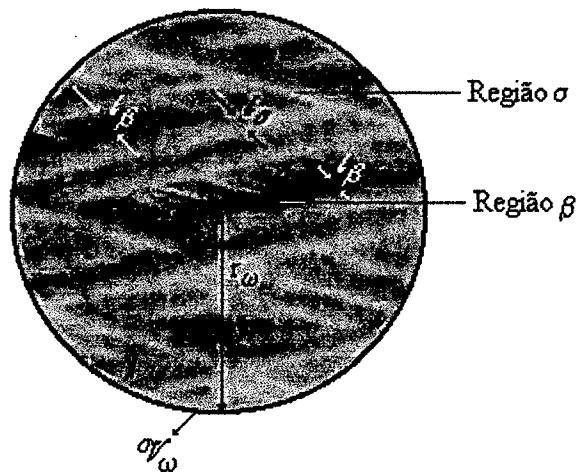


Figura 3.4 - Volume de controle referente a escala intermediária.

As equações governantes em ambas as fases, e as condições de contorno são apresentadas a seguir.

Fase Líquida

$$\frac{\partial C_{c\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{c\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (3.2-2)$$

$$\text{C.C.1} \quad C_{c\beta} = C_{c\sigma}, \quad \text{na interface } \beta\sigma \quad (3.2-3)$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla C_{c\sigma}, \quad \text{na interface } \beta\sigma \quad (3.2-4)$$

Fase Sólida

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{c\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{c\sigma}) - \frac{\partial}{\partial t} (a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} C_{c\sigma}), \quad \text{na fase } \sigma \quad (3.2-5)$$

$$\text{C.C.3} \quad C_{c\beta} = \mathcal{F}(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.2-6)$$

$$\text{C.C.4} \quad C_{c\sigma} = \mathcal{G}(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (3.2-7)$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{c\beta} = \mathcal{H}(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (3.2-8)$$

$$\text{C.I.2} \quad C_{c\sigma} = \mathcal{I}(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (3.2-9)$$

A equação (3.2-2) é a equação que descreve a transferência de massa da espécie química de interesse na fase líquida, onde estão presentes os termos de acúmulo, de difusão e de convecção, associado ao fluxo do banho de tingimento através do fio.

Com respeito as condições de contorno, a expressão (3.2-4) indica que o fluxo de massa de corante que sai do banho de tingimento é igual ao fluxo de massa de corante que entra no fio, e a igualdade nas concentrações de corante em ambas as fases na interface $\beta\sigma$, expressa na equação (3.2-3), baseia-se no princípio do equilíbrio mássico local.

O vetor unitário $\mathbf{n}_{\beta\sigma}$ indica que a transferência de massa da espécie de interesse tem lugar da fase β para a fase σ . Por convenção será usado no desenvolvimento da

formulação que: $n_{\sigma\beta} = -n_{\beta\sigma}$. A área $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ representa a área interfacial, e os termos $\mathcal{A}_{\beta e}$ e $\mathcal{A}_{\sigma e}$ definem as áreas de entradas e saídas associadas ao volume de controle (\mathcal{V}_ω), relativas às fases fluida e sólida, respectivamente.

De forma análoga ao desenvolvimento realizado na microescala, nessa se trabalhará com propriedades médias, e não com propriedades pontuais, por ser essas de difícil avaliação no processo em questão.

Da equação de conservação da massa, considerando-se o banho de tingimento como fluido incompressível, é possível estabelecer a expressão (3.2-10).

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta = 0 \quad (3.2-10)$$

Em uma primeira etapa do desenvolvimento, se começará pela suavização espacial da equação (3.2-2), obtendo-se uma equação em termos da concentração média no volume $\langle C_c \rangle$. A seguir é apresentado o procedimento da suavização espacial da equação (3.2-2), conforme Whitaker (1999).

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\beta} \frac{\partial C_{c\beta}}{\partial t} dV + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\beta} \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{c\beta}) dV = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\beta} \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta}) dV, \text{ na fase } \beta \quad (3.2-11)$$

Na equação (3.2-11), \mathcal{V}_ω representa o volume de controle na escala intermediária, e corresponde à somatória do volume da fase β e da fase sólida σ , como é mostrado na equação (3.2-12).

$$\mathcal{V}_\omega = V_\beta + V_\sigma \quad (3.2-12)$$

A concentração de corante volumétrica e a concentração média intrínseca na fase fluida estão relacionadas por meio da porosidade da fase fluida (ε_β), de acordo com a equação (3.2-13).

$$\langle C_{c\beta} \rangle = \varepsilon_\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \quad (3.2-13)$$

Conforme procedimento adotado na microescala, a partir da equação (3.2-11) é obtida a equação abaixo.

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{c\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{c\beta}) \rangle = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta}) \rangle \quad (3.2-14)$$

Através da aplicação do teorema da média superficial nos termos difusivo e convectivo da equação (3.2-14), obtém-se:

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{c\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{c\beta} \rangle + \frac{1}{\sigma_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_\beta C_{c\beta} dA = \nabla \cdot \langle \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} \rangle + \frac{1}{\sigma_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} dA \quad (3.2-15)$$

O primeiro dos termos do lado direito da equação (3.2-15) pode ser ainda desenvolvido, mediante a utilização do teorema da média espacial, sendo obtida a expressão (3.2-16).

$$\nabla \cdot \langle \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} \rangle = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\beta \left(\nabla \langle C_{c\beta} \rangle + \frac{1}{\sigma_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} C_{c\beta} dA \right) \right] \quad (3.2-16)$$

Na equação (3.2-17), é definida a concentração pontual na fase fluida ($C_{c\beta}$), conforme Gray (1975).

$$C_{c\beta} = \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{c\beta} \quad (3.2-17)$$

Substituindo-se as equações (3.2-13) e (3.2-17) na equação (3.2-16), é obtida a equação (3.2-18).

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \langle \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} \rangle = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\beta \left(\varepsilon_\beta \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \nabla \varepsilon_\beta + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\sigma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \langle C_{c\beta} \rangle^\beta dA + \frac{1}{\sigma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right) \right] \quad (3.2-18) \end{aligned}$$

No item 3.1 foi estabelecida a igualdade enunciada na expressão (3.2-19).

$$\frac{1}{\sigma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \langle C_{c\beta} \rangle^\beta dA = - \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \nabla \varepsilon_\beta \quad (3.2-19)$$

Substituindo-se as equações (3.2-18) e (3.2-19) na equação (3.2-15), obtém-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{c\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{c\beta} \rangle + \frac{1}{\sigma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_\beta C_{c\beta} dA = \\ = \nabla \cdot \left[\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \left(\nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{\sigma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} dA \quad (3.2-20) \end{aligned}$$

No desenvolvimento do problema, é assumida a condição de não deslizamento na área $A_{\beta\sigma}$, sendo válida a equação (3.2-21).

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_{\beta} = 0 \quad (3.2-21)$$

A introdução da equação (3.2-21) na equação (3.2-20) permite eliminar o terceiro termo do lado esquerdo, obtendo-se a equação a seguir.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\beta} \frac{\partial \langle C_{c\beta} \rangle^{\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_{\beta} C_{c\beta} \rangle = \\ = \nabla \cdot \left[\varepsilon_{\beta} \mathcal{D}_{\beta} \left(\nabla \langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} + \frac{1}{V_{\beta}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{\sigma_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta} \nabla C_{c\beta} dA \quad (3.2-22) \end{aligned}$$

Na equação (3.2-22), o termo $\langle \mathbf{v}_{\beta} C_{c\beta} \rangle$ descreve o transporte convectivo médio do corante do banho de tingimento para o fio. A seguir é feito o desenvolvimento desse termo.

Transporte Convectivo

No desenvolvimento do termo convectivo se começará pela decomposição espacial da concentração e da velocidade na fase fluida, conforme Gray (1975).

$$C_{c\beta} = \langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} + \tilde{C}_{c\beta} \quad (3.2-23a)$$

$$\mathbf{v}_{\beta} = \langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle^{\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \quad (3.2-23b)$$

Fazendo-se uso das expressões (3.2-23a) e (3.2-23b), é possível desenvolver o termo que descreve o transporte convectivo médio, na forma da equação (3.2-24).

$$\langle \mathbf{v}_\beta C_{c\beta} \rangle = \left\langle \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{c\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \right\rangle \quad (3.2-24)$$

Desenvolvendo-se a equação (3.2-24), é obtida a equação (3.2-25).

$$\langle \mathbf{v}_\beta C_{c\beta} \rangle = \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle \tilde{C}_{c\beta} \rangle + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle \quad (3.2-25)$$

É conveniente mencionar que a variação média do desvio espacial da concentração da espécie de interesse $\langle \tilde{C}_{c\beta} \rangle$ e da velocidade no volume de controle estudado $\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle$ são zero. Essa afirmação será demonstrada posteriormente.

Levando-se em consideração a hipótese anterior na equação (3.2-25), e a substituindo na equação (3.2-22), obtém-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{c\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \right) = \nabla \cdot \left[\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \left(\nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} dA - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle \quad (3.2-26) \end{aligned}$$

Baseada na hipótese adotada de fluido incompressível, a média superficial do divergente do vetor velocidade na fase fluida é zero.

Aplicando-se o teorema da média superficial nessa equação, obtém-se:

$$\langle \nabla \cdot \mathbf{v}_\beta \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}'_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_\beta dA = 0 \quad (3.2-27)$$

O termo que envolve a integral de área da expressão (3.2-27) pode ser anulado, devido à condição de não deslizamento imposta na interface sólido-fluido, e portanto, a equação (3.2-27) pode ser escrita na forma da média intrínseca através da equação (3.2-28).

$$\nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) = 0 \quad ; \quad \varepsilon_\beta \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta = - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta \quad (3.2-28)$$

Restrições

É conveniente explorar detalhadamente as restrições para as quais o termo convectivo médio pode ser simplificado, e estabelecer as condições para as quais a variação média do desvio espacial da concentração da espécie de interesse $\langle \tilde{C}_{c\beta} \rangle$ e da velocidade no volume de controle estudado $\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle$ são zero.

A definição da média da concentração média intrínseca, conforme Whitaker (1999), é expressa na equação (3.2-29).

$$\langle \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}'_\omega} \int_{V_\beta} \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\beta} dV \quad (3.2-29)$$

Na expressão anterior, o termo y_β representa o vetor posição relativo ao centróide, como é ilustrado na Figura 3.4. A seguir é feita uma expansão em série de Taylor do termo $\langle C_{c\beta} \rangle^\beta \Big|_{x+y_\beta}$.

$$\langle C_{c\beta} \rangle^\beta \Big|_{x+y_\beta} = \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \Big|_x + y_\beta \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \frac{1}{2} y_\beta y_\beta : \nabla \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \Big|_x + \dots \quad (3.2-30)$$

A introdução da equação (3.2-30) na equação (3.2-29) permite retirar da integral de área os termos avaliados no centróide, resultando a seguinte equação.

$$\langle \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \rangle = \varepsilon_\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \langle y_\beta \rangle \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{2} \langle y_\beta y_\beta \rangle : \nabla \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \dots \quad (3.2-31)$$

Estudos computacionais em sistemas desordenados permitiram estabelecer a inequação (3.2-32), conforme Quintard e Whitaker (1994).

$$\langle y_\beta \rangle \ll l_\beta, \quad \text{sempre que } r_o \gg l_\beta, \quad \text{para sistemas desordenados} \quad (3.2-32)$$

Fazendo-se a estimativa da ordem de grandeza dos termos da equação (3.2-31), obtém-se:

$$\langle \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \rangle = \varepsilon_\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \mathcal{O}\left(\frac{l_\beta}{L_{C_c}}\right) \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \mathcal{O}\left(\frac{r_o^2}{L_{C_c} L_{C_c}}\right) \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \dots \quad (3.2-33)$$

A expressão (3.2-33) pode ser simplificada negligenciando-se os termos de menor ordem de grandeza, resultando na equação (3.2-34).

$$\langle \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \rangle = \varepsilon_\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \quad (3.2-34)$$

A equação (3.2-34) é uma aproximação bastante aceitável da equação (3.2-33) se as restrições específicas são satisfeitas.

$$\left(\frac{l_\beta}{L_{C_c}} \right) \ll 1 \quad , \quad \left(\frac{r_o^2}{L_{C_{c1}} L_{C_c}} \right) \ll 1 \quad (3.2-35)$$

Na simplificação da equação (3.2-24), foi assumido que o produto dos termos $\langle C_{c\beta} \rangle^\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle$ e $\langle \tilde{C}_{c\beta} \rangle \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ é desprezível em comparação ao termo dispersivo $\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle$, isto é:

$$\langle C_c \rangle^\beta \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle \ll \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle \quad , \quad \langle \tilde{C}_{c\beta} \rangle \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \ll \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle \quad (3.2-36)$$

Para aplicar as condições enunciadas em (3.2-36), é preciso fazer uma estimativa dos termos $\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle$ e $\langle \tilde{C}_{c\beta} \rangle$. As decomposições para a velocidade e para a concentração volumétrica enunciadas em (3.2-23a) e (3.2-23b) fornecem uma relação entre a média intrínseca da velocidade e da concentração, e o desvio espacial das mesmas variáveis. A partir dessas expressões, e realizando-se uma expansão em série de Taylor, é possível encontrar uma expressão para os termos $\langle \tilde{C}_{c\beta} \rangle$ e $\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle$, conforme apresentado a seguir.

$$\langle \tilde{C}_{c\beta} \rangle = -\langle \mathbf{y}_\beta \rangle \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \frac{1}{2} \langle \mathbf{y}_\beta \mathbf{y}_\beta \rangle : \nabla \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \dots \quad (3.2-37)$$

$$\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle = -\langle \mathbf{y}_\beta \rangle \cdot \nabla \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta - \frac{1}{2} \langle \mathbf{y}_\beta \mathbf{y}_\beta \rangle : \nabla \nabla \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta - \dots \quad (3.2-38)$$

A partir das equações (3.2-37) e (3.2-38) é possível concluir que o desvio médio da concentração e da velocidade é influenciado pelo gradiente da concentração média intrínseca e da velocidade média intrínseca. De acordo com Whitaker (1999), em muitos problemas práticos de engenharia, os termos $\nabla\langle\mathbf{v}_\beta\rangle^\beta$ e $\nabla\nabla\langle\mathbf{v}_\beta\rangle^\beta$ são muito pequenos, e algumas vezes são próximos de zero, isso faz com que a equação (3.2-39) seja satisfeita.

$$\langle\tilde{\mathbf{v}}_\beta\rangle^\beta = 0 \quad (3.2-39)$$

Dessa forma, a primeira das restrições da expressão (3.2-36) é satisfeita, mas a outra restrição é completamente diferente, pois na maior parte dos problemas de importância prática, ambos os termos $\nabla\langle C_{c\beta}\rangle^\beta$ e $\nabla\nabla\langle C_{c\beta}\rangle^\beta$ são importantes e não podem ser desprezados. Essa consideração leva a estabelecer as duas restrições a seguir.

$$\langle\mathbf{v}_\beta\rangle^\beta\langle\mathbf{y}_\beta\rangle\cdot\nabla\langle C_{c\beta}\rangle^\beta \ll \langle\tilde{\mathbf{v}}_\beta\tilde{C}_{c\beta}\rangle \quad (3.2-40a)$$

$$\langle\mathbf{v}_\beta\rangle^\beta\langle\mathbf{y}_\beta\mathbf{y}_\beta\rangle:\nabla\nabla\langle C_{c\beta}\rangle^\beta \ll \langle\tilde{\mathbf{v}}_\beta\tilde{C}_{c\beta}\rangle \quad (3.2-40b)$$

O desenvolvimento das restrições específicas relativas às inequações acima depende da determinação da estimativa de \tilde{C}_c , a qual será obtida com o desenvolvimento do problema de fechamento.

A equação que descreve o transporte do corante na fase sólida é a equação (3.2-41), a qual é a mesma dada pela equação (3.1-103), escrita em termos da concentração de corante ($C_{c\sigma}$).

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{c\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{c\sigma}) - \frac{\partial}{\partial t} (a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} C_{c\sigma}) \quad (3.2-41)$$

É conveniente salientar que a concentração pontual de corante no fio ($C_{c\sigma}$) é de difícil medição, no entanto, a concentração média intrínseca de corante $\langle C_{c\sigma} \rangle^B$ pode ser determinada com maior facilidade.

O processo de suavização espacial inicia-se com a integração da equação (3.2-41) no volume de controle \mathcal{V}_ω , conforme a equação (3.2-42).

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\sigma} \varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{c\sigma}}{\partial t} dV &= \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\sigma} \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{c\sigma}) dV - \\ &- \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\sigma} \frac{\partial}{\partial t} (a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} C_{c\sigma}) dV \end{aligned} \quad (3.2-42)$$

No desenvolvimento da equação (3.2-42), são obtidas as médias de cada um dos termos envolvidos na equação de transporte de corante para a fase sólida, obtendo-se a equação (3.2-43).

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{c\sigma} \rangle}{\partial t} = \left\langle \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{c\sigma}) \right\rangle - \frac{\partial}{\partial t} \langle a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} C_{c\sigma} \rangle \quad (3.2-43)$$

Desenvolvendo-se o termo difusivo da equação (3.2-43), mediante a aplicação do teorema da média superficial, por duas vezes, conforme Whitaker (1999), obtém-se:

$$\begin{aligned} \left\langle \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{c\sigma} \right) \right\rangle = \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \left(\nabla \langle C_{c\sigma} \rangle + \frac{1}{\sigma'_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} C_{c\sigma} dA \right) \right] + \\ + \frac{1}{\sigma'_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{c\sigma} dA \quad (3.2-44) \end{aligned}$$

No decorrer do desenvolvimento, é assumida a igualdade enunciada em (3.2-45).

$$\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_\sigma \quad (3.2-45)$$

onde ε_γ é a porosidade na fase γ , $\mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}$ é o tensor difusividade efetivo na microescala.

É conveniente mencionar que no desenvolvimento das equações das fases sólida e fluida é assumido:

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \quad A_{\beta\sigma} = A_{\sigma\beta} \quad (3.2-46)$$

onde $\mathbf{n}_{\beta\sigma}$ representa o vetor unitário normal que aponta na direção da fase β para a fase σ , e $\mathbf{n}_{\sigma\beta}$ é o vetor unitário normal que aponta na direção da fase σ para fase β . As áreas representadas por $A_{\beta\sigma}$ e $A_{\sigma\beta}$ são idênticas e correspondem a área da interface fio-fluido.

Substituindo-se as equações (3.2-44) a (3.2-46) na equação (3.2-43), obtém-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{c\sigma} \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\sigma \cdot \left(\nabla \langle C_{c\sigma} \rangle + \frac{1}{\sigma_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} C_{c\sigma} dA \right) \right] + \\ + \frac{1}{\sigma_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla C_{c\sigma} dA - \frac{\partial}{\partial t} \left(a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} C_{c\sigma} \right) \end{aligned} \quad (3.2-47)$$

Substituindo-se a condição de contorno (C.C.2) na equação (3.2-47), e assumindo-se que a área superficial na interface $\gamma\kappa$ e a constante de equilíbrio são constantes, é possível obter a expressão (3.2-48).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{c\sigma} \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\sigma \cdot \left(\nabla \langle C_{c\sigma} \rangle + \frac{1}{\sigma_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} C_{c\sigma} dA \right) \right] + \\ - \frac{1}{\sigma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \cdot \nabla C_{c\beta} dA - a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{c\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (3.2-48)$$

A concentração de corante na fase sólida pode ser decomposta conforme Gray (1975).

$$C_{c\sigma} = \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{c\sigma} \quad (3.2-49)$$

A concentração média superficial no fio $\langle C_{c\sigma} \rangle$ e a concentração média intrínseca no fio $\langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma$ estão relacionadas mediante a porosidade da fibra (ε_σ), de acordo com a expressão (3.2-50).

$$\langle C_{c\sigma} \rangle = \varepsilon_\sigma \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \quad (3.2-50)$$

onde ε_σ é a porosidade do fio, e é definida pela equação (3.2-51).

$$\varepsilon_\sigma = \frac{V_\sigma}{V_\omega} \quad (3.2-51)$$

Substituindo-se as expressões (3.2-49) e (3.2-50) na equação (3.2-48), e com algumas manipulações matemáticas, obtém-se a equação a seguir.

$$\varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\sigma \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA \right) \right] - \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \cdot \nabla C_{c\beta} dA - \varepsilon_\sigma a_v |_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \quad (3.2-52)$$

Em qualquer processo químico onde é efetuada a transferência de massa de uma dada espécie química, a espécie de interesse é transferida de uma fase para a outra até que seja atingido o estado de equilíbrio, chamado de equilíbrio mássico local, sendo este estabelecido pela igualdade da concentração da espécie em ambas as fases. Na equação (3.2-53) é estabelecida a condição de equilíbrio mássico local.

$$\langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma = \langle C_{c\beta} \rangle^\beta = \{C_c\} \quad (3.2-53)$$

onde o termo $\{C_c\}$ se refere à concentração do corante no equilíbrio, e é denominado de concentração média espacial. Na expressão (3.2-54) é definido esse termo, de acordo com Whitaker (1999).

$$\{C_c\} = \varepsilon_\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\sigma \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \quad (3.2-54)$$

Somando as equações (3.2-26) e (3.2-52), e considerando-se a condição de equilíbrio, estabelecida na equação (3.2-53), é obtida a equação (3.2-55).

$$\begin{aligned} (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_c\}) = \nabla \cdot [(\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\sigma) \cdot \nabla \{C_c\} + \\ + \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA + \frac{\mathcal{D}_\sigma}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA] - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle - \varepsilon_\sigma a_v |_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.2-55)$$

Na equação (3.2-55) foi assumida a condição de equilíbrio mássico local. A seguir é examinado o conceito e as condições para as quais é atingido o equilíbrio mássico local no sistema fio-banho de tingimento.

Equilíbrio Mássico Local

A afinidade instantânea é a medida da força impulsora no processo de tingimento, e é anulada quando é atingido o estado de equilíbrio, além disso é conveniente mencionar que em sistemas bifásicos em equilíbrio, o potencial absoluto é igual em cada ponto, o que implica uma igualdade na concentração da espécie de interesse em ambas as fases.

$$\langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma = \langle C_{c\beta} \rangle^\beta = \{C_c\} \quad (3.2-56)$$

As concentrações médias intrínsecas na fase fluida e sólida são escritas a seguir.

$$\langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma = \{C_c\} + \hat{C}_{c\sigma} \quad \langle C_{c\beta} \rangle^\beta = \{C_c\} + \hat{C}_{c\beta} \quad (3.2-57)$$

onde os termos $\hat{C}_{c\sigma}$ e $\hat{C}_{c\beta}$ definem o desvio do estado de equilíbrio da concentração média espacial nas fases σ e β , respectivamente. A condição de equilíbrio mássico local descrita pela equação (3.2-56) é satisfeita quando os termos $\hat{C}_{c\sigma}$ e $\hat{C}_{c\beta}$ forem iguais a zero. No desenvolvimento do problema é preciso avaliar e estabelecer as restrições para as quais os termos $\hat{C}_{c\sigma}$ e $\hat{C}_{c\beta}$ são desprezíveis ou próximos de zero.

Substituindo-se a equação (3.2-57) nas equações (3.2-26) e (3.2-52), e somando-se as duas, obtém-se a equação (3.2-58).

$$\begin{aligned} (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_c\}) = \nabla \cdot [(\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\sigma) \cdot \nabla \{C_c\} - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle + \\ + \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA + \frac{\mathcal{D}_\sigma}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA] - \varepsilon_\sigma a_{v|\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} - \left[\varepsilon_\beta \frac{\partial \hat{C}_{c\beta}}{\partial t} + \right. \\ \left. + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \hat{C}_{c\sigma}}{\partial t} - \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \nabla \hat{C}_{c\beta}) - \nabla \cdot (\varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \hat{C}_{c\sigma}) + \right. \\ \left. + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \hat{C}_{c\beta}) + \varepsilon_\sigma a_{v|\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \hat{C}_{c\sigma}}{\partial t} \right] \quad (3.2-58) \end{aligned}$$

Quando o equilíbrio mássico local é atingido, o último termo entre colchetes da equação (3.2-58) será zero, sendo necessário identificar as condições para as quais isso acontece.

Da equação (3.2-57), é possível estabelecer a igualdade apresentada em (3.2-59), em condições de equilíbrio mássico local.

$$\varepsilon_\beta \hat{C}_{c\beta} = \varepsilon_\beta \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \{C_c\} \right) \quad (3.2-59)$$

Substituindo-se a equação (3.2-54) na equação (3.2-59), e rearranjando, obtém-se:

$$\varepsilon_{\beta} \hat{C}_{c\beta} = \varepsilon_{\beta} \left[(1 - \varepsilon_{\beta}) \langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \varepsilon_{\sigma} \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right] \quad (3.2-60)$$

Em um sistema bifásico, a equação (3.2-61) é válida.

$$\varepsilon_{\sigma} + \varepsilon_{\beta} = 1 \quad (3.2-61)$$

Substituindo-se a equação (3.2-61) na (3.2-60), obtém-se:

$$\varepsilon_{\beta} \hat{C}_{c\beta} = \varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right) \quad (3.2-62)$$

Da mesma forma, é desenvolvida uma equação para a fase sólida.

$$\varepsilon_{\sigma} \hat{C}_{c\sigma} = \varepsilon_{\sigma} \left(\langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} - \{C_c\} \right) \quad (3.2-63)$$

Substituindo-se a equação (3.2-54) na equação (3.2-63), é possível obter uma expressão para a concentração do desvio do estado de equilíbrio para a fase sólida, a qual é descrita pela equação (3.2-64).

$$\varepsilon_{\sigma} \hat{C}_{c\sigma} = -\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma} \left[\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right] \quad (3.2-64)$$

Comparando-se as equações (3.2-62) e (3.2-64), é possível estabelecer a expressão (3.2-65).

$$\varepsilon_{\beta} \hat{C}_{c\beta} = -\varepsilon_{\sigma} \hat{C}_{c\sigma} = \varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma} \left[\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right] \quad (3.2-65)$$

Substituindo-se a equação (3.2-65) na (3.2-58), obtém-se a equação (3.2-66).

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_c\}) &= \nabla \cdot [(\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\sigma) \cdot \nabla \{C_c\}] + \\
 &+ \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA + \frac{\mathcal{D}_\sigma}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA \left] - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle - \varepsilon_\sigma a_{v|\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} - \\
 &- \left\{ \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \left[(1 - \varepsilon_\gamma) - a_{v|\gamma\kappa} K_{eq} \right] \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) - \right. \\
 &- \nabla \cdot \left[\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \mathcal{D}_\sigma) \cdot \nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] + \\
 &\left. + \nabla \cdot \left[\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] \right\} \quad (3.2-66)
 \end{aligned}$$

A equação (3.2-66) pode ser escrita de uma maneira mais compacta, conforme a expressão abaixo:

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_c\}) = \nabla \cdot (\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} \cdot \nabla \{C_c\}) \quad (3.2-67)$$

No processo de tingimento de fio em bobinas, a velocidade intrínseca na fase fluida $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ pode ser conhecida com facilidade a partir do fluxo de descarga da bomba de reciclo, ou equivalentemente, a partir da pressão de descarga na saída da bomba.

A condição de equilíbrio mássico local será atingida quando o último termo entre colchetes do lado direito da equação (3.2-66) for igual a zero, ou muito pequeno em comparação ao termo do lado direito da equação (3.2-67). Essa consideração é válida se a diferença da concentração média intrínseca da espécie estimada em ambas as fases tender a zero.

