

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

Natan Padoin

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA TRANSFERÊNCIA DE
CALOR E MASSA EM SISTEMA BIFÁSICO
MULTICOMPONENTE: UMA ABORDAGEM BASEADA
NAS EQUAÇÕES DE MAXWELL-STEFAN**

Florianópolis

2013

Natan Padoin

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA TRANSFERÊNCIA DE
CALOR E MASSA EM SISTEMA BIFÁSICO
MULTICOMPONENTE: UMA ABORDAGEM BASEADA
NAS EQUAÇÕES DE MAXWELL-STEFAN**

Dissertação submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia
Química para a obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Química.
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cíntia Soa-
res
Coorientadora: Dr.^a Karolline Rope-
lato

Florianópolis

2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Padoin, Natan

Simulação Numérica da Transferência de Calor e Massa em Sistema Bifásico Multicomponente: Uma Abordagem Baseada nas Equações de Maxwell-Stefan / Natan Padoin ; orientadora, Cíntia Soares ; co-orientadora, Karolline Ropelato. - Florianópolis, SC, 2013.
149 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Escoamento bifásico. 3. Transferência de Massa. 4. Transferência de Calor. 5. Mistura binária e multicomponente. I. Soares, Cíntia. II. Ropelato, Karolline. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Natan Padoin

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA TRANSFERÊNCIA DE
CALOR E MASSA EM SISTEMA BIFÁSICO
MULTICOMPONENTE: UMA ABORDAGEM BASEADA
NAS EQUAÇÕES DE MAXWELL-STEFAN**

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 19 de agosto de 2013.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do PosENQ

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Orientadora

Dr.^a Karolline Ropelato
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Kupka da Silva

Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo

Prof. Dr. Emílio Ernesto Paladino

Prof. Dr. João Borges Laurindo

Este trabalho é dedicado a todos que acreditam em seus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus queridos pais, José Carlos Padoin e Lorena Cesca Padoin, e minha amada avó, Iolanda Lúcia Padoin, pelo apoio incondicional e pelos preciosos ensinamentos que me guiaram até aqui.

À minha orientadora e mestre, Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares, pela amizade, pelos preciosos ensinamentos (os quais guardarei para sempre e procurarei disseminar), pela confiança depositada e por todo incentivo e apoio demonstrados ao longo do tempo.

À minha coorientadora, Dr.^a Karolline Ropelato, pelos ensinamentos, pela confiança depositada e pelo incentivo.

Aos companheiros Adrieli Teresinha Odorcik Dal'Toé, André Kunitz, Juliana Pavei Pizzolo e Priscilla Corrêa Bisognin, pela amizade e incentivo.

Aos membros da banca avaliadora, pela gentileza de avaliar este trabalho.

À empresa ESSS (Engineering Simulation and Scientific Software), na pessoa do Dr. Leonardo Paes Rangel, pela oportunidade de desenvolver este trabalho colaborativo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo aprendizado e pela oportunidade.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

*Não tenha medo de renunciar ao bom
para perseguir o grandioso.*

John D. Rockefeller

RESUMO

Esta dissertação de mestrado originou-se da necessidade de avaliação de estratégias numéricas que permitam uma adequada predição *in silico* dos fenômenos de transferência de calor e massa em sistemas multicomponentes e multifásicos. Em particular, o foco do trabalho consistiu na implementação de modelos robustos em ferramenta de CFD. Para tanto, as equações de Maxwell-Stefan em conjunto com a lei de Fick generalizada foram codificadas na linguagem de programação C e o código gerado foi dinamicamente acoplado ao código comercial ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]), versão 14.0. Determinou-se, então, a composição e a temperatura de equilíbrio em um sistema vapor-líquido, sendo cada fase composta por uma mistura de quatro hidrocarbonetos puros (metano, n-pentano, n-hexano e n-octano). Levou-se em consideração todas as características inerentes a misturas multicomponentes (a exemplo da correção para altas taxas e da contribuição de todos os gradientes de composição para a taxa de transferência da espécie i), o que introduz uma complexidade considerável ao sistema quando comparada à solução de escoamentos envolvendo misturas binárias. Os resultados obtidos nos estudos com a ferramenta de CFD foram verificados com predições obtidas do simulador de processos comercial em estado estacionário denominado PRO/II[®], versão 8.2. Um estudo preliminar com a mistura binária água/ar foi conduzido com o objetivo de validar os resultados obtidos com o código CFD por meio de comparação direta com dados fornecidos pela carta psicrométrica padrão.

Palavras-chave: Fluidodinâmica computacional. Modelo de dois fluidos. Escoamento multifásico. Transferência de massa multicomponente. Equações de Maxwell-Stefan. Transferência de calor.

ABSTRACT

This dissertation was originated from the need of the evaluation of numerical strategies that may allow an adequate prediction in silico of heat and mass transfer phenomena in multicomponent and multiphase systems. In particular, the aim of the work has been to implement robust models in a CFD tool. Therefore, the Maxwell-Stefan's equations in conjunction with the generalized Fick's law have been codified in the C programming language and the code generated has been dynamically coupled to the commercial code ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]), version 14.0. It has been determined, then, the equilibrium composition and temperature in a vapor-liquid system, in which each phase has been composed by a mixture of four pure hydrocarbons (methane, n-pentane, n-hexane and octane). All the inherent characteristics of multicomponent mixtures (e.g., the high flux correction and the contribution of all composition gradients to the transport rate of species i) have been taken into account, which introduces considerable complexity to the system when compared to the solution of flow involving binary mixtures. The results obtained in the studies conducted with the CFD code have been verified with predictions obtained from the steady state process simulator named PRO/II[®], version 8.2. A preliminary study with the binary mixture water/air has been carried out with the aim to validate the results obtained with the CFD code by means of direct comparison with data provided by standard psychrometric chart.

Keywords: Computational fluid dynamics. Eulerian two-fluid model. Multiphase flow. Multicomponent mass transfer. Maxwell-Stefan's equations. Heat transfer

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Esquema genérico de um sistema composto por duas fases, p e q , e uma interface I , com vetor unitário normal apontando da fase p para a fase q	43
Figura 3.2 Comparação entre os perfis de difusão em função do gradiente de composição para uma espécie arbitrária, $i=1$, em (a) um sistema binário e em (b) um sistema multicomponente.	55
Figura 3.3 Valores do parâmetro a presente na expressão da matriz de correção para altas taxas linearizada em torno da origem, tanto para o modelo do filme quanto para a teoria da penetração, em função do valor característico da matriz de fatores de transferência de massa linearizada, $\sigma(\bar{\Psi})$	66
Figura 4.1 Representação esquemática de um volume de controle elementar.	84
Figura 4.2 Representação esquemática da hierarquia de domínios e regiões durante a construção de UDFs em sistemas multifásicos. . .	87
Figura 5.1 Representação esquemática (a) do domínio computacional e (b, c) das malhas numéricas utilizadas.	90
Figura 5.2 Fluxo de informação durante a solução iterativa das equações de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies químicas no <i>software</i> ANSYS [®] CFD (FLUENT [®]). O esquema indica o acoplamento entre a rotina implementada na linguagem de programação C (UDF) e o solver do código de CFD.	92
Figura 6.1 Carta psicrométrica do ar. Em destaque os pontos utilizados como referência para a validação dos resultados obtidos no estudo numérico da mistura binária água/ar.	102
Figura 6.2 Esquema das condições de alimentação e valores de equilíbrio alcançados nas simulações com a mistura binária água-ar.	103
Figura 6.3 Perfil de composição de água na fase vapor em função da extensão do domínio 04	104
Figura 6.4 Perfis de temperatura das fases líquida e vapor em função da extensão do domínio.	105
Figura 6.5 Composições das quatro espécies químicas na corrente de alimentação da fase líquida e valores de equilíbrio obtidos nas simulações conduzidas nos <i>softwares</i> PRO/II [®] e ANSYS [®] CFD (FLUENT [®]).	110