As restrições do equilíbrio mássico local são apresentadas a seguir:

Restrições do equilíbrio mássico local

$$\text{I. } \left[\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \left[(1 - \varepsilon_\gamma) - a_{v|\gamma\kappa} K_{eq} \right] \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] \ll \nabla \cdot [\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} \cdot \nabla \{C_c\}] \quad (3.2-68)$$

$$\text{II. } \nabla \cdot \left[\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \mathcal{D}_\sigma) \cdot \nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] \ll \nabla \cdot [\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} \cdot \nabla \{C_c\}] \quad (3.2-69)$$

$$\text{III. } \nabla \cdot \left[\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] \ll \nabla \cdot [\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma} \cdot \nabla \{C_c\}] \quad (3.2-70)$$

Na imposição das restrições (3.2-68) a (3.2-70), é necessário avaliar a ordem de grandeza dos termos envolvidos. A seguir é feita uma estimativa dos termos que envolvem a diferença da concentração $\left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right)$ em ambas as fases.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) = \mathbf{O} \left[\frac{\left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right)}{t^*} \right] \quad (3.2-71)$$

$$\nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) = \mathbf{O} \left[\frac{\left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right)}{L_\Delta} \right] \quad (3.2-72)$$

$$\nabla^2 \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) = \mathbf{O} \left[\frac{\left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right)}{L_\Delta L_{\Delta 1}} \right] \quad (3.2-73)$$

Na estimativa da ordem de grandeza, t^* é o tempo característico do processo, L_Δ e $L_{\Delta 1}$ são os comprimentos característicos associados à média intrínseca da concentração e à primeira derivada da diferença da concentração média intrínseca em ambas as fases, respectivamente.

De igual forma, é necessário avaliar a ordem de grandeza do termo do lado direito das restrições (3.2-68) a (3.2-70).

$$\nabla \{C_c\} = \mathbf{O} \left[\frac{\Delta \{C_c\}}{L_{C_c}} \right] \quad (3.2-74)$$

$$\nabla^2 \{C_c\} = \mathbf{O} \left[\frac{\Delta \{C_c\}}{L_{C_c} L_{C_{c1}}} \right] \quad (3.2-75)$$

Nas estimativas (3.2-74) e (3.2-75), L_{C_c} e $L_{C_{c1}}$ correspondem aos comprimentos característicos associados à concentração média espacial e à primeira derivada da concentração média espacial da espécie de interesse $\{C_c\}$, e são aproximadamente iguais aos comprimentos característicos L_Δ e $L_{\Delta 1}$, definidos anteriormente.

Quando as estimativas das expressões (3.2-71) a (3.2-75) são usadas nas restrições (3.2-68) a (3.2-70), são obtidas as condições restritivas específicas (3.2-76) a (3.2-78).

$$\text{I. } \left\{ \frac{\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma} \left[(1 - \varepsilon_{\gamma}) - a_v \Big|_{\gamma\kappa} K_{eq} \right] L_{C_c} L_{C_{c1}} \left[\left(\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right) \right]}{\text{Deff} \Big|_{\beta\sigma} t^*} \left[\frac{\left(\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right)}{\Delta\{C_c\}} \right] \right\} \ll 1 \quad (3.2-76)$$

$$\text{II. } \left\{ \frac{\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma} (\mathcal{D}_{\beta} \mathbf{I} - \mathcal{D}_{\sigma}) \left[\left(\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right) \right]}{\text{Deff} \Big|_{\beta\sigma} \left[\frac{\left(\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right)}{\Delta\{C_c\}} \right]} \right\} \ll 1 \quad (3.2-77)$$

$$\text{III. } \left\{ \frac{\varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma} \langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle^{\beta} L_{C_{c1}} \left[\left(\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right) \right]}{\text{Deff} \Big|_{\beta\sigma} \left[\frac{\left(\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right)}{\Delta\{C_c\}} \right]} \right\} \ll 1 \quad (3.2-78)$$

As restrições (3.2-76) a (3.2-78) envolvem a diferença da concentração média intrínseca em ambas as fases, fazendo-se necessário realizar a estimativa da ordem de grandeza desse termo.

A decomposição da concentração volumétrica da espécie de interesse na fase fluida é estabelecida em (3.2-79), conforme Gray (1975).

$$C_{c\beta} = \langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} + \tilde{C}_{c\beta} \quad (3.2-79)$$

onde o termo $\langle C_{c\beta} \rangle^\beta$ é a concentração média intrínseca do corante na fase fluida, e o termo $\tilde{C}_{c\beta}$ corresponde ao desvio espacial da concentração do corante na mesma fase.

Fazendo-se uso da expressão (3.2-79) na equação (3.2-26), é possível obter a equação (3.2-80), a qual está escrita em termos da concentração volumétrica e do desvio espacial da concentração da espécie de interesse.

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial (C_{c\beta} - \tilde{C}_{c\beta})}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta (C_{c\beta} - \tilde{C}_{c\beta}) \right] = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta}) - \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta}) + \\ + \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right] + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} dA - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle \end{aligned} \quad (3.2-80)$$

O último termo da equação (3.2-80) descreve o transporte dispersivo da espécie química de interesse na fase fluida, e a sua ordem de grandeza é apresentada em (3.2-81).

$$\nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle = \mathcal{O} \left(\frac{\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{c\beta}}{L} \right) \quad (3.2-81)$$

A estimativa da ordem de grandeza do termo $\tilde{\mathbf{v}}_\beta$ como $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ é explicada pela hipótese da condição de não deslizamento imposta na interface, fazendo com que $\tilde{\mathbf{v}}_\beta$ e $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ tenham a mesma ordem de grandeza.

O termo dispersivo é bastante pequeno, tendo uma contribuição pouco significativa na equação (3.2-80). Isso é possível de se demonstrar, estimando-se a ordem de grandeza do termo difusivo, que envolve o desvio espacial da concentração na fase

fluida, e comparando-se com a estimativa feita em (3.2-81). Esse procedimento é feito a seguir.

$$\nabla \cdot (\varepsilon_{\beta} \mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{c\beta}) = \mathbf{0} \left(\frac{\varepsilon_{\beta} \mathcal{D}_{\beta} \tilde{C}_{c\beta}}{\delta_{\beta}^2} \right) \quad (3.2-82)$$

onde δ_{β} é o comprimento característico da escala associada ao desvio espacial da concentração da espécie química de interesse ($\tilde{C}_{c\beta}$).

Comparando-se as estimativas (3.2-81) e (3.2-82), é possível estabelecer a seguinte restrição:

$$\nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \tilde{C}_{c\beta} \rangle \ll \nabla \cdot (\varepsilon_{\beta} \mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{c\beta}) \quad (3.2-83)$$

A inequação (3.2-83) será válida se as condições restritivas específicas estabelecidas nas inequações (3.2-84a) e (3.2-84b) forem satisfeitas.

$$\frac{l_{\beta}}{L} \ll 1 \quad (3.2-84a)$$

$$Pe \ll \frac{l_{\beta} L}{\delta_{\beta}^2} \quad (3.2-84b)$$

onde Pe é o número de Peclet.

Com as considerações acima, é possível simplificar a equação (3.2-80), e obter a (3.2-85).

$$\begin{aligned}
& \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{c\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \right] = \\
& = \nabla \cdot \left[\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \left(\nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} dA \quad (3.2-85)
\end{aligned}$$

Dividindo-se pela porosidade da fase fluida (ε_β) e assumindo-se o volume constante, é obtida a expressão (3.2-86), que corresponde à equação da espécie química na fase fluida.

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \langle C_{c\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \right) = \\
& + \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\beta \left(\nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right) \right] + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} dA \quad (3.2-86)
\end{aligned}$$

A equação (3.2-87) é a equação da espécie química na fase sólida.

$$\begin{aligned}
& \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\sigma \cdot \left(\nabla \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma + \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA \right) \right] - \\
& - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \cdot \nabla C_{c\beta} dA - a_{v|\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} \quad (3.2-87)
\end{aligned}$$

Subtraindo-se a equação (3.2-87) da (3.2-86), obtém-se a equação (3.2-88).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{c\beta} \rangle^\beta}{\partial t} - \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \right) = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma + \right. \\ \left. + \frac{\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA - \frac{\mathcal{D}_\sigma \cdot \varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA \right) + \frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} dA + \\ + a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.2-88)$$

O fluxo mássico interfacial é expresso conforme Quintard e Whitaker (1993), pela equação (3.2-89).

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} dA = -a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \quad (3.2-89)$$

onde $a_v|_{\beta\sigma}$ é a área superficial da interface $\beta\sigma$, e o termo h é o coeficiente de transferência de massa.

Substituindo-se as equações (3.2-57) e (3.2-89) na (3.2-88), obtém-se a equação (3.2-90).

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \hat{C}_{c\beta}}{\partial t} - \varepsilon_\gamma \frac{\partial \hat{C}_{c\sigma}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_\gamma) \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_c\} \right) + \nabla \cdot \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \hat{C}_{c\beta} \right) = \\
& = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \nabla \hat{C}_{c\beta} - \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \hat{C}_{c\sigma} \right) + \nabla \cdot \left[\left(\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \mathcal{D}_\sigma \right) \cdot \nabla \{C_c\} + \frac{\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA - \right. \\
& \quad \left. - \frac{\mathcal{D}_\sigma \cdot \varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA \right] - (\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1} a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) + \\
& \quad + a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} + a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \hat{C}_{c\sigma}}{\partial t} \quad (3.2-90)
\end{aligned}$$

Substituindo-se a equação (3.2-65) na (3.2-90), obtém-se a equação a seguir.

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\beta) \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) + \varepsilon_\beta a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) + \\
& + (\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1} a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) - \nabla \cdot \left[\varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) + \right. \\
& \quad \left. + \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] + \varepsilon_\sigma \nabla \cdot \left[\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] = \\
& = a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} - (1 - \varepsilon_\gamma) \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_c\} \right) + \\
& + \nabla \cdot \left[\left(\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \mathcal{D}_\sigma \right) \cdot \nabla \{C_c\} + \frac{\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA - \frac{\mathcal{D}_\sigma \cdot \varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA \right] \quad (3.2-91)
\end{aligned}$$

De acordo com Whitaker e Wood (1997), o desvio espacial da concentração em ambas as fases pode ser aproximado pela função linear da concentração média espacial da espécie de interesse, conforme é apresentado nas equações (3.2-92) e (3.2-93)

$$\tilde{C}_{c\beta} = \mathbf{b}_{c\beta} \cdot \nabla \{C_c\} \quad (3.2-92)$$

$$\tilde{C}_{c\sigma} = \mathbf{b}_{c\sigma} \cdot \nabla \{C_c\} \quad (3.2-93)$$

Em condições de equilíbrio mássico local, a expressão (3.2-94) é satisfeita.

$$\tilde{C}_{c\beta} = \tilde{C}_{c\sigma} \quad (3.2-94)$$

Dessa forma, é possível concluir:

$$\mathbf{b}_{c\beta} = \mathbf{b}_{c\sigma} \quad (3.2-95)$$

Usando-se as aproximações acima na equação (3.2-91), obtém-se a equação (3.2-96).

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma) \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) + \varepsilon_\beta a_{v|\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) - \\ & - \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] + (\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1} a_{v|\beta\sigma} h \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) + \\ & + \varepsilon_\sigma \nabla \cdot \left[\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] = a_{v|\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} - (1 - \varepsilon_\gamma) \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} - \\ & - \nabla \cdot \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_c\} \right) + \nabla \cdot \left[(\mathcal{D}_\beta - \mathcal{D}_\sigma) (\mathbf{I} + \mathbf{C}_{\beta\sigma}) \cdot \nabla \{C_c\} \right] \quad (3.2-96) \end{aligned}$$

onde $C_{\beta\sigma}$ é o tensor de fase geométrico definido pela equação (3.2-97).

$$C_{\beta\sigma} = \frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1} \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{(\mathcal{D}_\beta - \mathcal{D}_\sigma) \mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{b}_{c\beta} dA \quad (3.2-97)$$

O termo $\mathcal{D}_{\beta\sigma}$, presente nas equações (3.2-96) e (3.2-97), se refere à difusividade molecular da mistura da fase β na fase σ , e é definido conforme Whitaker e Wood (1997), pela equação (3.2-98).

$$\mathcal{D}_{\beta\sigma} = \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\sigma \quad (3.2-98)$$

A equação (3.2-96) está escrita em termos da diferença da concentração média intrínseca em ambas as fases, e da concentração média espacial da espécie de interesse, sendo possível, nesse ponto, realizar uma estimativa do termo $\left[\left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) / \{C_c\} \right]$ a partir das estimativas da ordem de grandeza dos termos envolvidos nessa equação, conforme mostrado a seguir:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) = \mathbf{O} \left[\frac{\left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right)}{t^*} \right] \quad (3.2-99)$$

$$\nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) = \mathbf{O} \left[\frac{\left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right)}{L_{C_c}} \right] \quad (3.2-100)$$

$$\nabla^2 \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) = \mathbf{O} \left[\frac{\left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right)}{L_{C_{cl}} L_{C_c}} \right] \quad (3.2-101)$$

Avaliando-se a ordem de grandeza do conjunto dos termos do lado esquerdo da equação (3.2-96), obtém-se:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma) \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) + \varepsilon_\beta a_{v|\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial}{\partial t} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) - \\ & - \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] + (\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1} a_{v|\beta\sigma} h \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) + \\ & + \varepsilon_\sigma \nabla \cdot \left[\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] = \left\{ \mathbf{O} \left[\frac{\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma}{t^*} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\varepsilon_\beta a_{v|\gamma\kappa} K_{eq}}{t^*} \right] + \right. \\ & \left. + \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta\sigma}}{L_{C_{cl}} L_{C_c}} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{a_{v|\beta\sigma} h}{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\varepsilon_\sigma \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta}{L_{C_c}} \right] \right\} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \quad (3.2-102) \end{aligned}$$

Da mesma forma, é avaliada a ordem de grandeza dos termos que envolvem a concentração média espacial da espécie química de interesse, obtendo-se as aproximações enunciadas em (3.2-103) a (3.2-105).

$$\frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} = \mathbf{O} \left[\frac{\Delta \{C_c\}}{t^*} \right] \quad (3.2-103)$$

$$\nabla \{C_c\} = \mathbf{O} \left[\frac{\Delta \{C_c\}}{L_{C_c}} \right] \quad (3.2-104)$$

$$\nabla^2 \{C_c\} = \mathbf{O} \left[\frac{\Delta \{C_c\}}{L_{C_{ci}} L_{C_c}} \right] \quad (3.2-105)$$

A ordem de magnitude do conjunto dos termos do lado direito da equação (3.2-96) é avaliada a seguir.

$$\begin{aligned} & a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} - (1 - \varepsilon_\gamma) \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} + \\ & + \nabla \cdot [(\mathcal{D}_\beta - \mathcal{D}_\sigma)(\mathbf{I} + C_{\beta\sigma}) \cdot \nabla \{C_c\}] - \nabla \cdot (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_c\}) = \\ & = \left\{ \mathbf{O} \left[\frac{a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq}}{t^*} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{(1 - \varepsilon_\gamma)}{t^*} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{(\mathcal{D}_\beta - \mathcal{D}_\sigma)(1 + C_{\beta\sigma})}{L_{C_{ci}} L_{C_c}} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta}{L_{C_c}} \right] \right\} \Delta \{C_c\} \end{aligned} \quad (3.2-106)$$

Igualando-se as ordens de grandeza dadas pelas equações (3.2-102) e (3.2-106), obtém-se a estimativa a seguir.

$$\begin{aligned} & \frac{(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma)}{\Delta \{C_c\}} = \\ & = \left\{ \frac{\mathbf{O} \left[\frac{a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq}}{t^*} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{1 - \varepsilon_\gamma}{t^*} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{(\mathcal{D}_\beta - \mathcal{D}_\sigma)(1 + C_{\beta\sigma})}{L_{C_{ci}} L_{C_c}} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta}{L_{C_c}} \right]}{\mathbf{O} \left[\frac{\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma}{t^*} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\varepsilon_\beta a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq}}{t^*} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta\sigma}}{L_{C_{ci}} L_{C_c}} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{a_v|_{\beta\sigma} h}{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\varepsilon_\sigma \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta}{L_{C_c}} \right]} \right\} \end{aligned} \quad (3.2-107)$$

Os comprimentos característicos L_{C_c} e $L_{C_{c1}}$, associados à média intrínseca e à primeira derivada, podem ser aproximados a um comprimento característico \mathcal{L} , que corresponde ao diâmetro da bobina tingida. Além dessa simplificação, é assumido também que o comprimento característico da escala intermediária, simbolizado por $l_{\beta\sigma}^2$, é descrito pela equação (3.2-108).

$$l_{\beta\sigma}^2 = \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{a_v|_{\beta\sigma} h} \quad (3.2-108)$$

Substituindo-se a equação (3.2-108) na equação (3.2-107), é obtida a estimativa (3.2-109).

$$\frac{\left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\Delta\{C_c\}} = \mathcal{O} \left(\frac{l_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}} \right)^2 \bar{x} \times \left[\mathcal{O} \left[\frac{a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \mathcal{L}^2}{t^* \mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + \mathcal{O} \left[\frac{(1 - \varepsilon_\gamma) \mathcal{L}^2}{t^* \mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + \mathcal{O} \left[\frac{(\mathcal{D}_\beta - \mathcal{D}_\sigma)(1 + C_{\beta\sigma})}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + \mathcal{O} \left[\frac{\mathcal{L} \langle v_\beta \rangle^\beta}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] \right] \times \left[1 + \mathcal{O} \left(\frac{l_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}} \right)^2 + \mathcal{O} \left[\frac{(\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma) l_{\beta\sigma}^2}{t^* \mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + \mathcal{O} \left[\frac{\varepsilon_\beta a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} l_{\beta\sigma}^2}{t^* \mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + \mathcal{O} \left[\frac{\varepsilon_\sigma l_{\beta\sigma}^2 \langle v_\beta \rangle^\beta}{\mathcal{L} \mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] \right] \quad (3.2-109)$$

É possível prever, a partir da estimativa da ordem de grandeza da equação (3.2-109) e das restrições (3.2-76) a (3.2-78), as condições nas quais é válido o equilíbrio mássico local, sendo essas mencionadas a seguir:

- Uma ou outra das porosidades tende a zero ($\varepsilon_\beta, \varepsilon_\sigma \cong 0$)
- Altos valores do coeficiente de difusividade efetiva
- $l_{\beta\sigma} \ll \mathcal{L}$

Problema de Fechamento

É preciso obter uma forma fechada da equação (3.2-55), sendo necessário desenvolver o problema de valor de fronteira para $\tilde{C}_{c\beta}$ e $\tilde{C}_{c\sigma}$. Retomando-se ao problema de valor de fronteira do início da seção 3.2, tem-se:

Fase Líquida

$$\frac{\partial C_{c\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{c\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta}), \quad \text{na fase } \beta \quad (3.2-110)$$

$$\text{C.C.1} \quad C_{c\beta} = C_{c\sigma}, \quad \text{na interface } \beta\sigma \quad (3.2-111)$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla C_{c\sigma}, \quad \text{na interface } \beta\sigma \quad (3.2-112)$$

Fase Sólida

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{c\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \nabla C_{c\sigma}) - \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} C_{c\sigma}), \quad \text{na fase } \sigma \quad (3.2-113)$$

$$\text{C.C.3} \quad C_{c\beta} = \mathcal{F}(\mathbf{r}_\beta, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.2-114)$$

$$\text{C.C.4} \quad C_{c\sigma} = \mathcal{F}(\mathbf{r}_\sigma, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (3.2-115)$$

A partir da forma intrínseca da equação da espécie química de interesse na fase fluida, dada pela equação (3.2-26), e desenvolvendo-se alguns termos, chega-se à forma da equação (3.2-116).

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle C_{c\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta) + \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta = \\ & = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta) + (\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta) \cdot \nabla \varepsilon_\beta + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right] - \\ & \quad - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} dA \quad (3.2-116) \end{aligned}$$

A decomposição da concentração e da velocidade é apresentada na expressão (3.2-117).

$$C_{c\beta} = \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{c\beta} \quad \mathbf{v}_\beta = \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \quad (3.2-117)$$

Subtraindo-se a equação (3.2-116) da (3.2-110), obtém-se a (3.2-118), que é a equação governante para $\tilde{C}_{c\beta}$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_{c\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\mathbf{v}_\beta C_{c\beta} - \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \right) \right] - \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta = \\ = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta}) - \left(\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \right) \cdot \nabla \varepsilon_\beta - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{\gamma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right] + \\ + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} dA \quad (3.2-118) \end{aligned}$$

O segundo dos termos do lado esquerdo da equação (3.2-118) pode ser desenvolvido a partir da utilização das expressões enunciadas em (3.2-117), conforme é feito a seguir.

$$\mathbf{v}_\beta C_{c\beta} = \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \tilde{\mathbf{v}}_\beta + \tilde{C}_{c\beta} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \tilde{C}_{c\beta} \tilde{\mathbf{v}}_\beta \quad (3.2-119a)$$

Agrupando-se convenientemente os termos da equação (3.2-119a), obtém-se a expressão (3.2-119b).

$$\mathbf{v}_\beta C_{c\beta} - \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta = \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \tilde{\mathbf{v}}_\beta + \tilde{C}_{c\beta} \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \right) \quad (3.2-119b)$$

Aplicando-se a definição estabelecida em (3.2-117) na equação (3.2-119b), obtém-se a expressão (3.2-119c).

$$C_{c\beta} \mathbf{v}_\beta - \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta = \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \tilde{\mathbf{v}}_\beta + \tilde{C}_{c\beta} \mathbf{v}_\beta \quad (3.2-119c)$$

Com a aplicação do teorema da divergência na equação (3.2-119c), e com o auxílio da equação da massa, pode-se obter a expressão (3.2-120).

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{v}_\beta C_{c\beta} - \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) = \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\beta \quad (3.2-120)$$

Na expressão (3.2-121), é feita a decomposição da velocidade na equação da massa, empregando-se a definição enunciada em (3.2-117).

$$\nabla \cdot \left(\tilde{\mathbf{v}}_\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) = 0 \quad (3.2-121a)$$

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\beta = - \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \quad (3.2-121b)$$

Retomando-se o resultado estabelecido na equação (3.2-28) e rearranjando-se a equação, obtém-se:

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta = - \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta \quad (3.2-122)$$

Comparando-se as equações (3.2-121b) e (3.2-122), é possível obter-se a equação (3.2-123).

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\beta = \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta \quad (3.2-123)$$

A equação (3.2-124) é obtida pela substituição da equação (3.2-123) na (3.2-120).

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left(\mathbf{v}_\beta C_{c\beta} - \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \right) &= \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta + \\ &+ \varepsilon_\beta^{-1} \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta \end{aligned} \quad (3.2-124)$$

Usando-se o resultado obtido em (3.2-124) na equação (3.2-118), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_{c\beta}}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta &= \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta} \right) - \left(\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta \right) \cdot \nabla \varepsilon_\beta - \\ - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{\sigma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right] &+ \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{c\beta} \rangle - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\sigma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} dA \end{aligned} \quad (3.2-125)$$

O último termo da equação (3.2-125) descreve o fluxo mássico da espécie de interesse da fase fluida para a fase sólida, na interface $\beta\sigma$. A seguir, é feita uma avaliação desse termo, fazendo-se uso da equação (3.2-117) na decomposição da concentração volumétrica da espécie de interesse ($C_{c\beta}$).

$$\frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\sigma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{c\beta} dA = \varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \left[\frac{1}{\sigma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta dA + \frac{1}{\sigma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} dA \right] \quad (3.2-126)$$

É possível visualizar que a equação (3.2-126) está escrita em termos da concentração média intrínseca e do desvio espacial da concentração da espécie de interesse na fase fluida. Nessa equação, aparecem duas integrais de área, as quais deverão ser desenvolvidas. O procedimento de resolução da primeira integral de área do lado direito da equação (3.2-126) é idêntico com o procedimento feito no item 3.1, para

a equação (3.1-24). São usados também os resultados obtidos nas equações (3.1-26), (3.1-29) e (3.1-30), obtendo-se a equação (3.2-127).

$$\left[\frac{1}{\sigma_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} dA \right] = -\nabla \varepsilon_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} \quad (3.2-127)$$

Substituindo-se as equações (3.2-126) e (3.2-127) na (3.2-125), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_{c\beta}}{\partial t} + \mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{c\beta}) - \\ - \varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta}}{\sigma_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right] + \varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \tilde{C}_{c\beta} \rangle - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\sigma_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{c\beta} dA \end{aligned} \quad (3.2-128)$$

Com o objetivo de verificar a possibilidade de simplificar alguns dos termos da equação (3.2-128), será realizada uma estimativa da ordem de grandeza dos termos envolvidos na equação.

Termo não local

$$\varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta}}{\sigma_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right] = \mathbf{O} \left(\frac{\varepsilon_{\beta}^{-1} \mathcal{D}_{\beta} \tilde{C}_{c\beta} a_v |_{\beta\sigma}}{\mathcal{L}} \right) \quad (3.2-129)$$

onde,

$$a_v |_{\beta\sigma} = \mathbf{O}(\varepsilon_{\beta}^{-1}) \quad (3.2-130)$$

Levando-se em consideração a estimativa feita em (3.2-130) na expressão (3.2-128), é obtida a expressão (3.2-131).

$$\varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta}}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right] = \mathbf{O} \left(\frac{\varepsilon_{\beta}^{-1} \mathcal{D}_{\beta} \tilde{C}_{c\beta}}{\ell_{\beta} \mathcal{L}} \right) \quad (3.2-131)$$

Termo Difusivo

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{c\beta}) = \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D}_{\beta} \tilde{C}_{c\beta}}{\delta_{\beta}^2} \right) \quad (3.2-132)$$

Se o processo é puramente difusivo, tem-se a seguinte igualdade.

$$\delta_{\beta} = \ell_{\beta} \quad (3.2-133)$$

Substituindo-se (3.2-133) na equação (3.2-132), obtém-se:

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{c\beta}) = \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D}_{\beta} \tilde{C}_{c\beta}}{\ell_{\beta}^2} \right) \quad (3.2-134)$$

Realizando-se uma comparação da ordem de grandeza do termo não local e do termo difusivo, obtém-se a seguinte restrição:

$$\varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta}}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{c\beta} dA \right] \ll \nabla \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{c\beta}) \quad (3.2-135)$$

A restrição imposta pela equação (3.2-135) é satisfeita se a condição imposta pela equação (3.2-84a) for válida.

A ordem de grandeza do termo dispersivo é estimada a seguir.

Termo Dispersivo

$$\nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \tilde{C}_{c\beta} \rangle = \mathcal{O} \left(\frac{\langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle^{\beta} \tilde{C}_{c\beta}}{\mathcal{L}} \right) \quad (3.2-136)$$

Uma comparação da ordem de grandeza dos termos dispersivo e difusivo permite estabelecer a desigualdade enunciada em (3.2-137).

$$\nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \tilde{C}_{c\beta} \rangle \ll \nabla \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{c\beta}) \quad (3.2-137)$$

A estimativa da ordem de grandeza de ambos os membros da expressão (3.2-137) permite obter a expressão (3.2-138a).

$$\frac{\langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle^{\beta} \tilde{C}_{c\beta}}{\mathcal{L}} \ll \frac{\mathcal{D}_{\beta} \tilde{C}_{c\beta}}{\delta_{\beta}^2} \quad (3.2-138a)$$

Multiplicando-se ambos os lados da desigualdade por l_{β} , e arranjando-se os termos da maneira mais conveniente, obtém-se a expressão a seguir:

$$\frac{\langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle^{\beta} l_{\beta}}{\mathcal{D}_{\beta}} \ll \frac{l_{\beta} \mathcal{L}}{\delta_{\beta}^2} \quad (3.2-138b)$$

e,

$$Pe \ll \frac{l_{\beta} \mathcal{L}}{\delta_{\beta}^2} \quad (3.2-138c)$$

A condição (3.2-138c) pode impôr uma severa restrição sobre o número de Peclet (Pe), que é dependente da velocidade do líquido através da bobina. Na avaliação da condição (3.2-138c), é necessário conhecer informações suficientes na escala intermediária (Fio-banho de tingimento) e na macroescala.