Figura 6.6 Composições das quatro espécies químicas na corrente de alimentação da fase vapor e valores de equilíbrio obtidos nas simulações conduzidas nos <i>softwares</i> PRO/II [®] e ANSYS [®] CFD (FLUENT [®]).	111
Figura 6.7 Perfis de composição das quatro espécies químicas na fase vapor.	111
Figura 6.8 Perfis de composição das quatro espécies químicas na fase líquida.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Correlação entre as variáveis genéricas da equação geral de conservação e as quantidades de interesse prático.	45
Tabela 3.2 Modelos para a estimação de interações multicomponentes na relação de Vignes generalizada (LIU; VLUGT; BARDOW, 2011). 68	
Tabela 3.3 Parâmetros das Equações (3.100) e (3.101), definidos por Aalto et al. (1996).	76
Tabela 5.1 Condições especificadas na condição de contorno de entrada para a simulação numérica de transferência de calor e massa em uma mistura binária composta por ar e água.	93
Tabela 5.2 Critérios de convergência adotados no estudo preliminar, com mistura binária.	94
Tabela 5.3 Resumo das condições operacionais adotadas no estudo numérico da mistura binária ar-água.	95
Tabela 5.4 Condições operacionais designadas na condição de contorno de entrada nos dois estudos de caso com mistura binária de hidrocarbonetos.	95
Tabela 5.5 Resumo das condições operacionais adotadas no estudo numérico da mistura binária de hidrocarbonetos.	96
Tabela 5.6 Resultados de vazão mássica ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) obtidos na simulação de <i>flash</i> adiabático conduzidas no PRO/II [®]	97
Tabela 5.7 Composição e temperatura das fases líquida e vapor na condição de contorno de entrada do domínio computacional.	98
Tabela 5.8 Critérios de convergência (resíduos absolutos) adotados no estudo com mistura multicomponente.	99
Tabela 5.9 Resumo das condições operacionais adotadas no estudo numérico com a mistura multicomponente.	99
Tabela 6.1 Resumo das condições operacionais adotadas no estudo numérico da mistura binária ar-água.	101
Tabela 6.2 Comparação entre os valores de equilíbrio de temperatura e composição preditos para o sistema binário líquido-vapor e o dado de referência, coletado de carta psicrométrica padrão, para diferentes modelos termodinâmicos de equilíbrio e discretizações do domínio.	103
Tabela 6.3 Resumo das condições operacionais adotadas no estudo numérico da mistura binária de hidrocarbonetos.	106

Tabela 6.4 Resultados de composição e temperatura de equilíbrio obtidos para a mistura binária composta por metano e n-pentano no caso 1.	106
Tabela 6.5 Comparação entre os resultados obtidos no caso 1 e as previsões numéricas geradas pelo código desenvolvido por Ropelato et al. (2010).	107
Tabela 6.6 Resultados de composição e temperatura de equilíbrio obtidos para a mistura binária composta por metano e n-pentano no caso 2.	108
Tabela 6.7 Comparação entre os resultados obtidos no caso 2 e as previsões numéricas geradas pelo código desenvolvido por Ropelato et al. (2010).	108
Tabela 6.8 Resumo das condições operacionais adotadas no estudo numérico com a mistura multicomponente.	109
Tabela 6.9 Resultados de temperatura de equilíbrio obtidos nos <i>softwares</i> ANSYS [®] CFD (FLUENT [®]) e PRO/II [®] para as diferentes hipóteses referentes à transferência de massa multicomponente e ao modelo termodinâmico de equilíbrio na interface.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DNS	Direct Numerical Simulation	33
CFD	Computational Fluid Dynamics	33
VOF	Volume of Fluid.....	34
NBP	Normal Boiling Point	35
MVF	Método dos Volumes Finitos	83
UDF	User defined function	85

LISTA DE SÍMBOLOS

n	Contador genérico	40
p, q	Índices de fases genéricas	43
I	Interface entre as fases	43
t	Tempo	44
ρ	Massa específica	44
\vec{v}	Vetor velocidade	44
Φ	Termo difusivo	44
ζ	Termo fonte	44
ξ	Vetor normal à interface I	44
\vec{u}	Vetor velocidade da interface I	44
Y_i	Fração mássica da espécie química i	44
P	Pressão	44
T	Domínio do tempo	45
\vec{x}	Coordenada espacial	45
V	Domínio do volume	45
R	Domínio das realizações	45
N	Amostra	45
$E(N)$	Espaço amostral	45
X_k	Função indicadora de fase	46
N_f	Número de fases	46
α_k	Fração volumétrica	46
$\vec{\eta}$	Incremento espacial	46
ϕ	Variável genérica	47
Γ_k	Transferência de massa interfacial	47
\vec{M}	Transferência de quantidade de movimento interfacial	48
\mathbb{I}	Tensor unitário	48
\mathbb{T}	Tensor tensão	48
P	Pressão	48
K_{pq}	Transferência de quantidade de movimento interfacial	50
α_q	Fração volumétrica da fase q	50
α_p	Fração volumétrica da fase p	50
τ_{part}	Tempo de relaxação das partículas	50