Com base nas condições (3.2-135) e (3.2-137), a equação para o desvio espacial da concentração pode ser simplificada, obtendo-se a equação (3.2-139).

$$\frac{\partial \tilde{C}_{c\beta}}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta} dA \quad (3.2-139)$$

O problema de fechamento para $\tilde{C}_{c\beta}$ será quase estacionário se a inequação (3.2-140a) for satisfeita pela condição restritiva específica dada pela equação (3.2-140c).

$$\mathcal{O}[\nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta})] \gg \mathcal{O}\left(\frac{\partial \tilde{C}_{c\beta}}{\partial t}\right) \quad (3.2-140a)$$

$$\mathcal{O}\left(\frac{\mathcal{D}_\beta \tilde{C}_{c\beta}}{l_\beta^2}\right) \gg \mathcal{O}\left(\frac{\tilde{C}_{c\beta}}{t^*}\right) \quad (3.2-140b)$$

$$\frac{\mathcal{D}_\beta t^*}{l_\beta^2} \gg 1, \text{ problema quase - estacionário} \quad (3.2-140c)$$

Da mesma forma, é preciso avaliar a fase sólida (σ). O ponto de partida é a equação suavizada espacialmente para a fase σ , a qual é reescrita a seguir.

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\sigma \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA \right) \right] + \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla C_{c\sigma} dA - \varepsilon_\sigma a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.2-141)$$

O desvio espacial da concentração da espécie química de interesse na fase sólida é definido pela equação (3.2-142).

$$\tilde{C}_{c\sigma} = C_{c\sigma} - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \quad (3.2-142)$$

Dividindo-se pela porosidade da fase sólida (ε_σ), e desenvolvendo-se matematicamente o termo do lado direito da equação (3.2-141), obtém-se a expressão (3.2-143).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) + \varepsilon_\sigma^{-1} \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma + \\ + \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\sigma}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA \right] + \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla C_{c\sigma} dA - a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.2-143)$$

Subtraindo-se a equação (3.2-143) da (3.2-113), obtém-se a equação (3.2-144).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{c\sigma}}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma}) - \varepsilon_\sigma^{-1} \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \cdot \nabla \varepsilon_\sigma - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\sigma}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA \right] - \\ & - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla C_{c\sigma} dA - a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \tilde{C}_{c\sigma}}{\partial t} \quad (3.2-144) \end{aligned}$$

O desenvolvimento do termo relacionado com o fluxo interfacial da equação (3.2-144) é idêntico ao procedimento realizado para a fase fluida na equação (3.2-126), portanto, não será feito novamente. Dessa forma, a equação é grandemente simplificada, obtendo-se a equação a seguir:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{c\sigma}}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma}) - \varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\sigma}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA \right] - \\ & - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} dA - a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \tilde{C}_{c\sigma}}{\partial t} \quad (3.2-145) \end{aligned}$$

Uma avaliação da ordem de grandeza dos termos difusivo e não local permite estabelecer (3.2-146).

$$\varepsilon_\sigma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\sigma}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{C}_{c\sigma} dA \right] \ll \nabla \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma}) \quad (3.2-146)$$

Com a consideração (3.2-146), a equação (3.2-145) pode ser simplificada mais uma vez, obtendo-se a equação (3.2-147).

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{c\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma}) - \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} dA - a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \tilde{C}_{c\sigma}}{\partial t} \quad (3.2-147)$$

É importante salientar que a espécie de interesse estudada não será acumulada na superfície do fio, mas sim, adsorvida no interior desse. Essa condição exige que a expressão (3.2-147a) seja satisfeita.

$$\mathcal{O}[\nabla \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma})] \gg \mathcal{O}\left(\varepsilon_\gamma \frac{\partial \tilde{C}_{c\sigma}}{\partial t}\right) \quad (3.2-147a)$$

$$\mathcal{O}\left(\frac{\mathcal{D}_\sigma \tilde{C}_{c\sigma}}{l_\sigma^2}\right) \gg \mathcal{O}\left(\varepsilon_\gamma \frac{\tilde{C}_{c\sigma}}{t^*}\right) \quad (3.2-147b)$$

$$\frac{\mathcal{D}_\sigma \varepsilon_\gamma^{-1} t^*}{l_\sigma^2} \gg 1 \quad \text{problema quase – estacionário} \quad (3.2-147c)$$

Com as considerações acima, a equação de transporte na fase sólida é bastante reduzida, obtendo-se (3.2-148).

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \tilde{C}_{c\sigma}}{\partial t} \quad (3.2-148)$$

O problema de fechamento associado às equações (3.2-110) a (3.2-115) é expresso a seguir:

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta} dA \quad (3.2-149)$$

$$\text{C.C.1} \quad \tilde{C}_{c\beta} = \tilde{C}_{c\sigma} + \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma - \langle C_{c\beta} \rangle^\beta, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-150)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta} = & \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} + \\ & + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-151)$$

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \tilde{C}_{c\sigma}}{\partial t} \quad (3.2-152)$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{c\beta} = f(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.2-153)$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{c\sigma} = g(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma c} \quad (3.2-154)$$

Equilíbrio mássico local

Para explorar o equilíbrio mássico local, e resolver o problema de fechamento, é necessário examinar detalhadamente as condições de contorno do problema em estudo. A seguir, são reescritas as condições de contorno 1 e 2.

$$\text{C.C.1} \quad \tilde{C}_{c\beta} = \tilde{C}_{c\sigma} - \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \quad (3.2-155)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta} = & -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \mathcal{D}_\sigma) \cdot \nabla \{C_c\} \\ & + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-156)$$

onde o termo $\mathcal{D}_{\beta\sigma}$ é a difusividade molecular da mistura da fase β na fase σ , e é definido conforme Whitaker e Wood (1997), pela equação (3.2-98).

O equilíbrio mássico local será alcançado se as restrições a seguir forem satisfeitas.

$$\left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \ll \tilde{C}_{c\beta}, \tilde{C}_{c\sigma} \quad (3.2-157)$$

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \ll \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \mathcal{D}_\sigma) \cdot \nabla \{C_c\} \quad (3.2-158)$$

Avaliando-se a ordem de grandeza dos termos presentes na equação (3.2-158), obtém-se:

$$\frac{\left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right)}{\Delta \{C_c\}} \ll \frac{(\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \mathcal{D}_\sigma)}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \quad (3.2-159)$$

Quando o equilíbrio mássico local for alcançado, a estimativa (3.2-160) será satisfeita.

$$\tilde{C}_{c\beta} = \mathcal{O}(\tilde{C}_{c\sigma}) \quad (3.2-160)$$

A condição de contorno (C.C.2) é simplificada, levando-se em consideração a equação (3.2-158), reduzindo-se a seguinte forma.

$$\text{C.C.2} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_\sigma - \mathcal{D}_\beta \mathbf{I}) \cdot \nabla \{C_c\} \quad (3.2-161)$$

A equação (3.2-161) indica que o fluxo total da espécie de interesse (termo do lado direito) de uma fase para a outra está afetado pela somatória do fluxo da espécie de interesse em ambas as fases. A contribuição de cada um dos fluxos ao fluxo total está afetada por um fator θ , que é uma fração volumétrica da contribuição ao fluxo total, e é definida nas equações (3.2-162) e (3.2-163).

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{c\beta} = \theta \left[\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \mathbf{I} - \mathcal{D}_{\sigma}) \cdot \nabla \{C_c\} \right] \quad (3.2-162)$$

$$\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{\sigma} \nabla \tilde{C}_{c\sigma} = (1 - \theta) \left[\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \mathbf{I} - \mathcal{D}_{\sigma}) \cdot \nabla \{C_c\} \right] \quad (3.2-163)$$

Uma estimativa da ordem de grandeza do desvio espacial da concentração nas fases fluida e sólida da escala intermediária, é feita a seguir:

$$\tilde{C}_{c\beta} = \mathbf{O} \left[\theta \iota_{\beta} \left(\frac{\mathcal{D}_{\sigma} - \mathcal{D}_{\beta}}{\mathcal{D}_{\beta}} \right) \nabla \{C_c\} \right] \quad (3.2-164)$$

$$\tilde{C}_{c\sigma} = \mathbf{O} \left[(1 - \theta) \iota_{\sigma} \left(\frac{\mathcal{D}_{\sigma} - \mathcal{D}_{\beta}}{\mathcal{D}_{\sigma}} \right) \nabla \{C_c\} \right] \quad (3.2-165)$$

Mediante a substituição das equações (3.2-164) e (3.2-165) na (3.2-160), é possível obter uma estimativa da ordem de grandeza da fração volumétrica (θ).

$$\theta = \mathbf{O} \left[\frac{\iota_{\sigma} / \mathcal{D}_{\sigma}}{\frac{\iota_{\beta}}{\mathcal{D}_{\beta}} + \frac{\iota_{\sigma}}{\mathcal{D}_{\sigma}}} \right] \quad (3.2-166)$$

Substituindo-se (3.2-166) nas estimativas (3.2-164) e (3.2-165), é possível obter a ordem de magnitude do desvio espacial da concentração em ambas as fases, a qual é apresentado em (3.2-167).

$$\tilde{C}_{c\beta}, \tilde{C}_{c\sigma} = \mathbf{0} \left[\frac{\iota_\beta \iota_\sigma (\mathcal{D}_\beta - \mathcal{D}_\sigma)}{\iota_\sigma \mathcal{D}_\beta + \iota_\beta \mathcal{D}_\sigma} \nabla \{C_c\} \right] \quad (3.2-167)$$

O desvio da concentração em ambas as fases será zero se as condições a seguir forem satisfeitas:

- A porosidade na fase fluida e sólida é igual a zero ($\varepsilon_\beta, \varepsilon_\sigma \equiv 0$)
- As difusividades são aproximadamente iguais ($\mathcal{D}_\beta \equiv \mathcal{D}_\sigma$)
- A concentração média espacial $\{C_c\}$ é constante, o que implica que o termo $\nabla \{C_c\}$ é nulo.

A substituição da estimativa (3.2-167) em (3.2-157) permite estabelecer (3.2-168).

$$\frac{(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma)}{\Delta \{C_c\}} \ll \left[\frac{\iota_\beta \iota_\sigma (\mathcal{D}_\beta - \mathcal{D}_\sigma)}{\mathcal{L} (\iota_\sigma \mathcal{D}_\beta + \iota_\beta \mathcal{D}_\sigma)} \right] \quad (3.2-168)$$

Com as considerações acima, o problema de fechamento para o desvio da concentração na fase fluida e sólida é expresso a seguir:

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta} dA \quad (3.2-169)$$

$$\text{C.C.1} \quad \tilde{C}_{c\beta} = \tilde{C}_{c\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-170)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} = & -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} + \\ & + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \mathcal{D}_\sigma) \cdot \nabla \{C_c\}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-171)$$

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \tilde{C}_{c\sigma}}{\partial t} \quad (3.2-172)$$

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{c\beta} = f(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.2-173)$$

$$\text{C.C.4} \quad \tilde{C}_{c\sigma} = g(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (3.2-174)$$

Supondo que o meio poroso em questão possa ser representado por uma região representativa, que é assumida como periódica. Essa hipótese permite assumir que a morfologia do meio é a mesma em um raio (\mathbf{r}), e em um raio ($\mathbf{r} + \mathbf{t}_i$). Dessa forma, as condições de contorno C.C.3 e C.C.4 podem ser substituídas por uma condição de periodicidade na variável desvio espacial da concentração em ambas as fases, como é apresentado na equação (3.2-179).

Problema de fechamento local

Retomando-se as equações (3.2-169) a (3.2-172), e substituindo-se as condições de contorno (3.2-173) e (3.2-174) pela condição de periodicidade, o problema de fechamento é expresso a seguir:

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta} dA \quad (3.2-175)$$

$$\text{C.C.1} \quad \tilde{C}_{c\beta} = \tilde{C}_{c\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-176)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} = & -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} + \\ & + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \mathcal{D}_\sigma) \nabla \langle C_c \rangle_x, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-177)$$

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\gamma_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \tilde{C}_{c\sigma}}{\partial t} \quad (3.2-178)$$

$$\text{Periodicidade: } \tilde{C}_{c\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{t}_i) = \tilde{C}_{c\beta}(\mathbf{r}), \quad \tilde{C}_{c\sigma}(\mathbf{r} + \mathbf{t}_i) = \tilde{C}_{c\sigma}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-179)$$

A equação (3.2-175) está escrita em termos da concentração média intrínseca e do desvio espacial da concentração na fase fluida, enquanto que, a equação (3.2-177) está escrita em termos da concentração média espacial e do desvio da concentração em ambas as fases. É conveniente que as equações desenvolvidas no fechamento estejam escritas em termos das mesmas variáveis fontes.

Na equação (3.2-180) é feito o desenvolvimento do segundo termo do lado esquerdo da equação (3.2-175), fazendo-se uso da expressão (3.2-57).

$$\tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} = \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \{C_c\} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \hat{C}_{c\beta} \quad (3.2-180)$$

A substituição da equação (3.2-65) na (3.2-180), permite a obtenção da equação (3.2-181).

$$\tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} = \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \{C_c\} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\sigma} \nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right) \quad (3.2-181)$$

Substituindo-se o resultado obtido em (3.2-181) na equação (3.2-175), obtém-se:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \nabla \{C_c\} + \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\sigma} \nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right) = \\ = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{\beta} \mathbf{I} \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} \right) - \frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{\sigma_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{c\beta} dA \end{aligned} \quad (3.2-182)$$

Avaliando a ordem de grandeza do terceiro dos termos do lado esquerdo, e do termo difusivo da equação (3.2-182), é possível obter as estimativas a seguir:

$$\tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\sigma} \nabla \left(\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right) = \mathbf{O} \left(\frac{\langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle^{\beta} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\sigma} \left(\langle C_{c\beta} \rangle^{\beta} - \langle C_{c\sigma} \rangle^{\sigma} \right)}{\mathcal{L}} \right) \quad (3.2-183)$$

$$\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{c\beta} \right) = \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D}_{\beta} \tilde{C}_{c\beta}}{\delta_{\beta}^2} \right) \quad (3.2-184)$$

Comparando-se as expressões (3.2-183) e (3.2-184), é possível estabelecer a inequação (3.2-185).

$$Pe \varepsilon_\sigma \left(\langle C_{c\beta} \rangle^\beta - \langle C_{c\sigma} \rangle^\sigma \right) \ll \frac{l_\beta \mathcal{L} \tilde{C}_{c\beta}}{\delta_\beta^2} \quad (3.2-185)$$

É conveniente salientar que o atendimento da restrição dada pela equação (3.2-185) dependerá da validade das condições (3.2-138c) e (3.2-157).

Considerando-se atendidas as restrições anteriores, o problema de fechamento local é reescrito a seguir:

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \{C_c\} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\sigma_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{c\beta} dA \quad (3.2-186)$$

$$\text{C.C.1} \quad \tilde{C}_{c\beta} = \tilde{C}_{c\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-187)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} \cdot \nabla \tilde{C}_{c\beta} = & -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} + \\ & + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \mathcal{D}_\sigma) \cdot \nabla \{C_c\}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-188)$$

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma}) = \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\sigma_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{c\sigma} dA + a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \tilde{C}_{c\sigma}}{\partial t} \quad (3.2-189)$$

$$\text{Periodicidade: } \tilde{C}_{c\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \tilde{C}_{c\beta}(\mathbf{r}), \quad \tilde{C}_{c\sigma}(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \tilde{C}_{c\sigma}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-190)$$

Variáveis de Fechamento

O desvio da concentração em ambas as fases pode ser expresso por uma função linear da concentração média espacial da espécie de interesse $\{C_c\}$, sendo descrito pelas equações (3.2-191) e (3.2-192).

$$\tilde{C}_{c\beta} = \mathbf{b}_{c\beta} \cdot \nabla \{C_c\} + \varphi \quad (3.2-191)$$

$$\tilde{C}_{c\sigma} = \mathbf{b}_{c\sigma} \cdot \nabla \{C_c\} + \Theta \quad (3.2-192)$$

onde $\mathbf{b}_{c\beta}$, $\mathbf{b}_{c\sigma}$, φ e Θ são as variáveis de fechamento para ambas as fases.

Substituindo-se as equações (3.2-191) e (3.2-192) nas equações (3.2-186) a (3.2-190), obtém-se:

$$\tilde{\mathbf{v}}_{\beta} + \mathbf{v}_{\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_{c\beta} = \mathcal{D}_{\beta} \nabla^2 \mathbf{b}_{c\beta} - \frac{1}{V_{\beta}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{\beta} \nabla \mathbf{b}_{c\beta} dA \quad (3.2-193)$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{b}_{c\beta} = \mathbf{b}_{c\sigma}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-194)$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathcal{D}_{\beta} \mathbf{I} \cdot \nabla \mathbf{b}_{c\beta} = -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathcal{D}_{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{c\sigma} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathcal{D}_{\beta} \mathbf{I} - \mathcal{D}_{\sigma}), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-195)$$

$$\nabla^2 \mathbf{b}_{c\sigma} = \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_{c\sigma} dA + \frac{a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq}}{\mathcal{D}_{\sigma}} \frac{\partial \mathbf{b}_{c\sigma}}{\partial t} \quad (3.2-196)$$

$$\text{Periodicidade:} \quad \left. \begin{aligned} \mathbf{b}_{c\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{t}_i) &= \mathbf{b}_{c\beta}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{b}_{c\sigma}(\mathbf{r} + \mathbf{t}_i) &= \mathbf{b}_{c\sigma}(\mathbf{r}) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, 3 \quad (3.2-197)$$

Retomando-se a equação (3.2-55), e substituindo-se as equações (3.2-191) e (3.2-192), com φ e Θ constantes e iguais a zero, obtém-se a equação (3.2-198).

$$\begin{aligned}
(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_c\}) = \nabla \cdot [(\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\sigma) \cdot \nabla \{C_c\} + \\
+ \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{c\beta} \cdot \nabla \{C_c\} dA + \frac{\mathcal{D}_\sigma}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{c\sigma} \cdot \nabla \{C_c\} dA] - \\
- \nabla \cdot (\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_{c\beta} \rangle \cdot \nabla \{C_c\}) - \varepsilon_\sigma a_v |_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} \quad (3.2-198)
\end{aligned}$$

Da condição de contorno C.C.1 do problema de fechamento local, foi estabelecida a igualdade enunciada em (3.2-199).

$$\mathbf{b}_{c\beta} = \mathbf{b}_{c\sigma} = \mathbf{b} \quad (3.2-199)$$

e,

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \quad (3.2-200)$$

Levando-se em consideração (3.2-199) e (3.2-200) na equação (3.2-198), obtém-se:

$$\begin{aligned}
(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \{C_c\}) = \nabla \cdot [(\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta \mathbf{I} + \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\sigma) \cdot \nabla \{C_c\} + \\
+ \frac{(\mathcal{D}_\beta \mathbf{I} - \mathcal{D}_\sigma)}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b} \cdot \nabla \{C_c\} dA] - \nabla \cdot (\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b} \rangle \cdot \nabla \{C_c\}) - \varepsilon_\sigma a_v |_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} \quad (3.2-201)
\end{aligned}$$

O tensor difusividade efetivo é definido de acordo com a expressão (3.2-202),

$$\varepsilon_{\beta} \mathcal{D}_{eff}|_{\beta\sigma} = (\varepsilon_{\beta} \mathcal{D}_{\beta} \mathbf{I} + \varepsilon_{\sigma} \mathcal{D}_{\sigma}) + \frac{(\mathcal{D}_{\beta} \mathbf{I} - \mathcal{D}_{\sigma})}{\mathcal{V}_{\omega}} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{b} dA \quad (3.2-202)$$

e o tensor dispersão hidrodinâmica, definido pela expressão (3.2-203).

$$\mathbf{D} = -\langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \mathbf{b} \rangle^{\beta} \quad (3.2-203)$$

O tensor dispersão total é definido pelo somatório das expressões (3.2-202) e (3.2-203), como é apresentado na expressão a seguir:

$$\mathbf{D}^* = \mathcal{D}_{eff}|_{\beta\sigma} + \mathbf{D} \quad (3.2-204)$$

Substituindo-se as equações (3.2-202) e (3.2-203) na equação (3.2-201), obtém-se:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{\beta} + \varepsilon_{\gamma} \varepsilon_{\sigma}) \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_{\beta} \langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle^{\beta} \{C_c\}) = \varepsilon_{\beta} \mathcal{D}_{eff}|_{\beta\sigma} : \nabla \nabla \{C_c\} + \varepsilon_{\beta} \mathbf{D} : \nabla \nabla \{C_c\} - \\ - \varepsilon_{\sigma} a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.2-205)$$

Levando-se em consideração a definição (3.2-204) em (3.2-205), pode-se obter a equação (3.2-206), que é a equação representativa do transporte da espécie química de interesse na escala intermediária, que corresponde à bobina de fio.

$$(\varepsilon_{\beta} + \varepsilon_{\gamma} \varepsilon_{\sigma}) \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} + \varepsilon_{\beta} \langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle^{\beta} \cdot \nabla \{C_c\} = \varepsilon_{\beta} \mathbf{D}^* : \nabla \nabla \{C_c\} - \varepsilon_{\sigma} a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \{C_c\}}{\partial t} \quad (3.2-206)$$

3.3 - Formulação na macroescala

Essa última escala é composta pela bobina de fio (fase ω), e pelo banho de tingimento (fase η), conforme é mostrado na Figura 3.5. É conveniente lembrar que a bobina é formada pelo fio que é enrolado ao redor de um suporte especial perfurado, através do qual flui o banho de tingimento em sentido alternado (dentro para fora e fora para dentro).

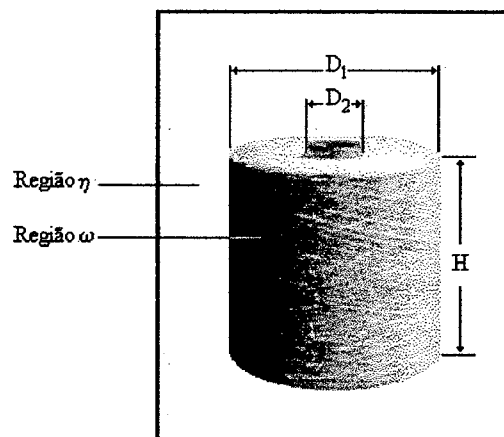


Figura 3.5 – Esquema representativo da macroescala.

No referente à geometria das bobinas de fio, essa poderá ser cônica ou cilíndrica, e os suportes poderão ser rígidos ou elásticos, como foi mencionado no capítulo anterior.

A equação (3.2-206) é a equação representativa da transferência de massa da espécie química de interesse na escala intermediária, sendo escrita em termos da concentração média espacial do corante $\{C_c\}$. Na macroescala, a concentração média espacial do corante $\{C_c\}$ corresponde à concentração pontual do corante na fase ω , conforme é apresentado na equação (3.3-1).

$$\{C_c\} = C_{c\omega} \quad (3.3-1)$$

As equações governantes nessa escala, junto com as condições de contorno, são apresentadas a seguir:

$$\frac{\partial C_{c\eta}}{\partial t} = C_{c\eta}^{n+1} \frac{Q_b}{V_{reator}} - C_{c\eta}^n \frac{Q_b}{V_{reator}} \quad (3.3-2)$$

$$(\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial C_{c\omega}}{\partial t} + \varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla C_{c\omega} = \varepsilon_\beta \mathbf{D}^* : \nabla \nabla C_{c\omega} - \varepsilon_\sigma a_v |_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial C_{c\omega}}{\partial t} \quad (3.3-3)$$

$$\text{C.C.1} \quad C_{c\omega} = C_{c\eta}, \quad \text{em } r = R_1 \quad (3.3-4)$$

$$\text{C.C.2} \quad \frac{\partial C_{c\omega}}{\partial r} = 0, \quad \text{em } r = R_2 \quad (3.3-5)$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{c\eta} = C_{c\eta}^0, \quad t = 0 \quad (3.3-6)$$

$$\text{C.I.2} \quad C_{c\omega} = 0, \quad t = 0 \quad (3.3-7)$$

A equação (3.3-2) é a equação governante da espécie química para a fase fluida, onde V_{reator} é o volume do reator de tingimento, Q_b é a vazão de recirculação do banho de tingimento, e o sobrescrito n e $n + 1$ representam os instantes de tempo anterior e o atual.

A equação representativa da transferência de massa na bobina (região ω) é equivalente à equação (3.2-206), obtida no item anterior, sendo a concentração da espécie química de interesse uma propriedade pontual, nessa escala.

Com respeito às condições de contorno, na equação (3.3-4) é estabelecida uma condição de equilíbrio local. A equação (3.3-5) apresenta a condição de contorno na posição radial $r = R_2$. Nas equações (3.3-6) e (3.3-7) são apresentadas as condições iniciais ($t = 0$), para ambas as fases.

CAPÍTULO 4 – FORMULAÇÃO NUMÉRICA

No capítulo anterior, foi obtida a equação (3.3-3), que é a equação representativa do transporte da espécie química de interesse na macroescala, que corresponde à bobina de fio. Neste capítulo é apresentada a transformação da equação de conservação escrita no sistema de coordenadas cilíndricas para o sistema de coordenadas generalizadas, obtendo-se uma maior flexibilidade na formulação para o tratamento de geometrias arbitrárias dos empacotamentos de fio, sejam estes de forma cilíndrica ou cônica. Também são apresentadas as equações discretizadas através do Método de Volumes Finitos, assim como o esquema utilizado para avaliação dos fluxos convectivos e difusivos nas faces dos volumes de controle.

4.1 - Transformação da equação de conservação da espécie química do sistema de coordenadas cilíndricas para o sistema de coordenadas generalizadas

Considerando-se o modelo de tingimento de fio em bobinas como bidimensional nos sentidos axial e radial, e escrevendo-se a equação (3.3-3) no sistema de coordenadas cilíndricas para um escalar ϕ qualquer, na forma conservativa, obtém-se:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \phi}{\partial t} + \varepsilon_\beta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial (r v_r \phi)}{\partial r} + \frac{\partial (v_z \phi)}{\partial z} \right] = \\ = \varepsilon_\beta \Gamma \phi \left[\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) \right] - \varepsilon_\sigma a_{v|\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \phi}{\partial t} \end{aligned} \quad (4.1-1)$$

onde a variável genérica ϕ corresponde à concentração da espécie química de interesse na fase ω e Γ^ϕ é o tensor dispersão total.

A equação (4.1-1), escrita no sistema de coordenadas cilíndricas, pode ser reescrita na forma da equação (4.1-2) para facilitar a manipulação das variáveis.

$$A' \frac{\partial(q)}{\partial t} + \frac{B'}{r} \frac{\partial(rE)}{\partial r} + B' \frac{\partial(F)}{\partial z} = B' \frac{1}{r} \frac{\partial(rR)}{\partial r} + B' \frac{\partial(S)}{\partial z} + S^\phi \quad (4.1-2)$$

onde,

$$A' = (\varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma \varepsilon_\sigma) \quad (4.1-3)$$

$$B' = \varepsilon_\beta \quad (4.1-4)$$

$$q = \phi \quad (4.1-5)$$

$$E = v_r \phi \quad (4.1-6)$$

$$F = v_z \phi \quad (4.1-7)$$

$$R = \Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (4.1-8)$$

$$S = \Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (4.1-9)$$

$$S^\phi = -\varepsilon_\sigma a_{v|\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (4.1-10)$$

A equação (4.1-2), escrita no sistema de coordenadas cilíndricas, é transformada para o sistema de coordenadas generalizadas (ξ, η) .

Esta transformação é feita utilizando-se a regra da cadeia.

$$\frac{\partial(rE)}{\partial r} = \frac{\partial(rE)}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial r} + \frac{\partial(rE)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial r} \quad (4.1-11)$$

$$\frac{\partial(F)}{\partial z} = \frac{\partial(F)}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial z} + \frac{\partial(F)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial z} \quad (4.1-12)$$

$$\frac{\partial(rR)}{\partial r} = \frac{\partial(rR)}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial r} + \frac{\partial(rR)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial r} \quad (4.1-13)$$

$$\frac{\partial(S)}{\partial z} = \frac{\partial(S)}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial z} + \frac{\partial(S)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial z} \quad (4.1-14)$$

A seguinte transformação pode ser empregada:

$$\xi = \xi(r, z) \quad (4.1-15)$$

$$\eta = \eta(r, z) \quad (4.1-16)$$

ou,

$$r = r(\xi, \eta) \quad (4.1-17)$$

$$z = z(\xi, \eta) \quad (4.1-18)$$

Substituindo-se as equações (4.1-11) a (4.1-14) na equação (4.1-2), obtém-se a equação da conservação para a variável ϕ dada por:

$$\begin{aligned} A \frac{\partial(q)}{\partial t} + \frac{B}{r} \frac{\partial(rE)}{\partial \xi} \xi_r + \frac{B}{r} \frac{\partial(rE)}{\partial \eta} \eta_r + B \frac{\partial(F)}{\partial \xi} \xi_z + B \frac{\partial(F)}{\partial \eta} \eta_z = \\ = B \frac{1}{r} \left[\frac{\partial(rR)}{\partial \xi} \xi_r + \frac{\partial(rR)}{\partial \eta} \eta_r \right] + B \frac{\partial(S)}{\partial \xi} \xi_z + B \frac{\partial(S)}{\partial \eta} \eta_z + S\phi \end{aligned} \quad (4.1-19)$$

onde,

$$\xi_r = \frac{\partial \xi}{\partial r} \quad (4.1-20)$$

$$\xi_z = \frac{\partial \xi}{\partial z} \quad (4.1-21)$$

$$\eta_r = \frac{\partial \eta}{\partial r} \quad (4.1-22)$$

$$\eta_z = \frac{\partial \eta}{\partial z} \quad (4.1-23)$$

As métricas da transformação podem ser obtidas através da função inversa, sendo que os diferenciais em cada eixo coordenado do domínio transformado são dados por:

$$d\xi = \xi_r dr + \xi_z dz \quad (4.1-24)$$

$$d\eta = \eta_r dr + \eta_z dz \quad (4.1-25)$$

As equações (4.1-24) e (4.1-25) podem ser escritas na forma matricial como:

$$\begin{bmatrix} d\xi \\ d\eta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \xi_r & \xi_z \\ \eta_r & \eta_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dr \\ dz \end{bmatrix} \quad (4.1-26)$$

A equação anterior é equivalente a:

$$\begin{bmatrix} d^T \end{bmatrix} = [A] \cdot \begin{bmatrix} d^F \end{bmatrix} \quad (4.1-27)$$

onde $\begin{bmatrix} d^T \end{bmatrix}$ é a diferencial para o domínio transformado e $\begin{bmatrix} d^F \end{bmatrix}$ é a diferencial para o domínio físico.

Através dos diferenciais no plano físico, obtém-se:

$$\begin{bmatrix} dr \\ dz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_\xi & r_\eta \\ z_\xi & z_\eta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d\xi \\ d\eta \end{bmatrix} \quad (4.1-28)$$

ou,

$$\begin{bmatrix} d^F \end{bmatrix} = [B] \cdot \begin{bmatrix} d^T \end{bmatrix} \quad (4.1-29)$$

Aplicando o teorema da função inversa na equação (4.1-27), ou na equação (4.1-29), as métricas da transformação podem ser facilmente obtidas, e são dadas por:

$$\xi_r = Jz_\eta \quad (4.1-30)$$

$$\xi_z = -Jr_\eta \quad (4.1-31)$$

$$\eta_r = -Jz_\xi \quad (4.1-32)$$

$$\eta_z = Jr_\xi \quad (4.1-33)$$

onde J é o Jacobiano da transformação, e é definido em (4.1-34).

$$J = \begin{bmatrix} \xi_r & \xi_z \\ \eta_r & \eta_z \end{bmatrix} = \xi_r \eta_z - \xi_z \eta_r \quad (4.1-34)$$

Substituindo-se as equações (4.1-30) a (4.1-33) na equação (4.1-19), e executando algumas simplificações e agrupamentos possíveis, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{A'}{J} \frac{\partial(\phi)}{\partial t} + \frac{B'}{r} \frac{\partial(r\phi U)}{\partial \xi} + \frac{B'}{r} \frac{\partial(r\phi V)}{\partial \eta} = \\ = B' \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right] + B' \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right] + \frac{S^\phi}{J} \end{aligned} \quad (4.1-35)$$

onde,

$$U = v_r z_\eta - v_z r_\eta \quad (4.1-36)$$

$$V = v_z r_\xi - v_r z_\xi \quad (4.1-37)$$

$$C_1 = rJ\Gamma^\phi \alpha^* \quad (4.1-38)$$

$$C_2 = -rJ\Gamma^\phi \beta^* \quad (4.1-39)$$

$$C_3 = rJ\Gamma^\phi \gamma^* \quad (4.1-40)$$

$$\alpha^* = r_\eta^2 + z_\eta^2 \quad (4.1-41)$$

$$\beta^* = r_\eta r_\xi + z_\eta z_\xi \quad (4.1-42)$$

$$\gamma^* = r_{\xi}^2 + z_{\xi}^2 \tag{4.1-43}$$

4.2 - Integração das equações de conservação nos volumes discretos

As equações de conservação são integradas ao longo de um volume de controle delimitado por duas linhas de ξ e η constante, como mostra a Figura 4.1. É realizada também uma integração temporal, ao longo do intervalo de tempo Δt .

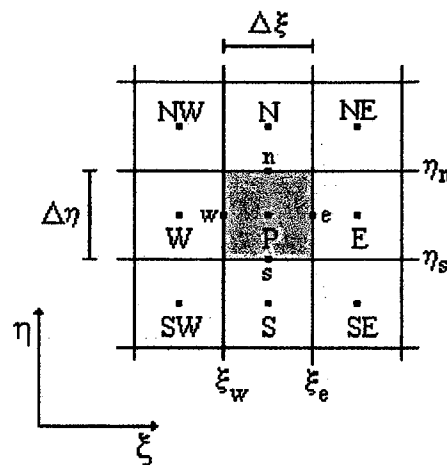


Figura 4.1 – Volume de controle genérico para integração.

A seguir é reescrita a equação (4.1-35), que será integrada espacial e temporalmente sobre os diversos volumes elementares, obtendo-se assim uma equação para cada volume de controle.

$$\underbrace{\frac{A'}{J} \frac{\partial(\phi)}{\partial t}}_{\text{Termo (1)}} + \underbrace{\frac{B'}{r} \frac{\partial(r\phi U)}{\partial \xi}}_{\text{Termo (2)}} + \underbrace{\frac{B'}{r} \frac{\partial(r\phi V)}{\partial \eta}}_{\text{Termo (3)}} = \underbrace{B' \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right]}_{\text{Termo (4)}} + \underbrace{B' \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right]}_{\text{Termo (5)}} + \underbrace{B' \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right]}_{\text{Termo (6)}} + \underbrace{B' \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right]}_{\text{Termo (7)}} + \underbrace{\frac{S^\phi}{J}}_{\text{Termo (8)}} \tag{4.2-1}$$

Integrando-se todos os termos da equação (4.2-1), no volume de controle ($rd\Theta d\xi d\eta$) e no tempo (dt), e considerando-se que Θ varia no intervalo de 0 a 2π , obtém-se:

$$\begin{aligned} \text{Termo (1)} &= \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_t^{t+\Delta t} A' \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\phi}{J} \right) \right] 2\pi r dt d\xi d\eta = A' 2\pi \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left[\left(\frac{\phi}{J} \right)^{t+\Delta t} - \left(\frac{\phi}{J} \right)^t \right] r d\xi d\eta \\ \text{Termo (1)} &= A' 2\pi \left[\left(\frac{\phi}{J} \right)_P^{t+\Delta t} - \left(\frac{\phi}{J} \right)_P^t \right] r_P \Delta \xi \Delta \eta \end{aligned} \quad (4.2-2)$$

Por simplicidade de notação, na integração dos diversos termos será assumido que: $n+1 = t + \Delta t$ e $n = t$.

Pode-se definir a seguinte variável:

$$M_P = \frac{r_P \Delta \xi \Delta \eta}{J_P} \quad (4.2-3)$$

Substituindo-se a equação (4.2-3) na equação (4.2-2), obtém-se a equação (4.2-4).

$$\text{Termo (1)} = A' 2\pi \left[(M_P \phi_P)^{n+1} - (M_P \phi_P)^n \right] \quad (4.2-4)$$

Realizando-se o mesmo procedimento com os outros termos contidos na equação (4.2-1), obtém-se:

$$\begin{aligned} \text{Termo (2)} &= \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{B'}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (r\phi U) \right] 2\pi r d\xi d\eta dt \\ \text{Termo (2)} &= B' 2\pi \left[(r\phi U)_e - (r\phi U)_w \right]^{n+\theta} \Delta \eta \Delta t \end{aligned} \quad (4.2-5)$$

$$\text{Termo (3)} = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{B'}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} (r\phi V) \right] 2\pi r d\eta d\xi dt$$

$$\text{Termo (3)} = B' 2\pi \left[(r\phi V)_n - (r\phi V)_s \right]^{n+\theta} \Delta\xi \Delta t \quad (4.2-6)$$

A integração com relação ao tempo foi tomada no instante de tempo $n + \theta$, onde $0 \leq \theta \leq 1$. Quando $\theta = 0$, a formulação é explícita, e $\theta = 1$ a formulação é totalmente implícita.

Pode-se definir as seguintes variáveis:

$$\dot{M}_e = (rU)_e \Delta\eta \quad (4.2-7)$$

$$\dot{M}_w = (rU)_w \Delta\eta \quad (4.2-8)$$

$$\dot{M}_n = (rV)_n \Delta\xi \quad (4.2-9)$$

$$\dot{M}_s = (rV)_s \Delta\xi \quad (4.2-10)$$

Substituindo-se as equações (4.2-7) a (4.2-10) nas equações (4.2-5) e (4.2-6), obtém-se:

$$\text{Termo (2)} = B' 2\pi \left(\dot{M}_e \phi_e - \dot{M}_w \phi_w \right)^{n+\theta} \Delta t \quad (4.2-11)$$

$$\text{Termo (3)} = B' 2\pi \left(\dot{M}_n \phi_n - \dot{M}_s \phi_s \right)^{n+\theta} \Delta t \quad (4.2-12)$$

$$\text{Termo (4)} = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{B'}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \right] 2\pi r d\xi d\eta dt$$

$$\text{Termo (4)} = B' 2\pi \left[\left(C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_e - \left(C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_w \right]^{n+\theta} \Delta\eta \Delta t \quad (4.2-13)$$

$$\text{Termo (5)} = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{B'}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) \right] 2\pi r d\xi d\eta dt$$

$$\text{Termo (5)} = B' 2\pi \left[\left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_e - \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_w \right]^{n+\theta} \Delta \eta \Delta t \quad (4.2-14)$$

$$\text{Termo (6)} = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{B'}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left(C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) \right] 2\pi r d\eta d\xi dt$$

$$\text{Termo (6)} = B' 2\pi \left[\left(C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_n - \left(C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_s \right]^{n+\theta} \Delta \xi \Delta t \quad (4.2-15)$$

$$\text{Termo (7)} = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{B'}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \right] 2\pi r d\eta d\xi dt$$

$$\text{Termo (7)} = B' 2\pi \left[\left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_n - \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_s \right]^{n+\theta} \Delta \xi \Delta t \quad (4.2-16)$$

$$\text{Termo (8)} = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left(\frac{S^\phi}{J} \right) 2\pi r d\xi d\eta dt$$

$$\text{Termo (8)} = L \left[\frac{S^\phi}{J} \right]_P^{n+\theta} 2\pi r_p \Delta \xi \Delta \eta \Delta t \quad (4.2-17)$$

onde $L[]$ representa a aproximação numérica do termo no interior dos colchetes.

As equações (4.2-18) a (4.2-21) definem os coeficientes D_1, D_2, D_3 e D_4 .

$$D_1 = Jr \Gamma^\phi \alpha^* \Delta \eta \quad (4.2-18)$$

$$D_2 = -Jr \Gamma^\phi \beta^* \Delta \eta \quad (4.2-19)$$

$$D_3 = Jr\Gamma^\phi \gamma^* \Delta\xi \quad (4.2-20)$$

$$D_4 = -Jr\Gamma^\phi \beta^* \Delta\xi \quad (4.2-21)$$

onde α^* , β^* e γ^* foram estabelecidas nas equações (4.1-41) a (4.1-43).

Substituindo-se as equações (4.2-18) a (4.2-21) na equação (4.2-1), agrupando-se os termos e dividindo-os por Δt , obtém-se:

$$\begin{aligned} A' \left[\frac{(M_P \phi_P)^{n+1} - (M_P \phi_P)^n}{\Delta t} \right] + B' (\dot{M}_e \phi_e)^{n+\theta} - B' (\dot{M}_w \phi_w)^{n+\theta} + B' (\dot{M}_n \phi_n)^{n+\theta} - \dots \\ - B' (\dot{M}_s \phi_s)^{n+\theta} = B' \left(D_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_e^{n+\theta} - B' \left(D_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_w^{n+\theta} + B' \left(D_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_e^{n+\theta} - B' \left(D_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_w^{n+\theta} + \dots \\ + B' \left(D_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_n^{n+\theta} - B' \left(D_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_s^{n+\theta} + B' \left(D_4 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_n^{n+\theta} - B' \left(D_4 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_s^{n+\theta} + \dots \\ + L \left[\frac{S^\phi}{J} \right]_P^{n+\theta} r_P \Delta\xi \Delta\eta \quad (4.2-22) \end{aligned}$$

Observando-se a equação (4.2-22), constata-se que são necessárias as avaliações de ϕ e de suas derivadas nas faces do volume de controle.

Para o cálculo do termo de convecção da propriedade ϕ através das faces do volume de controle, é necessário conhecer o valor de ϕ na interface de interesse, assim como, o gradiente de ϕ . Os valores de ϕ são conhecidos no centro dos volumes elementares e, portanto, funções de interpolação devem ser assumidas, sendo a função de interpolação WUDS uma das mais utilizadas, e sendo esta a utilizada ao longo deste trabalho.

4.3 - Função de interpolação

O valor da propriedade ϕ , nas faces do volume de controle, é obtida utilizando-se o esquema WUDS, proposto por Raythby (1976), que fornece:

$$\phi_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right)\phi_E \quad (4.3-1)$$

$$\phi_w = \left(\frac{1}{2} + \alpha_w\right)\phi_W + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w\right)\phi_P \quad (4.3-2)$$

$$\phi_n = \left(\frac{1}{2} + \alpha_n\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_n\right)\phi_N \quad (4.3-3)$$

$$\phi_s = \left(\frac{1}{2} + \alpha_s\right)\phi_S + \left(\frac{1}{2} - \alpha_s\right)\phi_P \quad (4.3-4)$$

Para a aproximação do gradiente de ϕ na interface, são utilizadas as seguintes expressões:

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\xi}\right|_e = \beta_e \frac{(\phi_E - \phi_P)}{\Delta\xi} \quad (4.3-5)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\xi}\right|_w = \beta_w \frac{(\phi_P - \phi_W)}{\Delta\xi} \quad (4.3-6)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\eta}\right|_n = \beta_n \frac{(\phi_N - \phi_P)}{\Delta\eta} \quad (4.3-7)$$

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\eta}\right|_s = \beta_s \frac{(\phi_P - \phi_S)}{\Delta\eta} \quad (4.3-8)$$

Os termos cruzados são aproximados por diferenças centrais, fornecendo as seguintes expressões:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right|_e = \frac{(\phi_N + \phi_{NE} - \phi_S - \phi_{SE})}{4\Delta\eta} \quad (4.3-9)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right|_w = \frac{(\phi_N + \phi_{NW} - \phi_S - \phi_{SW})}{4\Delta\eta} \quad (4.3-10)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_n = \frac{(\phi_E + \phi_{NE} - \phi_W - \phi_{NW})}{4\Delta\xi} \quad (4.3-11)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_s = \frac{(\phi_E + \phi_{SE} - \phi_W - \phi_{SW})}{4\Delta\xi} \quad (4.3-12)$$

onde α e β são os coeficientes que dependem do problema físico e apresentam variação dentro do domínio de solução. As expressões para os coeficientes α e β são apresentadas nas equações (4.3-13) e (4.3-14), conforme Raithby (1976).

$$\alpha = \frac{Pe^2}{10 + 2Pe^2} \quad (4.3-13)$$

$$\beta = \frac{1 + 0,005Pe^2}{1 + 0,05Pe^2} \quad (4.3-14)$$

Substituindo-se as equações (4.3-1) a (4.3-12), na equação (4.2-22), obtém-se:

$$A \left[\frac{(M_P \phi_P)^{n+1} - (M_P \phi_P)^n}{\Delta t} \right] + A_P \phi_P^{n+\theta} = A_e \phi_E^{n+\theta} + A_w \phi_W^{n+\theta} + A_n \phi_N^{n+\theta} + \dots$$

$$+ A_s \phi_S^{n+\theta} + A_{ne} \phi_{NE}^{n+\theta} + A_{se} \phi_{SE}^{n+\theta} + A_{nw} \phi_{NW}^{n+\theta} + A_{sw} \phi_{SW}^{n+\theta} + L \left[\frac{rS^\phi}{J} \right]_P \Delta\xi \Delta\eta \quad (4.3-15)$$

onde,

$$A_e = -B' \left[\dot{M}_e \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) - \frac{(D_1\beta)_e}{\Delta\xi} - \frac{D_{4n}}{4\Delta\xi} + \frac{D_{4s}}{4\Delta\xi} \right] \quad (4.3-16)$$

$$A_w = B' \left[\dot{M}_w \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) + \frac{(D_1\beta)_w}{\Delta\xi} - \frac{D_{4n}}{4\Delta\xi} + \frac{D_{4s}}{4\Delta\xi} \right] \quad (4.3-17)$$

$$A_n = -B' \left[\dot{M}_n \left(\frac{1}{2} - \alpha_n \right) - \frac{(D_3\beta)_n}{\Delta\eta} - \frac{D_{2e}}{4\Delta\eta} + \frac{D_{2w}}{4\Delta\eta} \right] \quad (4.3-18)$$

$$A_s = B' \left[\dot{M}_s \left(\frac{1}{2} + \alpha_s \right) + \frac{(D_3\beta)_s}{\Delta\eta} - \frac{D_{2e}}{4\Delta\eta} + \frac{D_{2w}}{4\Delta\eta} \right] \quad (4.3-19)$$

$$A_{ne} = B' \left(\frac{D_{2e}}{4\Delta\eta} + \frac{D_{4n}}{4\Delta\xi} \right) \quad (4.3-20)$$

$$A_{se} = -B' \left(\frac{D_{2e}}{4\Delta\eta} + \frac{D_{4s}}{4\Delta\xi} \right) \quad (4.3-21)$$

$$A_{nw} = -B' \left(\frac{D_{2w}}{4\Delta\eta} + \frac{D_{4n}}{4\Delta\xi} \right) \quad (4.3-22)$$

$$A_{sw} = B' \left(\frac{D_{2w}}{4\Delta\eta} + \frac{D_{4s}}{4\Delta\xi} \right) \quad (4.3-23)$$

$$A_p = B' \left[\dot{M}_e \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) - \dot{M}_w \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) + \dot{M}_n \left(\frac{1}{2} + \alpha_n \right) - \dot{M}_s \left(\frac{1}{2} - \alpha_s \right) + \dots \right. \\ \left. + \frac{(D_1\beta)_e}{\Delta\xi} + \frac{(D_1\beta)_w}{\Delta\xi} + \frac{(D_3\beta)_n}{\Delta\eta} + \frac{(D_3\beta)_s}{\Delta\eta} \right] \quad (4.3-24)$$

4.4 - Aplicação das condições de contorno

A resolução de um problema de engenharia depende diretamente da compreensão física do mesmo, e da correta aplicação das condições de contorno, a qual está extremamente ligada à localização das variáveis na malha computacional.

A Figura 4.2 mostra uma malha bidimensional com volumes fictícios.

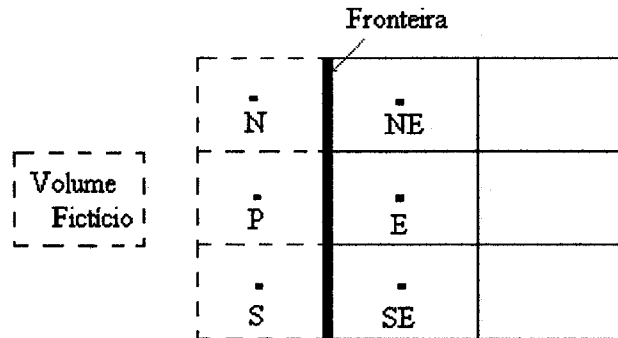


Figura 4.2 – Volumes fictícios para as condições de contorno.

O uso de volumes fictícios é uma prática atraente pela facilidade de implementação do algoritmo numérico, devido à homogeneidade dos coeficientes, mas tem, como inconveniência, o aumento do número de incógnitas. Por outro lado, o uso de volumes fictícios simplifica o algoritmo numérico pois todos os volumes internos podem ser tratados por um único procedimento.

Quando o valor da propriedade ϕ na face leste (ϕ_e) for prescrito, então a seguinte equação pode ser escrita:

$$\phi_e = \frac{\phi_P + \phi_E}{2} \quad (4.4-1)$$

ou ainda,

$$\phi_P = 2\phi_e - \phi_E \quad (4.4-2)$$

A equação (4.4-2) é da forma :

$$A_P \phi_P = A_e \phi_E + B_e \quad (4.4-3)$$

Comparando-se as equações (4.4-3) e (4.4-2), obtém-se:

$$A_P = 1,0 \quad A_e = -1,0 \quad B_e = 2\phi_e \quad (4.4-4)$$

O fluxo da propriedade na fronteira, no plano físico, é escrito a seguir:

$$F_\phi = \Gamma \phi \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (4.4-5)$$

Quando o fluxo for prescrito, a seguinte equação, pode ser escrita:

$$F_\phi = \Gamma \phi \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta r} \quad (4.4-6)$$

$$\phi_P = \phi_E - \frac{F_\phi \Delta r}{\Gamma \phi} \quad (4.4-7)$$

Portanto, quando se utiliza uma aproximação em diferenças centrais, tem-se os seguintes valores para os coeficientes:

$$A_P = 1,0 \quad A_e = 1,0 \quad B_e = -\frac{F_\phi \Delta r}{\Gamma \phi} \quad (4.4-8)$$

Uma vez obtida a equação de conservação discretizada na macroescala, e estabelecidas as condições de contorno, foi desenvolvido um programa computacional na *Linguagem FORTRAN*, mediante o qual foram feitas simulações do processo de tingimento de fios em bobinas, a diversas condições de operação. Como resultados são obtidos os perfis de velocidade e concentração de corante em ambas as fases (banho e bobina de fio), apresentados no Capítulo 6.

CAPÍTULO 5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O comportamento de um corante no processo de tingimento de uma determinada fibra pode ser avaliado através dos perfis de adsorção ou esgotamento do corante, obtendo-se gráficos da percentagem de adsorção versus tempo e/ou temperatura. Esses perfis de adsorção são freqüentemente ilustrados nos catálogos técnicos fornecidos pelos fabricantes de corantes, permitindo ao tintureiro estabelecer os intervalos de temperatura crítica para a aplicação do corante.

A determinação do perfil de concentrações a partir da equação (3.3-3) exige o conhecimento prévio de parâmetros relevantes do processo, tais como: a porosidade das fases líquida e sólida na microescala e na escala intermediária, a difusividade efetiva e o tensor dispersão total definidos na escala intermediária, a constante de equilíbrio, a vazão do banho de tingimento através do empacotamento de fio, a área interfacial $\gamma\kappa$, e outras variáveis ligadas a essas que, inseridas na equação obtida para a bobina de fios, permitirão a solução numérica do problema em estudo e, conseqüentemente, a predição e otimização do processo.

Nesse capítulo são descritos os procedimentos de obtenção dos parâmetros mencionados acima, nos processos de tingimento de fios de acrílico com corantes básicos, e de fios de poliéster com corantes dispersos, a partir de metodologias experimentais, de correlações encontradas na literatura, ou a partir de informações fornecidas pela indústria têxtil e pelos fabricantes de corantes. Também é apresentada uma breve descrição desses processos, sendo incluída a curva de temperatura versus tempo ou curva de processo como muitas vezes é chamada.

5.1 – Avaliação dos parâmetros relevantes do processo

A seguir são mencionados os principais parâmetros relevantes do processo de tingimento de fios em bobinas nos processos estudados, e os procedimentos de avaliação desses.

5.1.1 – Avaliação das porosidades na microescala

Para estimar a porosidade da fase líquida (ε_l) e da fase sólida (ε_s) da microescala é preciso o conhecimento dos parâmetros típicos do processo de fiação, mediante os quais são caracterizados os diversos tipos de fio, sendo eles:

- Diâmetro do fio (D_{fio}) ou raio do fio (R_{fio}) em μm ;
- Número do fio (N) em *tex* $\left(\text{tex} = \frac{\text{massa do fio em g}}{\text{comprimento do fio em km}} \right)$;
- Torção do fio (T);
- Ângulo de torção (α).

A metodologia de obtenção do número ou título do fio é bastante simples; no entanto, a estimativa do diâmetro do fio é complexa, e está sujeita a erros quando são utilizados equipamentos convencionais de medição (como o *micrômetro*), obtendo-se medidas muito imprecisas em função da compressão ou estiramento do fio na bobina. Devido a esse fato, foi empregado, para a medição do diâmetro do fio, o Microscópio Eletrônico de Varredura XL 30 PHILIPS, de propriedade do LABMAT/EMC/UFSC. Na Figura 5.1, é mostrado um fio comum de algodão cru, onde é ilustrado o diâmetro do mesmo.

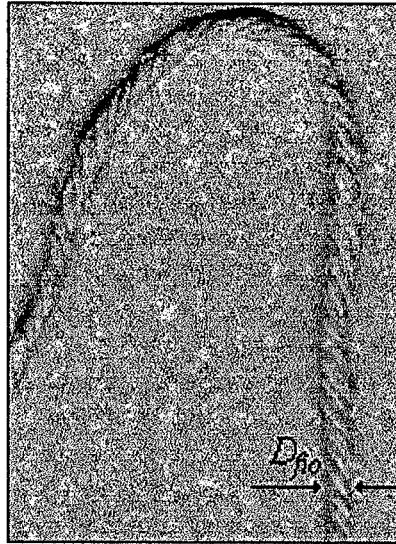


Figura 5.1- Fio trançado de algodão cru.

Uma vez conhecidos o número e o diâmetro do fio ou a torção do fio e o ângulo de torção, é possível obter o volume específico do mesmo ($V_{e.fio}$) a partir da expressão (5.1-1) ou (5.1-2).

$$V_{e.fio} = \frac{\pi R_{fio}^2}{N} \times 10^3 \quad (5.1-1)$$

ou,

$$V_{e.fio} = \frac{\tan^2 \alpha}{4\pi N T^2} \times 10^3 \quad (5.1-2)$$

O volume específico da fibra ($V_{e.fibra}$) é o inverso da massa específica. O valor do volume específico para as diversas fibras oscila entre 1,1 cm³/g para o polipropileno e 0,4 cm³/g para o vidro, encontrando-se um valor médio de 0,67 cm³/g para a celulose,

conforme Araújo e Melo e Castro (1984). Na Tabela 5.1, são apresentados os valores característicos da massa específica e do volume específico de algumas fibras comerciais.

A razão entre o volume específico da fibra e o do fio é a porosidade da fase sólida (ε_K), que é usualmente conhecida, na linguagem têxtil, como coeficiente de empacotamento.

$$\varepsilon_K = \frac{V_{e.fibra}}{V_{e.fio}} \quad (5.1-3)$$

Sabe-se que:

$$\varepsilon_\gamma + \varepsilon_K = 1 \quad (5.1-4)$$

Tabela 5.1 – Massa específica e volume específico de algumas fibras comerciais.

Tipo de fibra	Massa específica, ρ_{fibra} [g/cm ³]	Volume específico, $V_{e.fibra}$ [cm ³ /g]
Rayon viscosa	1,60	0,63
Rayon cupro-amoniacal	1,60	0,63
Algodão mercerizado	1,55	0,65
Algodão sob tensão	1,55	0,65
Linho	1,55	0,65
Algodão americano	1,55	0,65
Rami	1,51	0,66
Seda	1,38	0,72
Poliéster	1,38	0,72
Lã	1,32	0,76
Poliamida	1,11	0,90

5.1.2 – Avaliação das porosidades na escala intermediária

Da mesma forma que na microescala, a obtenção das porosidades na escala intermediária está limitada à obtenção, por métodos confiáveis, do raio do fio.

É conveniente lembrar que a porosidade da região σ (ε_σ) corresponde à razão entre o volume do fio (V_{fio}) e o volume da bobina (V_{bobina}). Essa relação é apresentada na equação (5.1-5).

$$\varepsilon_\sigma = \frac{V_{fio}}{V_{bobina}} \quad (5.1-5)$$

O volume da bobina (V_{bobina}) pode ser calculado a partir da equação (5.1-6).

$$V_{bobina} = \frac{\pi}{4} (D_1^2 - D_2^2) H \quad (5.1-6)$$

onde H é a altura da bobina e as variáveis D_1 e D_2 são os diâmetros externo e interno, respectivamente. Esses parâmetros são apresentados na Figura 5.2.

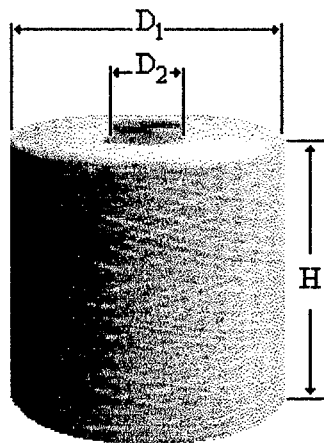


Figura 5.2 – Parâmetros geométricos da bobina de fios.

O comprimento do fio (L_{fio}) pode ser facilmente calculado a partir da determinação da massa (W_{fio}) e do número do mesmo (N), mediante a expressão (5.1-7).

$$L_{fio} = \frac{W_{fio}}{N} \quad (5.1-7)$$

Sendo obtidos o comprimento e o diâmetro do fio, é possível estimar o seu volume a partir da equação (5.1-8), e conseqüentemente, a porosidade da fase sólida (ε_σ), a partir da equação (5.1-5).

$$V_{fio} = \frac{\pi}{4} D_{fio}^2 L_{fio} \quad (5.1-8)$$

5.1.3 – Estimativa da constante de equilíbrio

Nos dois problemas estudados, a constante de equilíbrio será estimada a partir de dados experimentais, e com a ajuda da Lei de Nernst, equação (5.1-9), que estabelece uma relação linear entre a concentração do corante na fibra e no banho de tingimento.

$$C_c|_{fibra} = K_{eq} C_c|_{banho} \quad (5.1-9)$$

Para a estimativa da constante de equilíbrio, serão tomadas amostras do banho de tingimento periodicamente, desde o início até o fim do processo, até atingir o equilíbrio. A variação da concentração de corante no banho de tingimento através do tempo será avaliada por métodos espectrofotométricos. Uma vez avaliada a concentração de corante no banho de tingimento, é possível obter, através de um balanço de massa, a concentração de corante na fibra.

Graficando-se a concentração do corante na fibra versus a concentração do corante no banho na situação de equilíbrio, espera-se obter uma linha reta, cujo coeficiente angular é a constante de equilíbrio K_{eq} .

5.1.4 – Determinação da difusividade mássica na fase líquida, da escala intermediária

Para a determinação da difusividade mássica na fase líquida \mathcal{D}_β , diversas correlações podem ser encontradas na literatura. Neste trabalho é utilizada a correlação de Wilke e Chang, de acordo com Zarzyckie e Chachuk (1993).

$$\frac{\mathcal{D}_\beta \mu_B}{T} = 1,17 \times 10^{-16} \frac{[\Psi_B M_B]^{0,5}}{[V_{SA}]^{0,6}} \quad (5.1-10)$$

onde V_{SA} é o volume molar do soluto A no ponto normal de ebulição [m^3/kgmol]; Ψ_B é o parâmetro de associação para o solvente [adimensional], sendo igual a 2,6 para água como solvente; 1,9 para metanol como solvente; 1,5 para etanol como solvente; 1,0 para solventes não associados tais como o benzeno e éter etílico; M_B é o peso molecular do solvente [kg/kgmol]; μ_B é a viscosidade do solvente [$\text{kg}/\text{m.s}$]; T é a temperatura em K; e, \mathcal{D}_β é a difusividade mássica da espécie química estudada, em solução diluída no solvente B , [m^2/s].

Na Tabela 5.2 são apresentados os volumes atômicos e volumes molares de algumas substâncias, na temperatura normal de ebulição. O valor do volume molar do soluto A (V_{SA}), é obtido utilizando-se os dados apresentados na Tabela 5.2 e a fórmula molecular das espécies químicas envolvidas.

Tabela 5.2 – Volumes atômicos e volumes molares no ponto normal de ebulição, de acordo com Zarzyckie e Chachuk (1993).

Átomo ou Estrutura	$V_{S1} * 10^{-3}$ [m ³ /kgmol]	Substância	$V_{S1} * 10^{-3}$ [m ³ /kgmol]
C	14,8	Hidrogênio	14,3
H	3,7	Oxigênio	25,6
O		Nitrogênio	31,2
ligação	7,4	Óxido Nítrico	23,6
ligação com N, P, S em esteres e éteres	8,3	Óxido Nitroso	36,4
- metil	9,1	Acido Sulfídrico	32,9
- etil	9,9	Ar	29,9
- grandes esteres	11,0	Óxido de Carbono	30,7
em -O- ácidos	12,0	Amônia	25,8
em álcoois	7,2	Cl ₂	48,4
N em aminas		Br ₂	53,2
- primárias	10,5	I ₂	71,5
- secundárias	12,0	Dióxido de Enxofre	44,8
Si	32,0	Dióxido de Carbono	34,0
P	27,0	Água	18,9
S	25,6	Metanol	42,7
F	8,7	Etanol	62,6
Cl		n-Propanol	81,7
R-Cl	21,6		
R-CHCl-R	24,6		
Bromo	27,0		
Iodo	37,0		
Anel			
três-membros	-6,0		
quatro-membros	-8,5		
cinco-membros	-11,5		
seis-membros	-15,0		
Naftaleno	-30,0		
Antraceno	-47,0		

5.1.5 – Medidas da velocidade do banho de tingimento através da bobina de fio

A medição da velocidade é feita através da medida da vazão na descarga da bomba de recirculação e do conhecimento prévio das dimensões características da bobina. Uma vez medidos esses parâmetros, é possível através da equação (5.1-11) calcular a velocidade nas diversas posições radiais da bobina.

$$\langle v_{\beta} \rangle = \frac{Q_b}{2\pi R(r)H} \quad (5.1-11)$$

onde Q_b é a vazão, $\langle v_{\beta} \rangle$ é a velocidade nas diversas posições radiais da bobina, $R(r)$ é a posição radial na mesma, e H é a sua altura. É conveniente salientar que no modelo proposto será considerada unicamente a velocidade no sentido radial.

5.1.6 – Tensor dispersão total

O tensor dispersão total \mathbf{D}^* é obtido a partir da expressão (5.1-12), conforme Whitaker (1999).

$$\frac{\mathbf{D}^*}{\mathcal{D}_{\beta}} \sim 0,7 Pe_p^{1,2} \quad (5.1-12)$$

onde \mathcal{D}_{β} corresponde à difusividade mássica na fase líquida da escala intermediária, e Pe_p é o número de Peclet da partícula.

5.1.7 – Área específica por unidade de volume na microescala

A área específica por unidade de volume na microescala ($a_v|_{\gamma\kappa}$) é definida como a relação entre a área interfacial total ($A_{\gamma\kappa}$) e o volume total do fio na bobina (V_{fio}), conforme a expressão (5.1-13).

$$a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{A_{\gamma\kappa}|_{total}}{V_{fio}} \quad (5.1-13)$$

A área interfacial $A_{\gamma\kappa}$ pode ser calculada facilmente utilizando-se a equação (5.1-14).

$$A_{\gamma\kappa}|_{total} = n \cdot (2\pi r l) \quad (5.1-14)$$

onde n é definido pela equação (5.1-15), e representa o número total de fibras contidas na bobina de fios, r é o raio da fibra, e l é o seu comprimento característico.

$$n = \frac{\text{Peso do fio contido na bobina}}{\text{Peso de uma fibra}} \quad (5.1-15)$$

O volume do fio é definido pela equação abaixo:

$$V_{fio} = \pi R_{fio}^2 L_{fio} \quad (5.1-16)$$

onde R_{fio} e L_{fio} são o raio e o comprimento do fio, respectivamente.

Substituindo-se as equações (5.1-14) e (5.1-16) na equação (5.1-13), obtém-se:

$$a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{n \cdot (2\pi r l)}{\pi R_{fio}^2 L_{fio}} \quad (5.1-17)$$

5.2 – Tingimento de fios de acrílico com corantes básicos

Na Tabela 5.3 são apresentadas as fórmulas estruturais dos corantes empregados e dos seus correspondentes valores de saturação, e na Tabela 5.4 é apresentada a formulação de tingimento com a descrição detalhada dos compostos empregados no processo, assim como os valores dos fatores de saturação da fibra e retardante.

Tabela 5.3 – Informação técnica dos corantes básicos empregados no processo de tingimento efetuado.

Nome do Corante	Estrutura Química	Fator de Saturação
C.I. Basic Blue 41		0,462
C.I. Basic Yellow 28		1,040

Tabela 5.4 – Formulação utilizada no processo de tingimento de fios acrílicos.

Composto	Função	Característica	Quantidade (%) *
Cassasoft PAC	Auxiliar	Amaciante	2
Geneucol RTM	Auxiliar	Retardante	Y
Lamegal R/230	Auxiliar	Dispersante	1
Sulfato de Sódio	Auxiliar	Eletrólito-Retardante	3
Corante Básico	Corante	Corante Básico	X

* : A quantidade dos compostos empregados foi calculada com base no peso da fibra seca;

X : É a percentagem de corante avaliada nos diversos processos de tingimento;

Y : É a percentagem de retardante, definida por:
$$Y = \frac{-(X\% \cdot FS|_{Corante}) + (FS|_{Fibra})}{FS|_{Retardante}}$$

onde,

$FS|_{Fibra}$ é o fator de saturação da fibra, igual a 1,3

$FS|_{Retardante}$ é o fator de saturação do agente retardante, igual a 0,6

$FS|_{Corante}$ é o fator de saturação do corante, definido na Tabela 5.3

Equipamentos e procedimentos experimentais

Os experimentos foram conduzidos em um reator na escala piloto da marca *Obermaier do Brasil Ltda* de volume de 0,015 m³ e com capacidade para tingir uma única bobina. Um diagrama esquemático do equipamento empregado é mostrado na Figura 5.3.

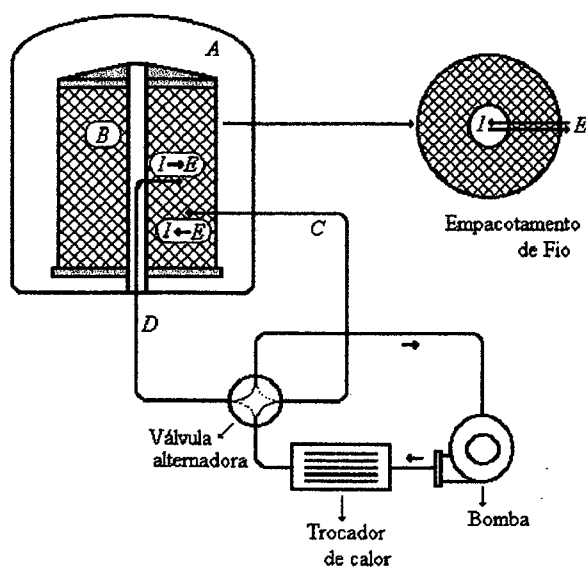


Figura 5.3 – Diagrama esquemático do equipamento empregado.

A bobina de geometria cilíndrica foi fortemente fixada e isolada nas suas extremidades superior e inferior por meio de duas placas de aço inox, para evitar caminhos preferenciais para o fluxo da solução. O reator foi completado com água e com os produtos auxiliares, começando-se a circulação da solução através da bobina no sentido $E \rightarrow I$ mostrado na Figura 5.3, e o aquecimento da mesma a uma temperatura de 70°C , na qual foi adicionado o corante na sua totalidade. Uma vez adicionado o corante, foram tomadas amostras através do tempo, continuou-se o aquecimento do banho de tingimento até uma temperatura de 102°C , a uma taxa de $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O reator foi mantido a 102°C por um tempo de 30 min, sendo tomadas amostras neste patamar de temperatura a cada 5 minutos. Um diagrama desse processo é apresentado na Figura 5.4. Como última etapa do processo de tingimento, foram feitas duas lavagens da bobina tingida, com água, com o objetivo principal de remover os sais e o corante não adsorvido presentes na superfície das fibras.

Os experimentos foram realizados com uma relação de banho 1:8, e com dois tipos de corantes básicos: o corante C.I Basic Blue 41, que foi estudado em quatro níveis de concentração (0,2; 0,3; 0,4 e 0,7 %), e o corante C.I Basic Yellow 28, avaliado

em três níveis (0,2; 0,4 e 0,7 %). A concentração de corante no banho de tingimento para os diversos experimentos foi avaliada por métodos espectrofotométricos, utilizando-se o espectrofotômetro de varredura SHIMADZU (modelo UV mini 1240), UV-vísivel. Uma vez avaliada a concentração de corante no banho de tingimento, foi calculada, através de um balanço de massa, a concentração de corante na fibra e o grau de esgotamento em cada um dos processos.

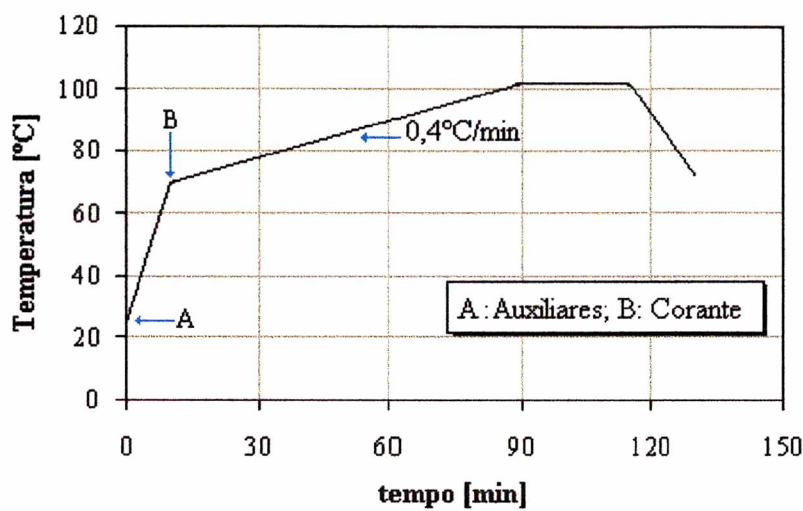


Figura 5.4 – Curva de temperatura versus tempo, utilizada nos processos de tingimento do acrílico com os corantes básicos: C.I Basic Blue 41 e C.I Basic Yellow 28.

5.3 – Tingimento de fios de poliéster com corantes dispersos

Nesta segunda parte do trabalho é estudado o corante C.I Disperse Blue 79.1, que faz parte do grupo de corantes de alta energia, de acordo com Cunningham (1995), e cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 5.5.

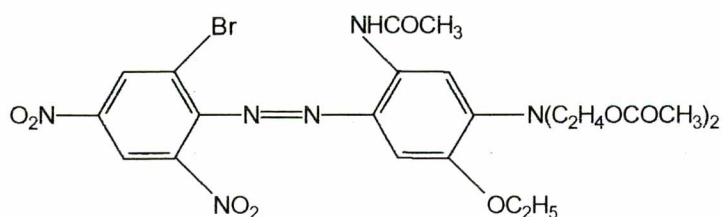


Figura 5.5 – Fórmula estrutural do corante C.I. Disperse Blue 79.1, conforme Leadbetter e Leaver (1990).

A curva do processo empregada é apresentada na Figura 5.6. O corante e os auxiliares foram adicionados a uma temperatura próxima de 50°C, permanecendo nessa temperatura por um período de 15 minutos. A temperatura foi aumentada até 84°C, a uma taxa aproximada de 5°C/min, logo após atingida essa temperatura, a taxa foi diminuída para 2°C/min, levando-se o sistema na temperatura de 130°C e mantendo-se constante por um período de 45 minutos.

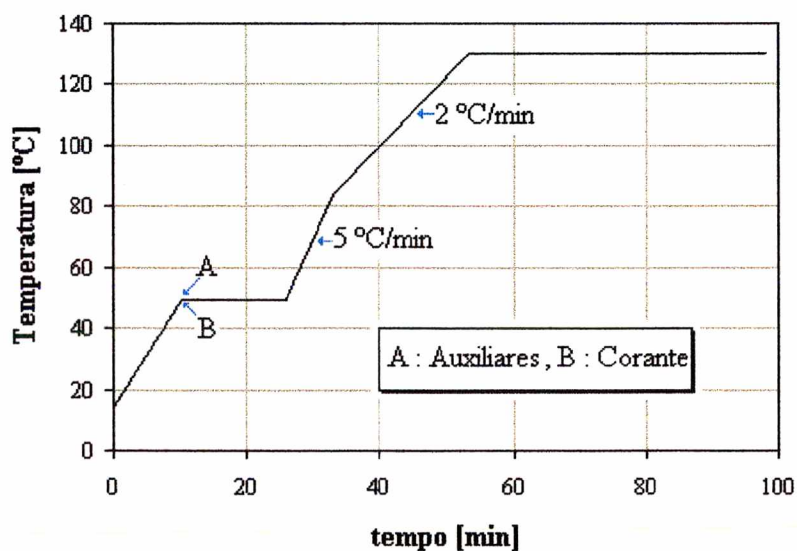


Figura 5.6 – Curva de temperatura versus tempo utilizada no processo de tingimento de poliéster com o corante disperso C.I. Disperse Blue 79.1.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentadas as soluções de dois problemas de tingimento de fios sintéticos em bobinas, sendo empregada a equação (3.3-3) que é a equação governante da transferência de massa do corante na bobina de fios, e a metodologia numérica apresentada no capítulo 4.

No primeiro dos casos é resolvido o problema de tingimento de fios de acrílico com os corantes básicos: C.I.Basic Blue 41 e C.I.Basic Yellow 28. Os resultados numéricos são comparados com os resultados experimentais obtidos junto à indústria têxtil *FIOBRAS LTDA – Indaial – SC*.

No segundo caso é resolvido o problema de tingimento de fios de poliéster com corantes dispersos, sendo estudado mais especificamente o corante C.I.Disperse Blue 79.1. Os resultados obtidos são comparados com resultados experimentais apresentados por Cunningham (1995).

6.1 – Tingimento de fios de acrílico com corantes básicos: C.I.Basic Blue 41 e C.I.Basic Yellow 28

Como ponto de partida para a análise da concentração do corante no banho de tingimento por métodos espectrofotométricos, foi necessário determinar o espectro de absorção para os dois corantes estudados, obtendo-se um comprimento de máxima absorção de $\lambda = 608$ nm para o corante C.I. Basic Blue 41, e $\lambda = 437$ nm para o corante C.I. Basic Yellow 28.

Os perfis de concentração do corante experimentais desde a etapa inicial de adição do corante (10 minutos), para ambos corantes estudados, são apresentados nas Figuras 6.1 e 6.2. É possível visualizar a partir de ambos os gráficos que a transferência

de massa do corante do banho de tingimento para o fio é favorecida pelo aumento da concentração de corante, que por sua vez, é inversamente proporcional à concentração do retardante empregado. Para as baixas concentrações de corante (0,2–0,4%), os perfis de concentração do corante no banho de tingimento ($C_c\eta$) com o tempo, adquirem uma tendência exponencial e descendente a partir dos 70 minutos do processo, e uma temperatura próxima de 95°C; no entanto para a concentração maior (0,7%), o comportamento se torna exponencial a partir dos 50 minutos e uma temperatura de 87°C. Esse comportamento está diretamente relacionado com a concentração de agente retardante utilizada.

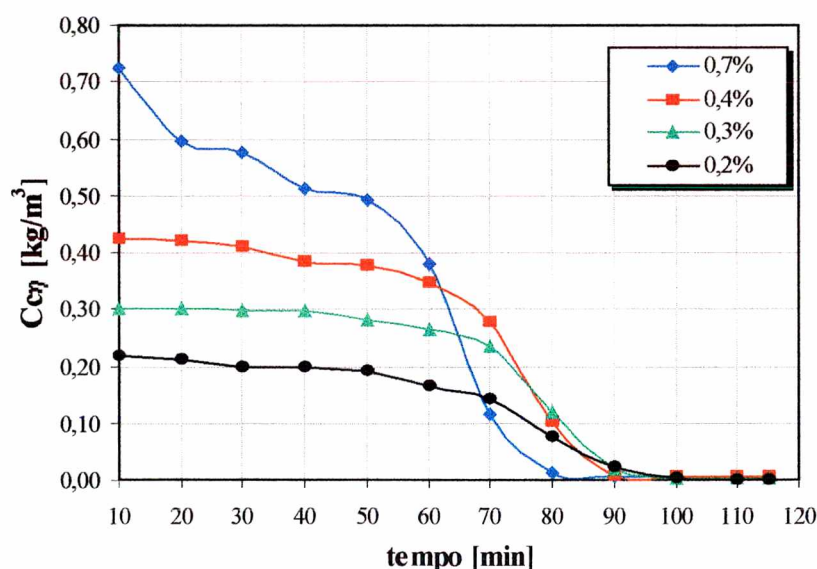


Figura 6.1 – Perfis de concentração do corante C.I Basic Blue 41, no banho de tingimento a partir de 10 minutos de processo, para as diversas concentrações de corante estudadas.

O retardante utilizado é o *Geneucol RTM*, que é um inibidor de caráter catiônico que controla a velocidade de tingimento, competindo com os cátions do corante pelos sítios ativos da fibra. À medida que é aumentada a temperatura, o retardante se decompõe, e as moléculas do corante são distribuídas homogêaneamente na superfície da fibra, deixando o retardante no banho residual. O estado de equilíbrio é atingido com

maior rapidez em altas concentrações de corante, onde se tem uma menor concentração de retardante.

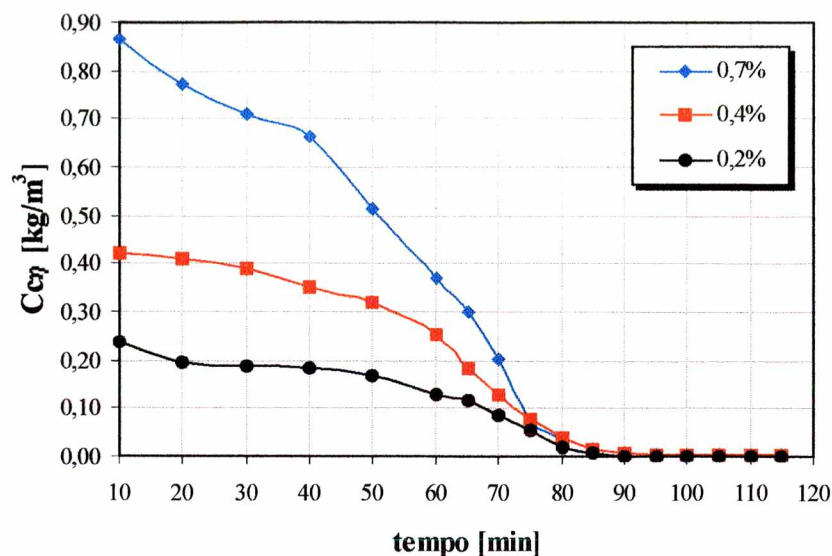


Figura 6.2 – Perfis de concentração do corante C.I Basic Yellow 28, no banho de tingimento a partir de 10 minutos de processo, para as diversas concentrações de corante estudadas.

Para a estimativa da constante de equilíbrio foram tingidas fibras acrílicas de 16 μm de diâmetro e 40 mm de comprimento, com os corantes C.I Basic Blue 41 e C.I Basic Yellow 28. Os experimentos foram feitos em escala laboratorial no Banho Ultratermostatizado MARCONI (modelo MA 184 – MA 184 mini) de propriedade do LABMASSA/EQA/UFSC.

A fixação do corante sobre a fibra foi feita seguindo-se as mesmas condições dos experimentos efetuados em escala piloto na Indústria *FIOBRAS LTDA* e a curva de tingimento apresentada na Figura 5.4.

Para ambos os corantes estudados, foram avaliados dois níveis de concentração de corante: 0,2 e 0,7%; obtendo-se três pontos na situação de equilíbrio, cuja tendência é linear como é mostrado nas Figuras 6.3 e 6.4. O coeficiente angular dessas retas é a

constante de equilíbrio, cujas unidades são as de *L de Banho/kg de fibra seca*. Ambos coeficientes foram adimensionalizados por meio do fator de relação de banho (*RB*), que tem unidades de *kg de fibra seca/L de Banho*.

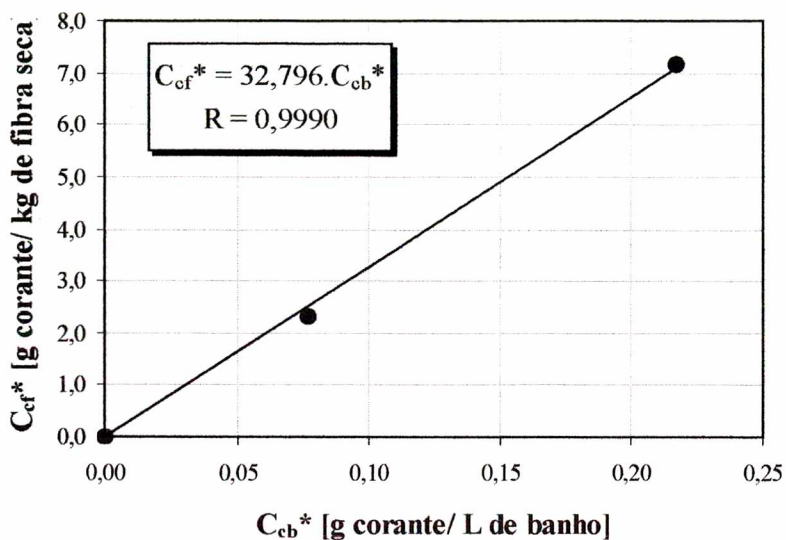


Figura 6.3 – Isoterma de adsorção do processo de tingimento de fibras acrílicas com o corante básico C.I Basic Blue 41, para $T = 102^\circ\text{C}$.

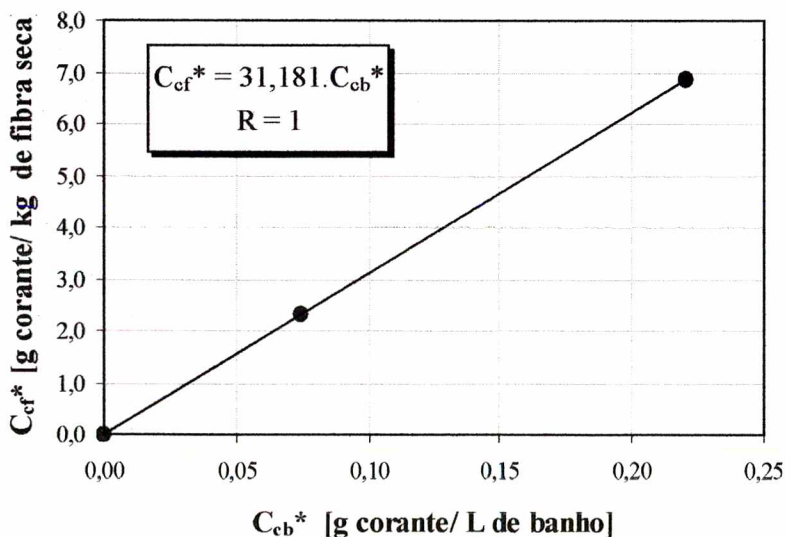


Figura 6.4 – Isoterma de adsorção do processo de tingimento de fibras acrílicas com o corante básico C.I Basic Yellow 28, para $T = 102^\circ\text{C}$.

Com respeito às características do fio, em todos os experimentos trabalhou-se com fios de título *Ne* 10/1, e com coeficientes de empacotamento de 0,34.

Os diâmetros da fibra e do fio foram determinados por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura XL 30 PHILIPS.

Na Figura 6.5 é apresentado uma seqüência das fotos da secção transversal do fio de acrílico estudado, que vai de um aumento de 30 vezes até 1000 vezes. É possível visualizar a partir da Figura 6.5 (a) que o fio apresenta uma geometria cilíndrica não uniforme, sendo feitas 50 medições do diâmetro do mesmo para obter um valor médio representativo de 568 μm . Com respeito as fibras, Figura 6.5 (b), (c) e (d), a geometria também é aproximadamente cilíndrica com um diâmetro médio de 16 μm e comprimento característico de 40 mm.

Solução Numérica

A bobina de fios é resolvida, com as seguintes condições de contorno: à entrada da bobina, na fronteira leste é assumido que a componente da velocidade radial (v_r) é prescrita, sendo descrita pela equação (6.1-1). A componente do vetor velocidade axial (v_z) é considerada nula, e a concentração de corante da entrada é prescrita e é igual aos valores X %, apresentados na metodologia experimental. Nas fronteiras norte e sul, é imposta a condição de parede impermeável, o que implica em derivada nula da concentração. Na fronteira oeste, é imposta a condição de contorno de saída (derivada nula), conforme ilustrado na Figura 6.6.

$$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle \Big|_{leste}^{face} = \frac{Q_b}{2\pi R_1 H} \quad (6.1-1)$$

onde Q_b é a vazão volumétrica, $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle \Big|_{leste}^{face}$, R_1 e H , são a velocidade, o raio na fronteira leste, e a altura da bobina respectivamente.

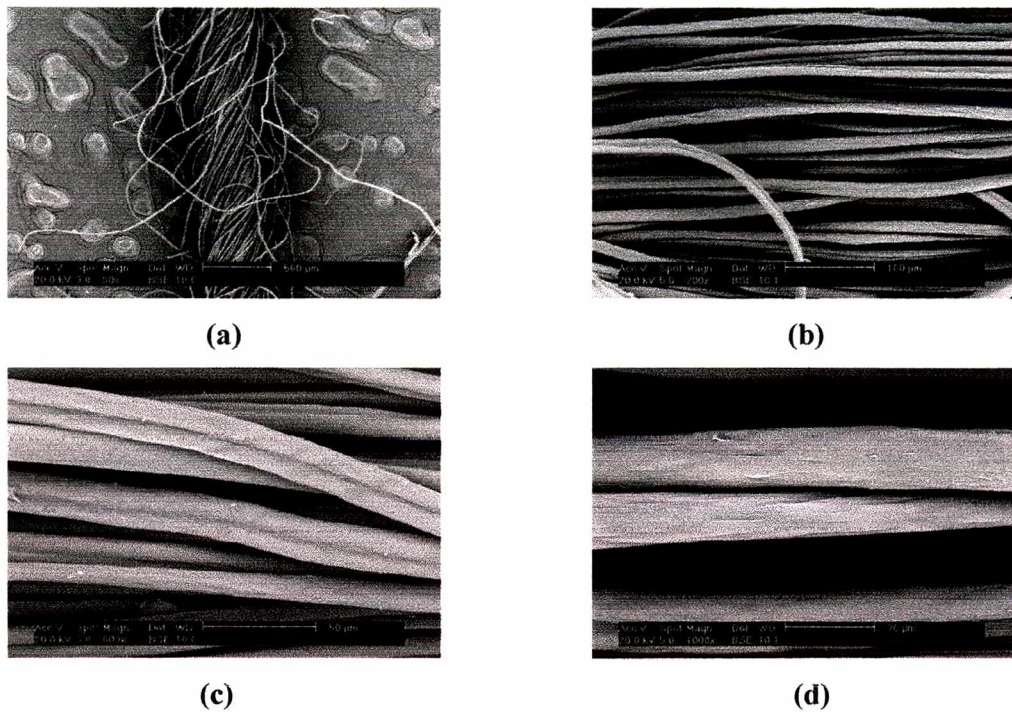


Figura 6.5 – Micrografia eletrônica de varredura da secção transversal de um fio de acrílico de título Ne 10/1, com aumento: (a) 30:1; (b) 200:1; (c) 500:1; (d) 1000:1.

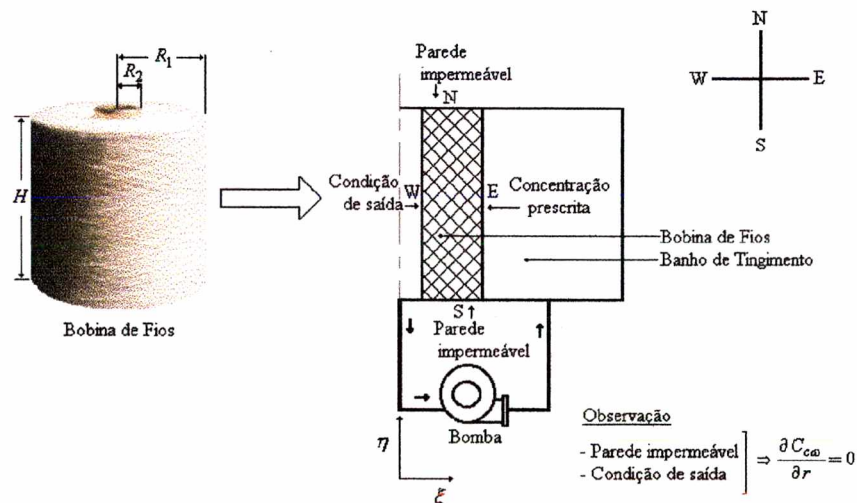


Figura 6.6 – Especificação das condições de contorno para o problema estudado.

O domínio do problema é definido como $0 \leq z \leq H$ e $(R_1 - R_2) \leq r \leq R_1$, sendo H , R_1 e R_2 definidos na Figura 6.6.

Na Tabela 6.1, são apresentados os valores dos parâmetros relevantes e das propriedades utilizados na solução do problema.

A difusividade mássica de cada um dos corantes básicos empregados na água foi calculada a partir da equação (5.1-10) e o Tensor dispersão total a partir da equação (5.1-12). Para o corante C.I Basic Blue 41a variação da difusividade mássica (\mathcal{D}_β), foi de $4,79 \cdot 10^{-10}$ a $4,86 \cdot 10^{-10}$ m²/s no intervalo de temperatura de 95 a 102°C, que corresponde a uma variação percentual de 1,44%. Para o caso do corante C.I Basic Yellow 28, a variação da difusividade mássica, no mesmo intervalo de temperatura foi de $5,17 \cdot 10^{-10}$ a $5,24 \cdot 10^{-10}$ m²/s, obtendo-se uma variação percentual de 1,34%. A variação da difusividade mássica com a temperatura foi desconsiderada no presente trabalho, face aos resultados obtidos, sendo está avaliada na temperatura de 102°C, para todos os casos estudados.

O problema foi resolvido com uma malha 20x20 (20 pontos na direção axial e 20 pontos na direção radial). O perfil de velocidade tem um comportamento parabólico ao longo do raio da bobina de fios, conforme ilustra a Figura 6.7.

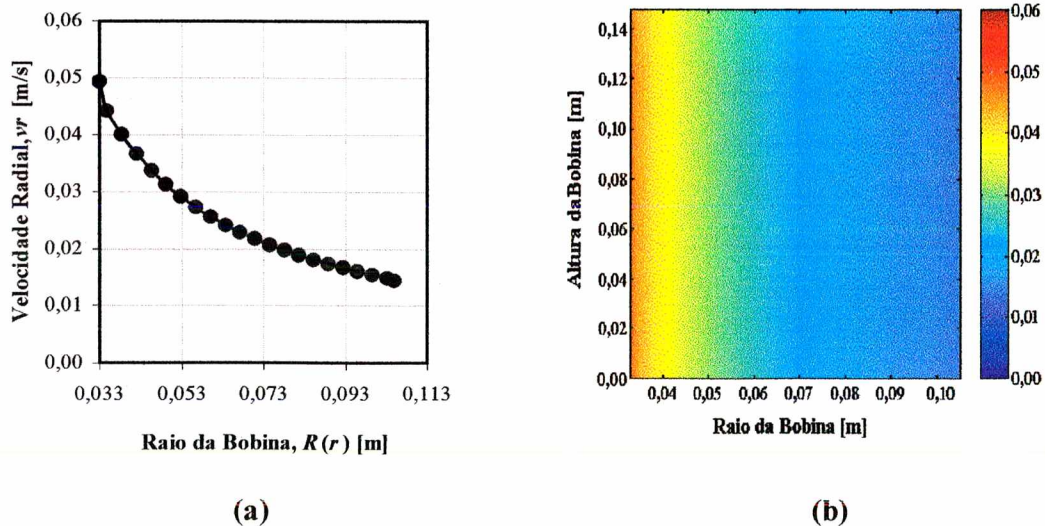


Figura 6.7 – (a) Perfil de velocidade para o banho de tingimento na direção radial, (b) Campo de velocidades para o banho de tingimento através do raio e da altura da bobina.

Tabela 6.1 – Valores dos parâmetros relevantes empregados no processo de tingimento de fios acrílicos com os corantes básicos empregados.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Relação de banho	RB	1 : 8	kg /L
Raio maior da bobina	R_1	0,1050	m
Raio menor da bobina	R_2	0,0330	m
Altura da Bobina	H	0,1475	m
Diâmetro do fio	D_{fio}	$5,68.10^{-4}$	m
Número do fio		10/1	Ne
Massa específica da fibra	ρ_{fibra}	1170	kg/m ³
Diâmetro da fibra	D_{fibra}	$1,6.10^{-5}$	m
Comprimento da fibra	l	0,04	m
Massa de uma fibra	M_{fibra}	$7,2.10^{-6}$	kg
Massa media das bobinas utilizadas	M_{bobina}	1,7491	kg
Porosidade da fase sólida na microescala	ε_{κ}	0,3372	Adimensional
Porosidade da fase líquida na microescala	ε_{γ}	0,6628	Adimensional
Porosidade da fase sólida na escala intermediária	ε_{σ}	0,9513	Adimensional
Porosidade da fase líquida na escala intermediária	ε_{β}	0,0487	Adimensional
Vazão na descarga da bomba	Q_b	$1,425.10^{-3}$	m ³ /s
Coeficiente de difusão do corante C.I Basic Blue 41 na água	\mathcal{D}_{β}	$4,86.10^{-10}$	m ² /s
Coeficiente de difusão do corante C.I BasicYellow 28 na água		$5,24.10^{-10}$	m ² /s
Coeficiente de dispersão hidrodinâmico total do corante C.I Basic Blue 41	D^*	$7,056.10^{-8}$	m ² /s
Coeficiente de dispersão hidrodinâmico total do corante C.I BasicYellow 28		$6,951.10^{-8}$	m ² /s

Na solução do problema foi feita uma avaliação das condições restritivas (3.1-42), (3.1-68) e (3.2-84a), verificando-se que as mesmas são satisfeitas para os casos estudados.

Na Tabela 6.2 são apresentados os valores dos parâmetros relacionados a restrição (3.1-42), correspondente à microescala, onde para a condição mais crítica, considera-se que uma fibra esta disposta uma do lado da outra. O raio do volume de controle, r_o , é função do diâmetro da fibra e do numero de fibras contidas nesse volume, como é apresentado na equação (6.1-2). Pode-se visualizar a partir dessa Tabela que a restrição é valida para um raio de volume de controle, r_o , menor que 240 μm , e um número máximo de fibras de 15.

$$r_o = n \cdot D_{fibra} \quad (6.1-2)$$

onde os termos n e D_{fibra} correspondem ao número e o diâmetro médio das fibras respectivamente.

Tabela 6.2 – Especificação dos parâmetros relacionados à condição restritiva (3.1-42), para o caso do tingimento de fios acrílicos com os corantes C.I Basic Blue 41 e C.I Basic Yellow 28.

Número de fibras n	Raio do volume de controle, r_o [μm]	$\left(\frac{r_o}{L}\right)^2$	$\left(\frac{r_o}{L}\right)^2 \ll 1$
5	80	0,0198	✓
15	240	0,1785	✓
25	400	0,4959	—
35	560	0,9720	—

Na Tabela 6.1 foram apresentados os valores empregados nas diversas simulações numéricas, dos coeficientes de difusão dos corantes básicos na água; sendo este de $4,86.10^{-10}$ m²/s para o corante C.I Basic Blue 41 e de $5,24.10^{-10}$ para o corante C.I Basic Yellow 28. O tempo total do processo estudado foi de 45 minutos, o qual foi avaliado a partir dos 70 minutos até os 115 minutos de duração do processo. Será atribuído o tempo característico do processo, t^* , o valor de 10 segundos, sendo esta estimativa bastante severa. O comprimento característico associado com a fase γ , l_γ , foi calculado através de microscopia eletrônica, encontrando-se um valor médio de 16 μ m. A partir desses valores foi possível a estimativa da restrição (3.1-68), sendo obtidos os resultados apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Especificação dos parâmetros relacionados à condição restritiva (3.1-68), para o caso do tingimento de fibras acrílicas com os corantes C.I Basic Blue 41 e C.I Basic Yellow 28.

Tipo de corante Básico	Coeficiente de difusão do corante na água, \mathcal{D}_γ [m ² /s]	$\frac{\mathcal{D}_\gamma t^*}{l_\gamma^2}$	$\frac{\mathcal{D}_\gamma t^*}{l_\gamma^2} \gg 1$
C.I Basic Blue 41	$4,86.10^{-10}$	19	✓
C.I Basic Yellow 28	$5,24.10^{-10}$	20	✓

A estimativa da restrição (3.2-84a) foi feita através do conhecimento do raio maior da bobina, apresentado na Tabela 6.1, e do comprimento característico associado com a fase β , l_β , que foi calculado através da porosidade da fase líquida na escala intermediária, ε_β , e do diâmetro do fio, conforme equação (6.1-3). O diâmetro maior da bobina de fios é de 0,21 m, e o valor obtido do parâmetro l_β foi de $2,9.10^{-5}$ m. Com esses valores a restrição (3.2-84a) é satisfeita, obtendo-se um valor de $1,38.10^{-4}$ adimensional, para o termo (l_β / L).

$$l_{\beta} = \frac{\varepsilon_{\beta} D_{fio}}{(1 - \varepsilon_{\beta})} \quad (6.1-3)$$

Nas Figuras 6.8 e 6.9 são apresentados os perfis de concentração de corante no banho de tingimento, para os dois corantes estudados a partir do tempo de 70 minutos. Observa-se que a concentração de corante no banho de tingimento dentro da bobina diminui com o tempo para todas as concentrações estudadas, este efeito se deve à transferência de massa do corante do banho de tingimento para a fibra. Nessas figuras é feita uma comparação dos perfis de concentração obtidos por simulação numérica com os obtidos experimentalmente junto à indústria. Os maiores desvios são obtidos para as baixas concentrações de corante (0,2 – 0,4%), este comportamento se deve à influência do agente retardante, que não é levado em consideração na modelagem matemática do processo. À medida que avança o tempo, e se atinge o patamar de maior temperatura, a solução numérica e a experimental se tornam bastante próximas.

É conveniente salientar que nas Figuras 6.8 e 6.9 os símbolos representam os resultados experimentais, as linhas contínuas (SNCRE), representam os resultados obtidos por simulação numérica sem levar em conta o efeito do agente retardante, e as linhas pontilhadas (SCRE), representam os resultados simulados levando-se em conta o agente retardante utilizado para cada uma das concentrações de corante empregadas.

Nos resultados simulados, que levam em consideração a concentração do agente retardante utilizado (SCRE), foi feita uma correção da constante de equilíbrio para cada uma das concentrações de agente retardante, com base no mecanismo apresentado a seguir:



É suposto que o corante B e o agente retardante A , ambos carregados positivamente, competem pelos sítios ativos da fibra carregados negativamente. À medida que é aumentada a temperatura do processo, o retardante fixado na superfície da fibra é desorvido, ficando no banho residual.

De acordo com o mecanismo proposto, a constante de equilíbrio vai depender da concentração do retardante, podendo ser obtida a partir da equação (6.1-4).

$$K_{eq} = K * C_A \tag{6.1-4}$$

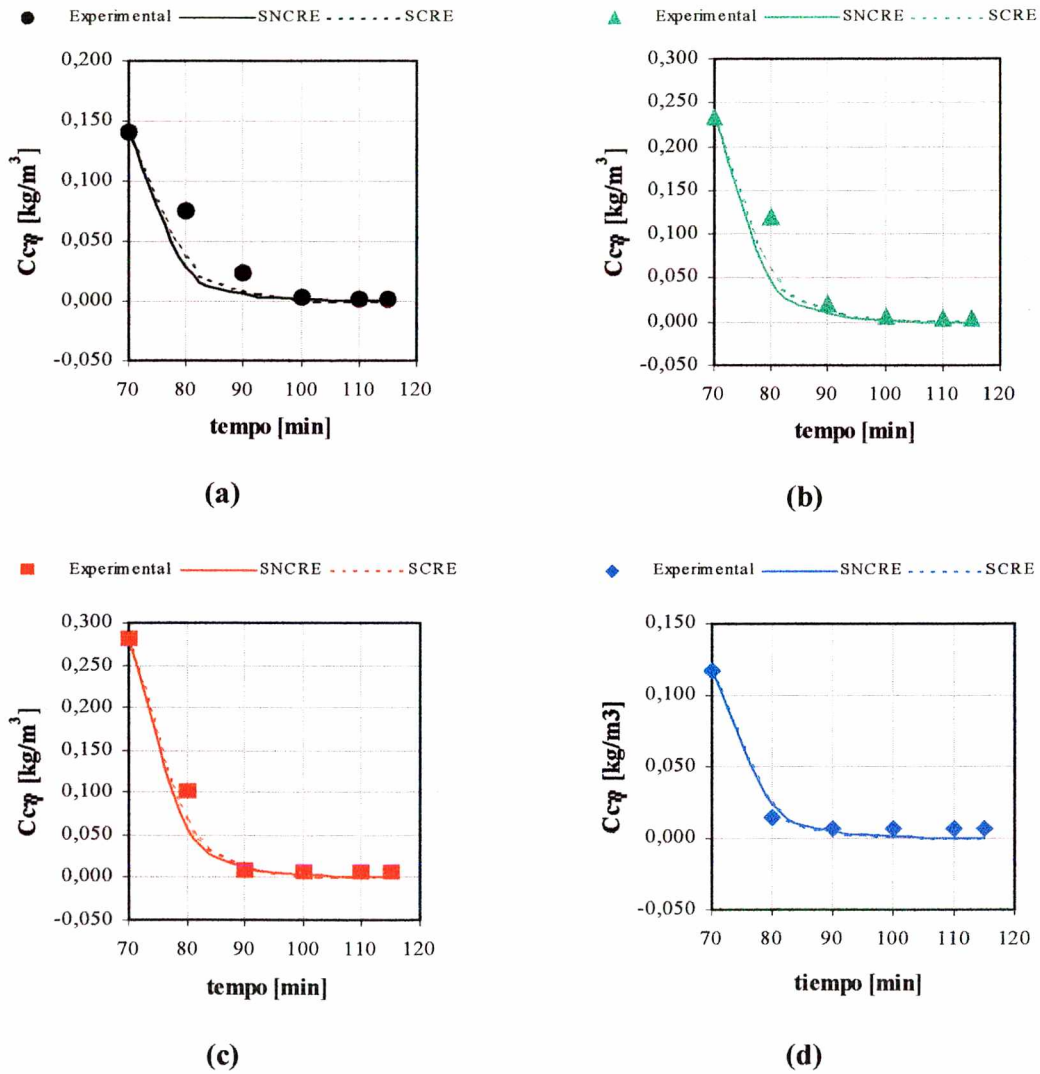


Figura 6.8 – Perfis de concentrações do corante C.I Basic Blue 41 a partir de 70 minutos de processo, temperatura de 95°C, e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,3%; (c) 0,4 %; (d) 0,7%; tomadas com respeito ao peso de fibra seca.

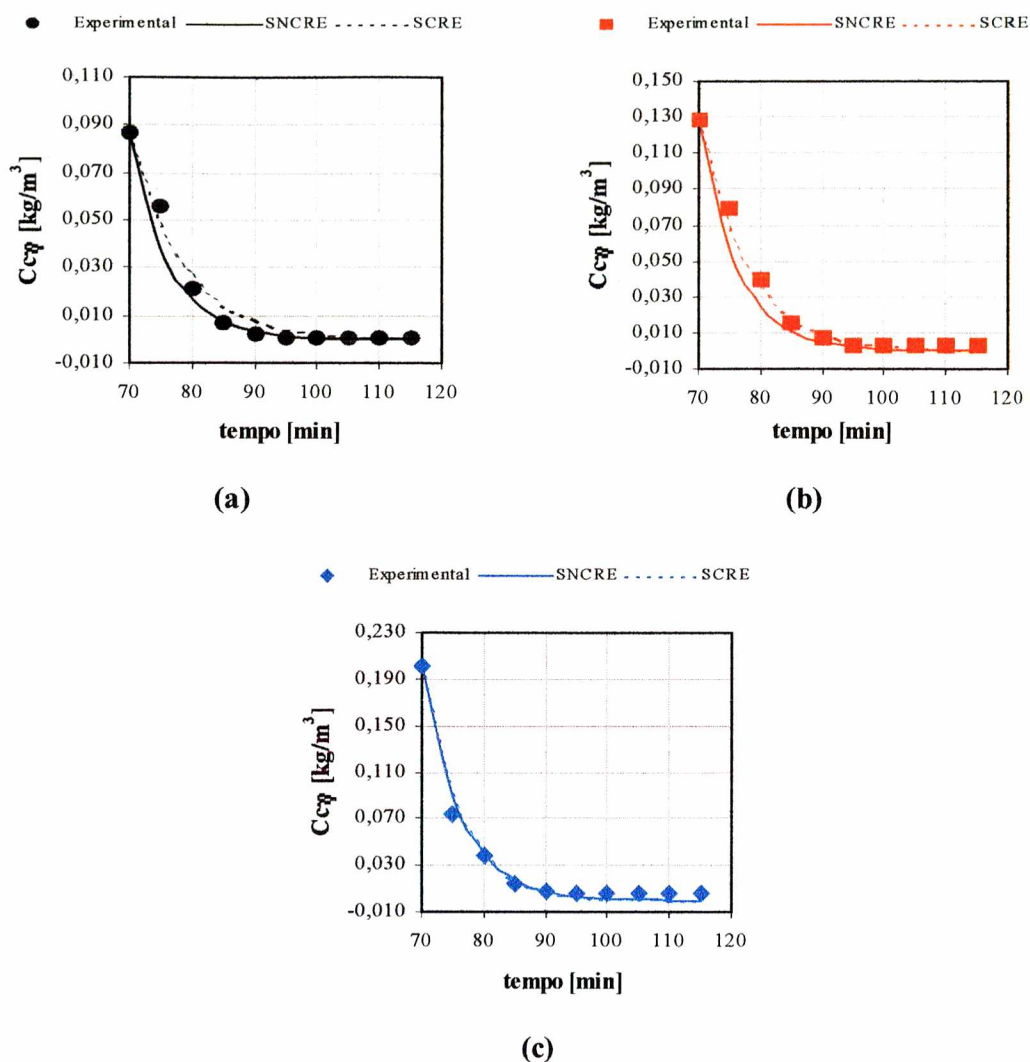


Figura 6.9 – Perfis de concentrações do corante C.I Basic Yellow 28 a partir de 70 minutos de processo, temperatura de 95°C, e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,4%; (c) 0,7%; tomadas com respeito ao peso de fibra seca.

Nas Tabelas 6.4 e 6.5 são apresentadas as concentrações de corante medidas experimentalmente, as obtidas por simulação numérica e os desvios relativos. O desvio é calculado pela diferença entre a concentração de corante obtida numericamente e a obtida experimentalmente, relativamente à concentração do corante no tempo de 70 minutos.

Tabela 6.4 – Concentração de corante obtida numericamente e experimentalmente no banho de tingimento, após 70 minutos, e desvio relativo para as diversas concentrações estudadas, para o corante C.I Basic Blue 41.

Conc. inicial [%] →	0,2					0,3					
	Tempo [min] ↓	C _{cη} [kg/m ³] x10 ⁻³			Desvio [%]		C _{cη} [kg/m ³] x10 ⁻³			Desvio [%]	
		Exp.	Numérica		SNCRE	SCRE	Exp.	Numérica		SNCRE	SCRE
			SNCRE	SCRE				SNCRE	SCRE		
70	141,25	141,25	141,25	0,0	0,0	234,48	234,80	234,80	0,0	0,0	
80	75,28	28,71	35,40	33,0	28,2	119,91	47,68	57,23	30,8	26,7	
90	23,70	5,83	8,87	12,7	10,5	21,20	9,68	13,95	4,9	3,1	
100	3,84	1,18	2,22	1,9	1,2	4,80	1,96	3,40	1,2	0,6	
110	1,55	0,24	0,56	0,9	0,7	3,42	0,40	0,83	1,3	1,1	
115	1,56	0,11	0,28	1,0	0,9	3,21	0,18	0,41	1,3	1,2	
Conc. inicial [%] →	0,4					0,7					
	Tempo [min] ↓	C _{cη} [kg/m ³] x10 ⁻³			Desvio [%]		C _{cη} [kg/m ³] x10 ⁻³			Desvio [%]	
		Exp.	Numérica		SNCRE	SCRE	Exp.	Numérica		SNCRE	SCRE
			SNCRE	SCRE				SNCRE	SCRE		
70	279,14	279,14	279,14	0,0	0,0	116,95	116,95	116,95	0,0	0,0	
80	101,51	56,75	65,40	16,0	12,9	14,08	23,79	23,79	8,30	8,30	
90	7,60	11,52	15,31	1,4	2,8	6,40	4,83	4,83	1,3	1,3	
100	5,20	2,34	3,58	1,0	0,6	6,12	0,98	0,98	4,4	4,4	
110	5,20	0,47	0,84	1,7	1,6	6,10	0,12	0,12	5,1	5,1	
115	5,20	0,21	0,41	1,8	1,7	6,10	0,09	0,09	5,1	5,1	
Observações:											
A concentração inicial de corante está relacionada ao peso de fibra seca.											
Exp. : Dados experimentais;											
SNCRE : Dados simulados sem considerar o efeito da concentração do retardante;											
SCRE : Dados simulados considerando o efeito da concentração do retardante.											

Tabela 6.5 – Concentração de corante obtida numericamente e experimentalmente no banho de tingimento, após 70 minutos, e desvio relativo para as diversas concentrações estudadas, para o corante C.I Basic Yellow 28.

Conc. inicial [%] →	0,2					0,4				
	Tempo [min] ↓	C _{cη} [kg/m ³] x10 ⁻³		Desvio [%]		C _{cη} [kg/m ³] x10 ⁻³		Desvio [%]		
		Exp.	Numérica		SNCRE	SCORE	Exp.	Numérica		SNCRE
		SNCRE	SCORE	SNCRE	SCORE		SNCRE	SCORE	SNCRE	SCORE
70	86,28	86,28	86,28	0,0	0,0	128,34	128,34	128,34	0,0	0,0
75	55,4	38,09	47,71	20,1	8,9	78,39	56,66	66,95	16,9	8,9
80	21,01	16,79	26,39	4,9	6,2	39,49	24,98	34,92	11,3	3,6
85	6,78	7,40	14,60	0,7	9,1	15,30	11,01	18,21	3,3	2,3
90	1,90	3,26	8,07	1,6	7,2	7,03	4,85	9,50	1,7	1,9
95	0,55	1,44	4,47	1,0	4,5	2,09	2,14	4,95	0,1	2,2
100	0,55	0,63	2,47	0,1	2,2	2,09	0,94	2,58	0,9	0,4
105	0,55	0,28	1,37	0,3	0,9	2,09	0,42	1,35	1,3	0,6
110	0,55	0,12	0,76	0,5	0,2	2,09	0,18	0,70	1,5	1,1
115	0,55	0,05	0,42	0,6	0,2	2,09	0,08	0,37	1,6	1,3
Conc. inicial [%] →	0,7					Observações: A concentração inicial de corante é está relacionada ao peso de fibra seca. Exp. : Dados experimentais; SNCRE: Dados simulados sem considerar o efeito da concentração do retardante; SCORE: Dados simulados considerando o efeito da concentração do retardante.				
Tempo [min] ↓	C _{cη} [kg/m ³] x10 ⁻³		Desvio [%]							
	Exp.	Numérica		SNCRE	SCORE					
		SNCRE	SCORE	SNCRE	SCORE					
70	201,81	201,81	201,81	0,0	0,0					
75	73,07	89,10	89,10	7,9	7,9					
80	38,59	39,27	39,27	0,3	0,3					
85	14,65	17,31	17,31	1,3	1,3					
90	7,94	7,63	7,63	0,2	0,2					
95	5,77	3,36	3,36	1,2	1,2					
100	5,77	1,48	1,48	2,1	2,1					
105	5,77	0,65	0,65	2,5	2,5					
110	5,77	0,29	0,29	2,7	2,7					
115	5,77	0,13	0,13	2,8	2,8					

No caso do corante C.I Basic Blue 41, observa-se para todas as concentrações estudadas que os desvios encontrados na simulação da concentração do corante no banho de tingimento não ultrapassaram 33%, para o caso das baixas concentrações de corante (0,2 – 0,4%), e de 8% para as altas concentrações de corante, comparativamente aos resultados experimentais obtidos, sem considerar o efeito do agente retardante. A consideração do efeito do retardante para esse corante, mediante o mecanismo de adsorção suposto, permite diminuir os desvios em torno de 5%. Na avaliação do corante C.I Basic Yellow 28, os desvios obtidos foram menores, obtendo-se um desvio máximo de 20% para a concentração de corante de 0,2%, sem considerar o efeito do agente retardante, e em torno de 9%, quando é considerado o efeito do retardante, para essa concentração.

A dependência da concentração de corante no banho de tingimento com a velocidade de fluxo, V_f , para os dois corantes básicos estudados, é mostrada nas Figuras 6.10 e 6.11. Observa-se para um instante de tempo fixo que, à medida que se aumenta a velocidade de fluxo, diminui a concentração de corante no banho de tingimento, nos níveis de concentração de 0,2 e 0,7% dos corantes estudados, sendo favorecido o processo de transferência de massa do corante no banho de tingimento para a fibra. As curvas obtidas apresentam uma tendência parabólica e descendente para todas as velocidades de fluxo, V_f , estudadas.

É conveniente salientar que altos valores da velocidade de fluxo, poderiam conduzir a uma redução nos tempos característicos do processo, mas é necessário ter um especial cuidado com a deformação produzida nas bobinas pela excessiva pressão do fluxo. A velocidade de fluxo está diretamente relacionada com a vazão de descarga da bomba de reciclo e inversamente com a quantidade de massa de fibras a serem tingidas.

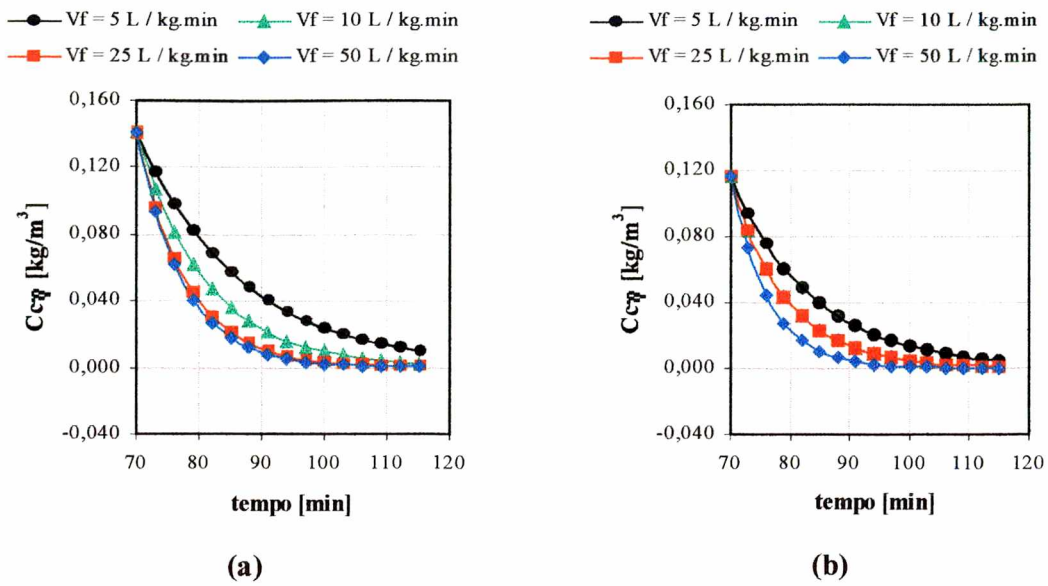


Figura 6.10 – Efeito da velocidade de fluxo, V_f , sobre a concentração do corante C.I Basic Blue 41 no banho de tingimento, a partir de 70 minutos de processo, e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,7%.

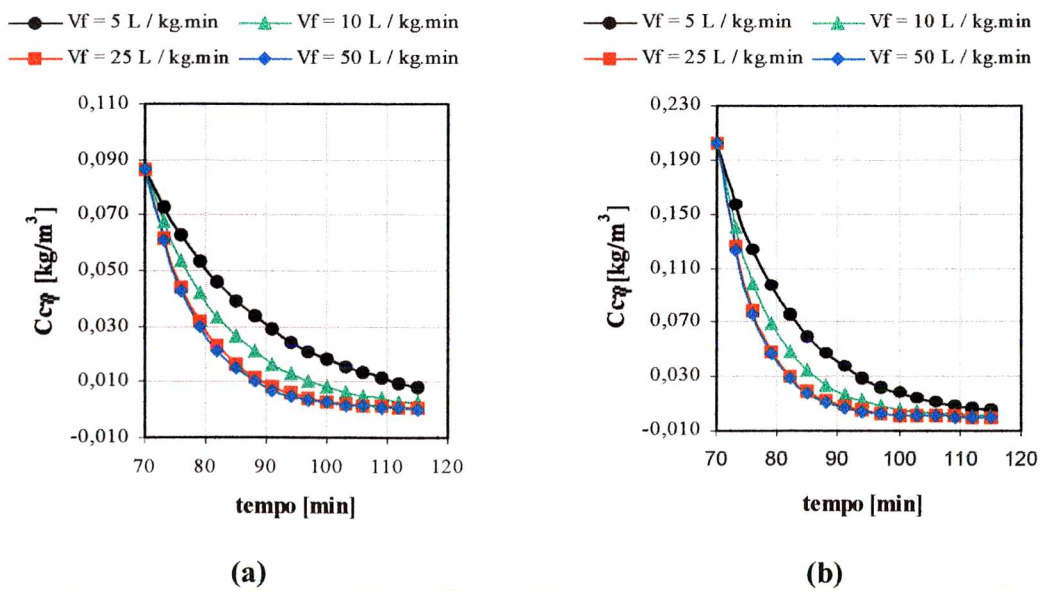


Figura 6.11 – Efeito da velocidade de fluxo, V_f , sobre a concentração do corante C.I Basic Yellow 28 no banho de tingimento, a partir de 70 minuto de processo, e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,7%.

O efeito da densidade do empacotamento sobre a concentração do corante no banho de tingimento é apresentado nas Figuras 6.12 e 6.13. Para isso foi estudado a porosidade do sólido na escala intermediária, ε_{σ} , em três níveis (0,35; 0,65 e 0,95). Os resultados obtidos mostram que a diminuição dessa variável, produz uma diminuição da concentração do corante no banho, sendo favorecida a transferência de massa do corante do banho de tingimento para a bobina de fios. Esse comportamento é justificado já que a diminuição da variável ε_{σ} , implica no aumento da porosidade na fase líquida, e conseqüentemente uma maior facilidade para o fluido circular através do empacotamento de fios, facilitando, deste modo, a transferência de massa.

Nas diversas simulações foi avaliado o efeito da densidade do empacotamento sobre a concentração de corante no banho de tingimento no decorrer do tempo, sem ser considerada a qualidade do produto final tingido. Dados da literatura, Yang e Mattison (1997), mostram que a densidade do empacotamento tem um efeito marcante sobre o grau de igualação na tonalidade da bobina de fios a ser tingida.

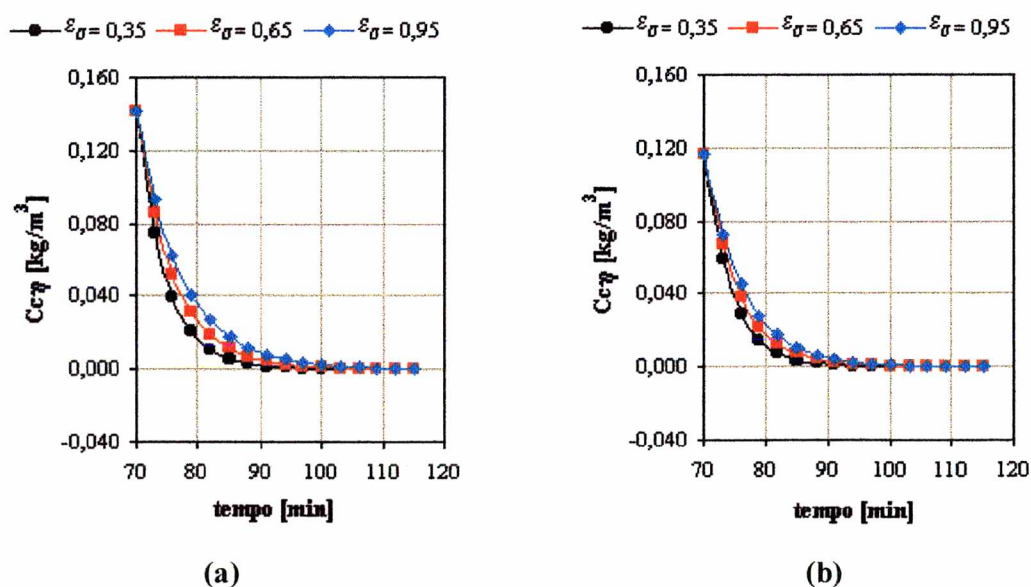


Figura 6.12 – Efeito da densidade do empacotamento de fios sobre a concentração do corante C.I Basic Blue 41, no banho de tingimento, a partir de 70 minutos de processo, e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,7%.

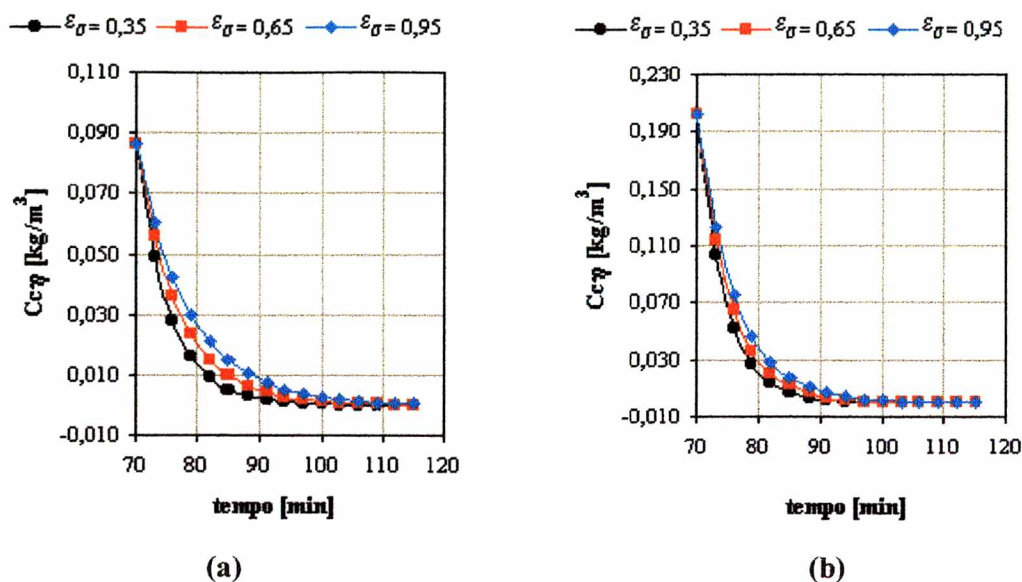


Figura 6.13 – Efeito da densidade do empacotamento de fios sobre a concentração do corante C.I Basic Yellow 28, no banho de tingimento, a partir de 70 minutos de processo, e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,7%.

6.2 – Tingimento de fios de poliéster com o corante disperso C.I Disperse Blue 79.1

Na Figura 6.14 são apresentados os perfis de adsorção do corante C.I Disperse Blue 79.1, obtidos por Cunningham (1995) através do processo de tingimento apresentado na Figura 5.6. É possível visualizar que as curvas de adsorção obtidas com cada uma das concentrações de corante (0,2; 0,4; 0,8; e 2,2%), apresentam a mesma tendência, sendo essa exponencial. É conveniente salientar que para todos os casos estudados, a percentagem de adsorção é aumentada com o aumento do tempo e/ou temperatura, obtendo-se valores que oscilam em torno de 100%.

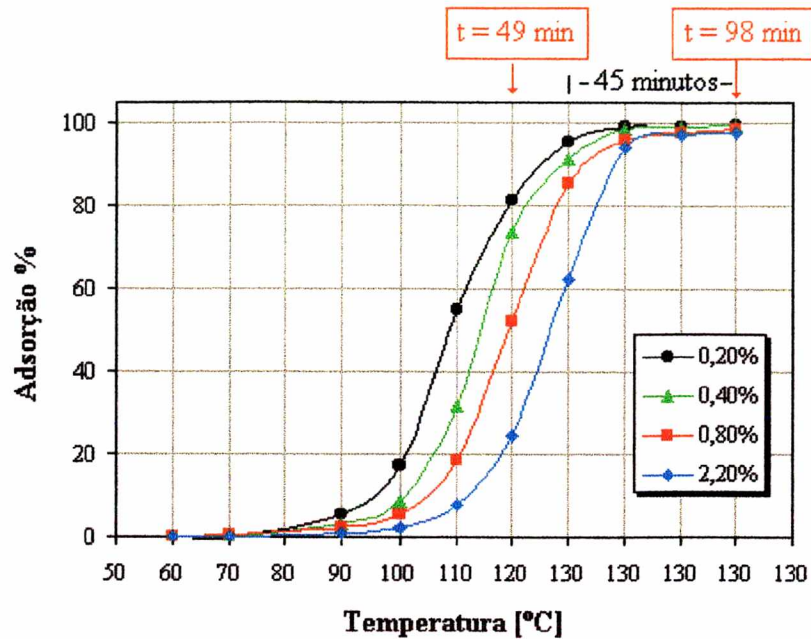


Figura 6.14 – Perfis de adsorção do corante C.I. Disperse Blue 79.1 sobre fibras de poliéster a diversas concentrações de corante, conforme Cunningham (1995).

Como foi visto no Capítulo 3 a obtenção dos perfis de adsorção empregando-se a modelagem matemática, exige o conhecimento prévio de uma série de parâmetros, entre os quais está a constante de equilíbrio avaliada na microescala, cujo valor não é apresentado no estudo feito por Cunningham (1995).

Para a obtenção da constante de equilíbrio foi feita uma avaliação do processo de tingimento de fibras de poliéster com o corante C.I. Disperse 79.1, nas concentrações de: 0,2 e 0,4% , nas mesmas condições do estudo realizado por Cunningham (1995), e com ausência de movimento.

Para cada uma das concentrações estudadas é obtido um ponto na situação de equilíbrio identificado pela concentração de corante no banho de tingimento e na fibra de poliéster, cuja tendência é linear, como é mostrado na Figura 6.15. O coeficiente angular dessa reta é a constante de equilíbrio. O processo de adimensionalização desse

parâmetro é idêntico ao seguido no item 6.1, obtendo-se um valor da constante de equilíbrio de 0,55.

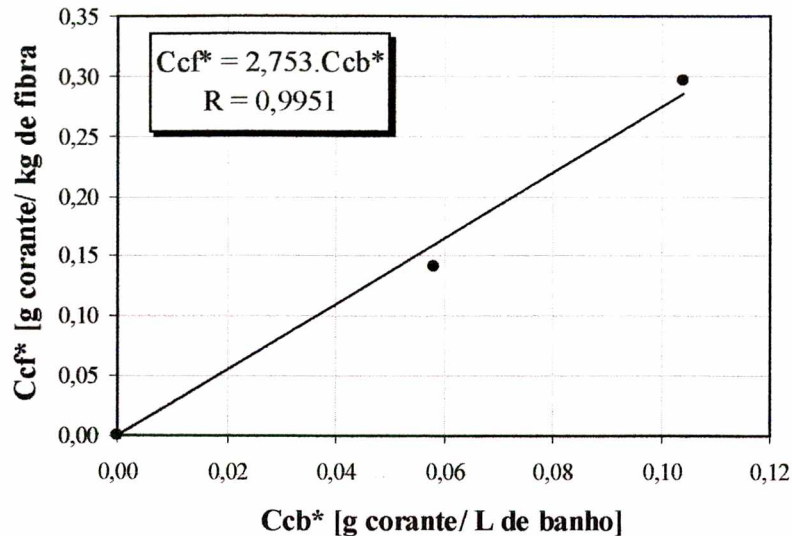


Figura 6.15 – Isoterma de adsorção do processo de tingimento de fibras de poliéster com o corante disperso C.I Disperse Blue 79.1, para $T = 130^{\circ}\text{C}$.

Solução Numérica

Uma forma esquemática do domínio deste problema está ilustrado na Figura 6.6. Novamente é resolvido somente a metade do domínio do problema físico, devido à simetria.

Na solução do problema são empregadas as seguintes condições de contorno: na fronteira leste, é prescrita a velocidade do banho de tingimento na direção radial (v_r), sendo descrita pela equação (6.1-1), e a componente da velocidade na direção axial (v_z) é considerada nula. A concentração inicial de corante na entrada da bobina é prescrita e é igual aos valores de 0,2; 0,4; 0,8 e 2,2%, conforme Cunningham (1995). Na fronteira oeste, é empregada a condição de saída (derivada nula). Na fronteira norte e sul, tem-se a condição de parede impermeável, sendo ambas componentes do vetor velocidade iguais a zero ($v_r = 0,0$ e $v_z = 0,0$).

Os valores de algumas propriedades físicas utilizadas na solução do problema, junto com os parâmetros relevantes do processo são incluídos na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Valores dos parâmetros relevantes empregados no processo de tingimento de fios de poliéster com o corante disperso C.I Disperse Blue 79.1.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Relação de banho	RB	1 : 5	kg /L
Raio maior da bobina	R_1	0,1050	m
Raio menor da bobina	R_2	0,0330	m
Altura da Bobina	H	0,1475	m
Diâmetro do fio	D_{fio}	$2,84.10^{-4}$	m
Número do fio		33,6	Tex
Massa específica da fibra	ρ_{fibra}	1389	kg/m ³
Diâmetro da fibra	D_{fibra}	$2,0.10^{-5}$	m
Porosidade da fase sólida na microescala	ε_K	0,5500	Adimensional
Porosidade da fase líquida na microescala	ε_γ	0,4500	Adimensional
Porosidade da fase sólida na escala intermediária	ε_σ	0,6500	Adimensional
Porosidade da fase líquida na escala intermediária	ε_β	0,3500	Adimensional
Vazão na descarga da bomba	Q_b	$1,239.10^{-3}$	m ³ /s
Velocidade de fluxo	V_f	40	L / kg.min
Coeficiente de difusão do corante na água	\mathcal{D}_β	$6,006.10^{-10}$	m ² /s
Coeficiente de dispersão hidrodinâmico total	D^*	$6,749.10^{-6}$	m ² /s

A variação do coeficiente de difusão do corante C.I Disperse Blue 79.1 na água (\mathcal{D}_β), foi de $5,86.10^{-10}$ a $6,01.10^{-10}$ m²/s, no intervalo de 120 a 130°C respectivamente, correspondendo a uma variação percentual de 2,43%.

De igual forma que no item 6.1 foram avaliados as condições restritivas (3.1-42), (3.1-68) e (3.2-84a), verificando-se as condições nas quais estas são satisfeitas.

Os valores da restrição (3.1-42), para diversos raios do volume de controle, r_o , são apresentados na Tabela 6.7. Neste caso a condição restritiva é atendida para valores do raio do volume de controle inferiores a 280 μ m, com um número de 14 fibras contidas dentro dele.

Tabela 6.7 – Especificação dos parâmetros relacionados à condição restritiva (3.1-42), para o caso do tingimento de fios de poliéster com o corante disperso C.I Disperso Blue 79.1.

Número de fibras n	Raio do volume de controle, r_o [μ m]	$\left(\frac{r_o}{L}\right)^2$	$\left(\frac{r_o}{L}\right)^2 \ll 1$
1	20	0,0050	✓
7	140	0,2430	✓
14	280	0,9720	—

O valor empregado nas diversas simulações, do coeficiente de difusão molecular do corante C.I Disperse Blue 79.1 foi $6,006.10^{-10}$ m²/s, o valor encontrado do comprimento característico associado com a fase γ , l_γ , foi de $2,00.10^{-5}$ m, e o tempo característico do processo, t^* , foi considerado 10 segundos. Esses valores permitem a validação da restrição (3.1-68), obtendo-se um valor adimensional de 15 para o termo $(\mathcal{D}_\gamma t^* / l_\gamma^2)$.

Os valores do comprimento característico associado com a fase β , l_β , e do raio maior da bobina são $1,53.10^{-4}$ e 0,21 m respectivamente. Com esses valores a condição restritiva (3.2-84a) é atendida, obtendo-se um valor de $7,238.10^{-4}$ para o termo (l_β / L) .

Na solução do problema é empregada uma malha 20x20 (20 pontos na direção axial e 20 pontos na direção radial).

Os resultados numéricos da percentagem de adsorção a partir do tempo de 49 minutos e temperatura de 120°C, para as diversas concentrações estudadas (0,2; 0,4; 0,8 e 2,2%), são apresentados na Figura 6.16. Pode-se notar para as quatro concentrações estudadas, que a percentagem de adsorção aumenta no decorrer do tempo, até ser atingido o equilíbrio, onde não se tem nenhuma variação.

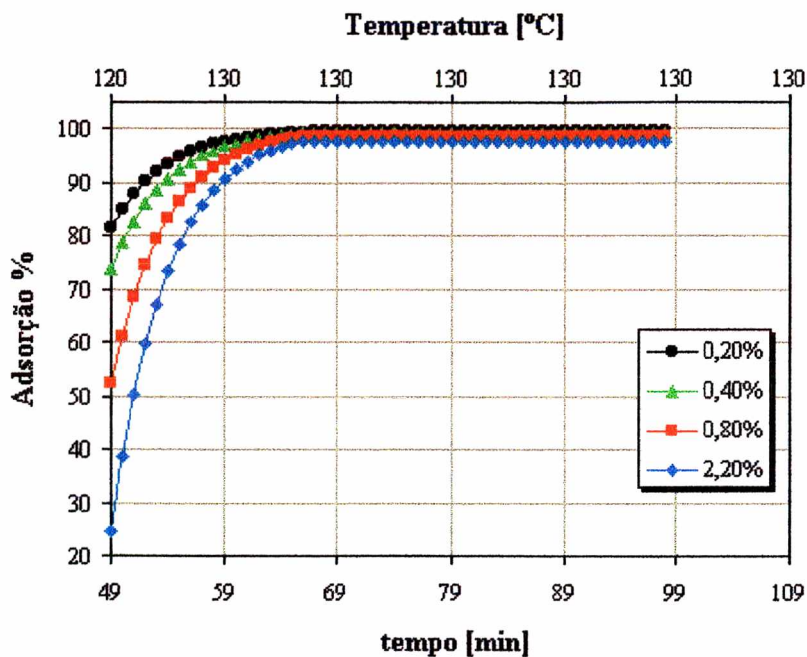


Figura 6.16 – Efeito da concentração de corante disperso C.I Disperse Blue 79.1 sobre o perfil de adsorção, a partir do tempo de 49 minutos e temperatura de 120°C, para as diversas concentrações estudadas (0,2; 0,4; 0,8 e 2,2%).

É possível visualizar a partir da figura acima que o efeito da concentração de corante sobre a percentagem de adsorção é bastante significativo. Para as baixas concentrações de corante, e para um instante de tempo fixo a percentagem de adsorção é maior. Este comportamento está relacionado com o grau de saturação da fibra de

poliéster. As moléculas de corante ocupam os sítios ativos na fibra a ser tingida. No caso de baixas concentrações, se tem conseqüentemente uma menor quantidade de moléculas de corante em solução, e uma maior facilidade e probabilidade dessas encontrar e ocupar sítios vagos dentro da fibra.

A temperatura por sua vez também tem um efeito marcante sobre a velocidade de tingimento. De acordo com Perkins (1996b), a velocidade com a qual as fibras de poliéster adsorvem as partículas de corante é altamente dependente da temperatura de tingimento, sendo explicado esse efeito através do “Modelo do volume livre”. Esse modelo está baseado no fato de que uma fibra contém buracos através dos quais são movimentadas as moléculas de corante que posteriormente são difundidas para a fibra.

A baixas temperaturas, as moléculas da fibra estão “congeladas” no seu lugar nas regiões amorfas, e não existem buracos suficientemente grandes para a difusão das moléculas de corante, sendo conseqüentemente a velocidade de tingimento baixa. Quando a fibra de poliéster é aquecida, e levada na sua temperatura de transição vítrea, 130 °C, ocorre uma rotação dos segmentos do polímero. Logo depois o segmento de rotação libera um espaço, formando-se um buraco através do qual são difundidas as moléculas de corante.

Quando a temperatura é incrementada ainda mais, continua aumentando-se o movimento dos segmentos e do “volume livre”. Um aumento no “volume livre” melhora a probabilidade de que as moléculas de corante encontrem espaços suficientemente grandes para que seja efetuada a difusão. Devido a isso, pode-se dizer que à medida que é aumentada a temperatura, é aumentado o “volume livre” da fibra, e conseqüentemente é aumentada a velocidade de tingimento.

Na Figura 6.17 é feita uma comparação entre os perfis de adsorção obtidos neste trabalho, e os apresentados por Cunningham (1995), a partir do tempo de 49 minutos, temperatura de 120°C, e para as concentrações de corante de: 0,2; 0,4; 0,8 e 2,2%. Os maiores desvios são obtidos na concentração de 2,2%.

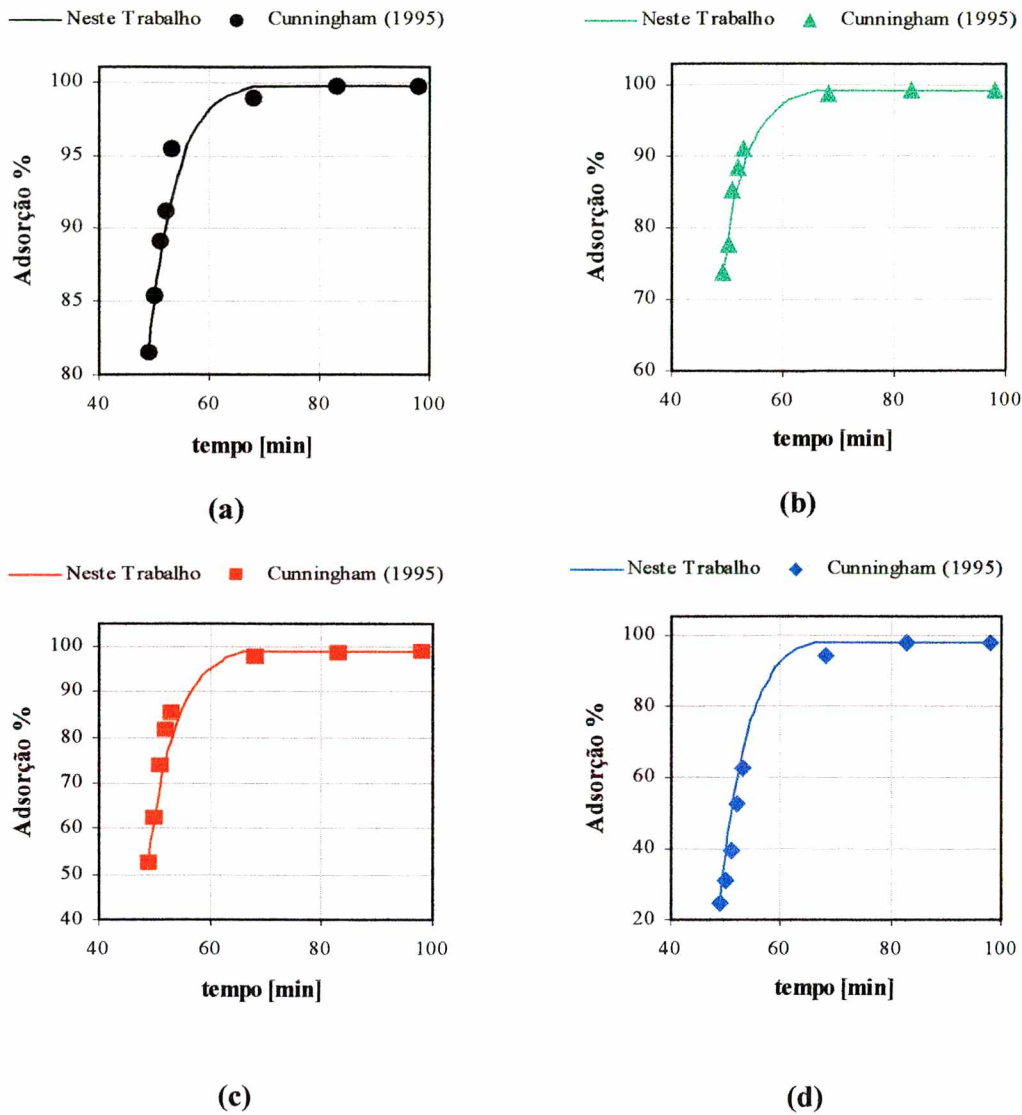


Figura 6.17 – Comparação dos perfis de adsorção do corante C.I Disperse Blue 79.1, obtidos Neste Trabalho (malha 20x20), e os obtidos por Cunningham (1995) a partir de 49 minutos de processo, temperatura de 120°C, e nas concentrações: (a) 0,2%; (b) 0,4%; (c) 0,8 %; (d) 2,2%; tomadas com respeito ao peso de fibra seca.

Na Tabela 6.8 são apresentados os desvios experimentais obtidos entre os resultados obtidos neste trabalho, e os apresentados por Cunningham (1995), a partir do tempo de 49 minutos e 120°C de temperatura. Os desvios são obtidos relativamente à

percentagem de adsorção de corante experimental. O valor máximo do desvio não ultrapassou 12%.

Tabela 6.8 – Percentagem de adsorção obtida numericamente neste trabalho, e obtida experimentalmente por Cunningham (1995), após 49 minutos, temperatura de 120°C, e desvio relativo para as diversas concentrações do corante C.I Disperse Blue 79.1.

Conc. inicial [%] →	0,2			0,4		
	Adsorção %		Desvio [%]	Adsorção %		Desvio [%]
Tempo [min] ↓	Neste Trabalho	Cunningham (1995)		Neste Trabalho	Cunningham (1995)	
49	81,49	81,49	0,00	73,80	73,80	0,00
50	84,90	85,40	0,50	78,63	77,70	0,94
51	87,76	89,20	1,44	82,68	85,40	2,74
52	90,08	91,20	1,13	85,95	88,50	2,56
53	91,95	95,40	3,46	88,61	91,20	2,61
68	99,65	99,00	0,65	99,36	98,75	0,61
83	99,76	99,65	0,11	99,36	99,30	0,06
98	99,76	99,76	0,00	99,36	99,36	0,00
Conc. inicial [%] →	0,8			2,2		
	Adsorção %		Desvio [%]	Adsorção %		Desvio [%]
Tempo [min] ↓	Neste Trabalho	Cunningham (1995)		Neste Trabalho	Cunningham (1995)	
49	52,30	52,30	0,00	24,60	24,60	0,00
50	61,11	62,30	1,21	38,52	30,80	7,92
51	68,47	73,80	5,40	50,15	39,20	11,24
52	74,43	81,50	7,16	59,59	52,30	7,47
53	79,27	85,40	6,21	67,23	62,30	5,06
68	98,73	97,50	1,25	97,76	94,00	3,86
83	98,73	98,60	0,13	97,76	97,40	0,37
98	98,73	98,70	0,03	97,76	97,50	0,27

Na Figura 6.18 é mostrado o efeito da velocidade de fluxo, V_f , sobre a concentração do corante C.I Disperse Blue 79.1 no banho de tingimento nas concentrações de corante de 0,2% e 2,2%. Os resultados obtidos numericamente são bastante semelhantes aos obtidos no tingimento de fibras acrílicas com os corantes básicos estudados, sendo que o processo de transferência de massa do corante do banho de tingimento para a fibra é favorecido com o aumento da velocidade de fluxo.

De acordo com Fretland (1997), os melhores resultados no tingimento de fibras de poliéster são obtidos com uma velocidade de fluxo ao redor de 42 L/kg.min.

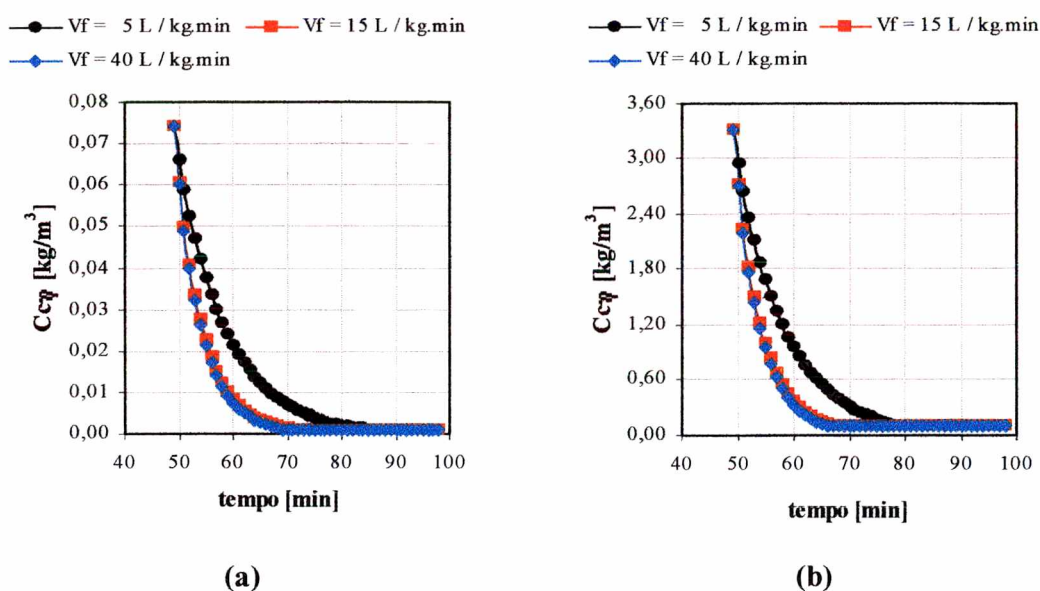


Figura 6.18 – Efeito da velocidade de fluxo, V_f , sobre a concentração do corante C.I Disperse Blue 79.1 no banho de tingimento, a partir de 49 minutos de processo, temperatura de 120°C, e nas concentrações: (a) 0,2%, (b) 2,2%.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de um modelo matemático para o processo de tingimento de fios em bobinas através do Método da Média no Volume, e a criação de um algoritmo numérico, utilizando o Método de Volumes Finitos, que permita a solução do problema de transferência de massa do corante do banho de tingimento para a bobina de fios. Para validar o modelo, são resolvidos dois problemas típicos de tingimento de fios sintéticos em bobinas, comparando-se os resultados obtidos numericamente com as soluções encontradas na literatura e com resultados obtidos das experimentações.

A formulação obtida permite prever eficientemente os perfis de concentração de corante nas duas fases do processo, banho de tingimento e fios em bobina. A partir destes resultados foi possível obter e quantificar a transferência de massa de corante no processo de tingimento de fios acrílicos, com os corantes básicos estudados (C.I Basic Blue 41 e C.I Basic Yellow 28) e de fios de poliéster, com o corante disperso C.I Disperse Blue 79.1. No desenvolvimento da formulação, o processo de adsorção do corante nas fibras foi incorporado à equação de conservação da espécie química média volumétrica para a microescala. É conveniente salientar também que a formulação obtida é válida quando as condições de equilíbrio mássico local, que estabelece a igualdade para as concentrações locais no banho de tingimento interno à bobina e no fio, forem satisfeitas.

Comparando-se os resultados obtidos através da simulação numérica com os obtidos experimentalmente junto à indústria *FIOBRAS LTDA*, no primeiro caso, e os obtidos por Cunningham (1995), no segundo caso, pode-se concluir que a metodologia numérica empregada mostrou-se eficiente na simulação dos dois problemas de tingimento de fios estudados. No caso do tingimento de fios de acrílico com o corante C.I Basic Blue 41, observa-se que, para todas as concentrações estudadas, os desvios

encontrados na simulação da concentração do corante no banho de tingimento não ultrapassaram 33%, para o caso das baixas concentrações de corante, e de 8% para as altas concentrações de corante, comparativamente aos resultados experimentais obtidos, não sendo nestes casos considerado o efeito do agente retardante. Na avaliação do corante C.I Basic Yellow 28, os desvios obtidos foram menores, obtendo-se um desvio máximo de 20% para a menor concentração de corante estudada (0,2%), sem considerar o efeito do agente retardante, e em torno de 9%, quando é considerado o efeito do retardante, para essa concentração.

O sistema experimental escolhido apresenta o inconveniente de ser fortemente dependente dos produtos auxiliares, como por exemplo o agente retardante, sendo estes efeitos não contemplados pelo modelo desenvolvido, explicando-se deste modo os maiores desvios obtidos nas concentrações menores de corante, onde a concentração dos mesmos é maior. A simulação numérica nas diversas concentrações de corante estudadas, nas mesmas condições experimentais, e levando-se em consideração o efeito do retardante, a partir de um mecanismo de adsorção proposto, permite obter uma diminuição dos desvios de 5% a 12%.

É conveniente salientar que na consideração do agente retardante, com base no mecanismo proposto, foi suposto que a reação entre corante, fibra e retardante está regida por uma cinética de primeira ordem, onde a constante de equilíbrio vai depender da concentração do retardante. Este mecanismo cinético necessita ser precisamente estabelecido por estudos futuros.

O segundo caso estudado é o tingimento de fios de poliéster com o corante disperso C.I Disperse Blue 79.1. Os erros encontrados na simulação desse problema não atingiram a 12% comparativamente aos resultados experimentais apresentados por Cunningham (1995).

A influência da velocidade do banho de tingimento através da bobina, no processo de transferência de massa, foi avaliada, estabelecendo-se que a transferência de massa do corante do banho de tingimento para a bobina de fios é favorecida pelo aumento da vazão de recirculação do banho. Este comportamento é observado para os dois problemas estudados.

Analisando-se a influência da densidade do empacotamento, pode-se notar que a transferência de massa é maior à medida que a porosidade da fase sólida, na escala

intermediária (ε_σ), é diminuída, sendo que para menores valores dessa variável obtém-se um maior fluxo mássico de corante do banho de tingimento para a bobina de fios.

No modelo desenvolvido neste trabalho utilizando-se o Método da Média no Volume são identificadas três escalas: microescala, escala intermediária e macroescala, obtendo-se um modelo de uma única equação que é válido quando o princípio de equilíbrio mássico local é satisfeito. Esse modelo apresenta uma grande vantagem com relação às formulações clássicas apresentadas na literatura, pois leva em consideração na equação obtida para a macroescala os parâmetros da microescala relevantes do sistema, assim como os principais parâmetros da escala intermediária que afetam a transferência de massa do processo de tingimento de fios em bobinas, permitindo-se, dessa forma, a determinação da concentração de corante dentro da bobina de fios e fora desta, por meio de um balanço de massa.

Como sugestões para trabalhos futuros recomenda-se: testar o modelo de duas equações que possibilita o conhecimento dos perfis de concentração de corante na direção radial, nas fases líquida e sólida dentro da bobina; a resolução do problema de fechamento na microescala e na escala intermediária obtendo-se o valor das variáveis de fechamento, e a partir dessas, a predição do tensor difusividade efetiva na microescala ($\mathbf{D}_{eff}|_{\gamma\kappa}$), o tensor difusividade efetiva na escala intermediária ($\mathcal{D}_{eff}|_{\beta\sigma}$), e o tensor dispersão hidrodinâmica (\mathbf{D}); o desenvolvimento de modelos utilizando a metodologia deste trabalho, para outras classes de corantes e substratos têxteis.

Os fabricantes e fornecedores de corantes e produtos auxiliares têxteis geralmente não divulgam as fórmulas estruturais, propriedades físicas e químicas características dos seus produtos, sendo este um dos obstáculos na caracterização e desenvolvimento dos mecanismos que fazem parte de uma dada reação. Recomenda-se para outros estudos futuros a caracterização e pesquisa das estruturas dos compostos auxiliares envolvidos no processo, permitindo-se desta forma o desenvolvimento de outros mecanismos cinéticos que expliquem o processo de adsorção do corante na fibra têxtil, na presença de compostos auxiliares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBORNOZ, C.D., Critérios de Selección de Colorantes Reactivos en Tintura a la Continua, Colombia Textil, v.8, n.83, p.24-26, 1986.
- ARAÚJO, M., e MELO E CASTRO, E.M., Manual de Engenharia Têxtil, Editora Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, v.II, p.697-702, 1984.
- BAE, S. -H., MOTOMURA, H., e MORITA, Z., Diffusion/Adsorption Behaviour of Reactive Dyes in Cellulose, Dyes and Pigments, v.34, n.4, p.321-340, 1997.
- BIRD, C.L., e BOSTON, W.S., The Theory of Coloration of Textiles, Editora The Dyers Company Publications Trust, England, 1975.
- BÖHRINGER, A., What's New in Yarn Dyeing Especially in The Automation Sector?, International Textile Bulletin: Dyeing/Printing/Finishing, v.43, n.3, p.7-28, 1997.
- BOTERO, L.B., A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente, XIV Congresso da FLAQT – Caracas, p.13-34, 1997.
- CARBONELL, J., HASLER, R., WALLISER, R., e KNOBEL, W., Mathematisch erfaßte Zusammenhänge zwischen Färbekinetik und Flottendurchsatz und deren Einfluß auf die Homogenität der Farbstoffverteilung auf der Faser, Melliand Textilberichte, n.1, p.68-77, 1973.
- CEGARRA, J., PUENTE, P., e VALLDEPERAS, J., The Dyeing of Textile Materials, Editora G. B. Paravia & C, Torino, Itália, 1992.
- CUNNINGHAM, A., Coloración Controlada en la Tintura del Poliéster y Sus Mezclas con Celulosa, Colombia Textil, n.119, p.47-61, 1995.
- ERHARDT, T., BLÜMCKE, A., BÜRGER, W., MÄRKLIN, M., e QUINZLER, G., Curso Técnico Têxtil. Física e Química Aplicada – Fibras Têxteis – Tecnologia. Primeira Parte: Fundamentos de Física e Química, 1ª ed, E.P.U – Editora Pedagógica e Universitária Ltda, São Paulo, Brasil, 1973a.

- ERHARDT, T., BLÜMCKE, A., BÜRGER, W., MÄRKLIN, M., e QUINZLER, G., Curso Técnico Têxtil. Física e Química Aplicada – Fibras Têxteis – Tecnologia. Segunda Parte: Fibras vegetais, polímeros naturais, fibras animais, 1ª ed, E.P.U – Editora Pedagógica e Universitária Ltda e EDUSP – Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1973b.
- ERHARDT, T., BLÜMCKE, A., BÜRGER, W., MÄRKLIN, M., e QUINZLER, G., Curso Técnico Têxtil. Física e Química Aplicada – Fibras Têxteis – Tecnologia. Terceira Parte: Fibras Químicas Sintéticas, Fibras Inorgânicas, Matérias Fibrosas Recuperadas, 1ª ed, E.P.U – Editora Pedagógica e Universitária Ltda e EDUSP – Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1973c.
- ESIT., Química de Colorantes – Instituto Politécnico Nacional – Escuela Superior de Ingeniería Textil, México, D.F., 1988.
- ETTERS, J.N., Linear Exhaustion Versus Migration: Which Is The Better Road To Rome?, J.S.D.C., v.112, p.75-80, 1996.
- FRETLAND, W.D., Controlling Fiber and Flow in Yarn Dyeing, American Dyestuff Reporter, v.86, n.9, p.42 – 46, 1997.
- FULMER, T.D., Fibras Acrílicas: Principal Usuario de los Colorantes Catiónicos, Textiles Panamericanos, v.54, n.3, p.150-155, 1994
- GIRALDO, R., El Colorante Sulfuroso, Colombia Textil, v.4, n.53, p.4-8, 1979.
- HOWES, F.A., e WHITAKER, S., The spatial averaging theorem revisited, Chem. Engng Sci., v.40, p.1387-1392, 1985.
- HYDE, R.F., THOMPSON, G. e STANLEY, K.A., Commercial and Environmental Challenges in Continuous Dyeing With Fiber Reactive Dyes, Textile Chemist and Colorist, v.28, n.8, p.76-79, 1996.
- KNAEBEL, K.S., For your next separation consider adsorption, Chemical Engineering, v.102, n.11, p.92-102, 1995.
- LALLAM, A., MICHALOWSKA, J., SCHACHER, L., e VIALIER, P., Diffusion and Adsorption of Dye by Polyester Microfibres, J.S.D.C., v.113, p.107-110, 1997.
- LEADBETTER, P.W., e LEAVER A.T., Recent Advances In Disperse Dye Development, American Dyestuff Reporter, v.79, n.9, p.58-64, 1990.

- MAILLO, J., PUENTE, P., e CORREAS, A., Dyeing Behaviour and Fine Structure Differences in Acrylic Fibres Relaxed Under Different Conditions, J.S.D.C., v.114, p.135-138, 1998.
- MALISKA, C.R., Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional, LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A., Rio de Janeiro, Brasil, 1995.
- PERETTI, A., Aplicación de los Colorantes al Azufre, Colombia Textil, v.4, n.53, p.16-40, 1979.
- PERKINS, W.S., Los Principios Básicos del Teñido Textil, Textiles Panamericanos, v.55, n.4, p.190-193, 1995.
- PERKINS, W.S., Principios Básicos para el Teñido del Nylon en la Actualidad, Textiles Panamericanos, v.56, n.6, p.84-87, 1996a.
- PERKINS, W.S., Principios Básicos para el Teñido del Poliéster en la Actualidad, Textiles Panamericanos, v.56, n.6, p.90-92, 1996b.
- PERKINS, W.S., Buscando la Reutilización de los Baños Colorantes Reactivos, Textiles Panamericanos, v.57, n.2, p.86-87, 1997a.
- PERKINS, W.S., Principios Básicos para el Teñido del Acrílico en la Actualidad, Textiles Panamericanos, v.57, n.2, p.82-85, 1997b.
- POLMAN, J.K., e BRECKENRIDGE, R., Biomass Mediated Binding and Recovery of Textile Dyes from Waste Effluents, Textile Chemist and Colorist, v.28, n.4, p.31-35, 1996.
- PORTER, J.J., e ZHUANG, S., Microfiltration of Anionic Dyes Using Titanium Dioxide Membranes on Porous Ceramic and Stainless Steel Tubes, Textile Chemist and Colorist, v.29, n.4, p.29-36, 1997.
- QUINTARD, M., e WHITAKER, S., One and two-equation models for transient diffusion processes in two-phase systems, Advances in Heat Transfer, v. 23, New York: Academic, p.369-465, 1993 a.
- QUINTARD, M., e WHITAKER, S., Transport in ordered and disordered porous media: Volume averaged equations, closure problems, and comparison with experiment, Chem. Engng. Sci., v. 48, p.2537-2564, 1993b.
- QUINTARD, M., e WHITAKER, S., Transport in ordered and disordered porous media I: The cellular average and use of weighting functions, Transport in Porous Media, v. 14, p.163-177, 1994a.

- QUINTARD, M., e WHITAKER, S., Transport in ordered and disordered porous media II: generalized volume averaging, Transport in Porous Media, v.14, p.179-206, 1994b.
- QUINTARD, M., e WHITAKER, S., Transport in ordered and disordered porous media III: Clouse and comparison between theory and experiment, Transport in Porous Media, v.15, p.31-49, 1994c.
- QUINTARD, M., e WHITAKER, S., Transport in ordered and disordered porous media IV: Computer generated porous media, Transport in Porous Media, v.15, p.51-70, 1994d.
- QUINTARD, M., e WHITAKER, S., Transport in ordered and disordered porous media V: Geometrical results for Two-dimensional systems, Transport in Porous Media, v.15, p.183-196, 1994e.
- RAITHBY, G.D., Predictions of Dispersion by Surface Discharge, Basin Investigation and Modelling Section, Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, Canada, 1976.
- REVELLO, J.H.P., e ULSON DE SOUZA, A.A., Transferência de Massa no Processo Têxtil de Tingimento de Fio em Bobinas utilizando-se Múltiplas Escalas, III Encontro Brasileiro sobre Adsorção – (III EBA), Recife (PE) – Brasil, Julho de 2000, (aprovado para publicação).
- REVELLO, J. H. P., GUELLI U. SOUZA, S. M. A., e ULSON DE SOUZA, A. A., Modelagem e Simulação do Processo de Tingimento de Fios em Bobinas, XXII CILAMCE – 22. Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering, Campinas – SP, Novembro de 2001 (aceito para publicação).
- ROBLEDO, J.C., Principios de la Tintura a la Continua II, Colombia Textil, v.32, n.117, p.37-42, 1995.
- TELEGIN, F., Convective Mass Transfer in Liquid Treatment Processes, J.S.D.C., v.114, p.49-55, 1998.
- TROTMAN, E.R., Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres, 6^a ed, Editora Charles Griffin & Company Limited, England, 1984.

- ULSON DE SOUZA, S. M. A. G., Um esquema Numérico Utilizando Variáveis Colocalizadas com Função de Interpolação Completa para a Solução de Problemas de Escoamento de Fluidos, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1992.
- ULSON DE SOUZA, A.A., e WHITAKER, S., Modelling of the Textile Dyeing Process Utilizing the Method of Volume Averaging, Relatório do Pós-Doutorado CAPES, University of California at Davis, USA, 1997.
- WHITAKER, S., A simple geometrical derivation of the spatial averaging theorem, Chem. Engr.Ed., v.19, p.18-21, 50-52, 1985.
- WHITAKER, S., e WOOD, B.D., Diffusion and Reaction in Biofilms, Chemical Engineering Science, v.53, n.3, p. 397-425, 1997.
- WHITAKER, S., Theory and Applications of Transport in Porous Media – The Method of Volume Averaging, Editora Kluwer Academic Publishers, London, 1999.
- YANG, Y., e MATTISON, V.L., The Effect of Package Density Profile on Levelness of Package Dyed Yarn, Textile Chemist and Colorist, v.29, n.8, p.77-81, 1997.
- YOSHIDA, H., AKIHIDE, O., e KATAOKA, T., Adsorption of Acid Dye on Cross-Linked Chitosan Fibers: Equilibria, Chemical Engineering Science, v.48, n.12, p.2267-2272, 1993.
- ZARZYCKIE, R., e CHACUK, A., Absorption, Fundamentals and Applications, Editorial B.P.C.C. Wheatons Ltd, Great Britain, 1993.