ρ_p	Massa específica da fase p	51
d_p	Diâmetro da fase p	51
μ_q	Viscosidade da fase q	51
$f_{arrasto}$	Atrito entre as fases	51
C_D	Coefficiente de atrito	51
Re	Número adimensional de Reynolds	51
ρ_v	Massa específica da fase vapor	52
\vec{v}_v	Velocidade da fase vapor	52
$\dot{m}_{l \rightarrow v}$	Termo fonte para evaporação	52
$\dot{m}_{v \rightarrow l}$	Termo fonte para condensação	52
$coef$	Coefficiente ajustável do modelo de evaporação-condensação	52
α_l	Fração volumétrica da fase líquida	52
ρ_l	Massa específica da fase líquida	52
T_l	Temperatura da fase líquida	52
T_v	Temperatura da fase vapor	52
T_{sat}	Temperatura de saturação	52
Q_{pq}	Termo fonte para transferência de calor	53
h	Coefficiente convectivo de transferência de calor	53
C_p	Capacidade calorífica	53
k_∞	Condutividade térmica da fase contínua	53
\vec{j}_i	Fluxo difusivo da espécie i , em base mássica	54
\vec{J}_i	Fluxo difusivo da espécie i , em base molar	54
D	Coefficiente de difusão	54
c	Concentração molar	54
n_i	Fluxo mássico total da espécie i	54
d	Força motriz	56
[B]	Matriz B , presente nas equações de Maxwell-Stefan	56
\mathcal{D}_{ij}	Coefficiente de difusão binário de Maxwell-Stefan	56
R	Constante universal dos gases	56
T	Temperatura	56
μ_i	Potencial químico da espécie i	56
Γ_{ij}	Matriz de fatores termodinâmicos	57
δ_{ij}	Delta de Kronecker	57
γ_i	Coefficiente de atividade da espécie i	57

φ_i	Coefficiente de fugacidade da espécie i	57
$[B^{uo}]$	Matriz para conversão do coeficiente de difusão.....	59
$[B^{ou}]$	Matriz para conversão do coeficiente de difusão.....	59
k_m	Coefficiente de transferência de massa.....	60
$k_{m,b}$	Coefficiente de transferência de massa relativo ao seio da fase	60
$k_{m,I}$	Coefficiente de transferência de massa relativo à interface...	60
$N_{i,b}$	Fluxo molar total da espécie i no seio da fase.....	60
$N_{i,I}$	Fluxo molar total da espécie i na interface.....	60
N_t	Fluxo molar total.....	60
$x_{i,b}$	Fração molar da espécie i no seio da fase.....	60
$x_{i,I}$	Fração molar da espécie i na interface.....	60
ℓ	Comprimento característico da fase dispersa.....	60
k_m^0	Coefficiente de transferência de massa em base mássica.....	60
Sh	Número adimensional de Sherwood.....	61
Sc	Número adimensional de Schmidt.....	61
b,c,d,z	Parâmetros empíricos.....	61
[A],[B]	Matrizes genéricas.....	62
r,s	Números reais genéricos.....	62
$[k_m^\bullet]$	Matriz de coeficientes de transferência de massa corrigidos para altas taxas.....	62
$[\Xi]$	Matriz de fatores de correção para altas taxas.....	62
$[\Psi]$	Matriz de fatores de transferência de massa.....	63
[I]	Matriz identidade.....	63
\mathcal{D}_{ij}	Coefficiente de difusão binário de Maxwell-Stefan.....	63
$[\bar{\Psi}]$	Matriz de fatores de transferência de massa linearizada.....	65
a	Parâmetro escalar.....	65
$[\bar{k}_m]$	Matriz de coeficientes de transferência de massa médios.....	65
(D_{ij}^∞)	Coefficiente de difusão binário de Maxwell-Stefan sob diluição infinita.....	67
μ	Viscosidade.....	68
μ^0	Viscosidade a baixas pressões (diluição).....	68
T_r	Temperatura reduzida.....	68
P_r	Pressão reduzida.....	68
ω	Fator acêntrico.....	68
D^0	Coefficiente de difusão em concentrações finitas.....	69

v_i	Volume molar da espécie química i	69
M_i	Massa molecular da espécie química i	69
T_c	Temperatura crítica	70
P_c	Pressão crítica	70
f	Fugacidade	71
μ_i^0	Potencial químico de referência da espécie i	71
f_i	Fugacidade da espécie química i	71
f_i^0	Fugacidade de referência da espécie química i	71
K_i	Constante de equilíbrio termodinâmico na interface	72
φ_i^{vap}	Coefficiente de fugacidade da espécie i na fase vapor	72
f_i^{vap}	Fugacidade da espécie i na fase vapor	72
f_i^{liq}	Fugacidade da espécie i na fase líquida	72
γ_i^{liq}	Coefficiente de atividade da espécie i na fase líquida	72
$f_i^{0,liq}$	Fugacidade de referência da espécie i na fase líquida	72
P_i^{sat}	Pressão de saturação da espécies química i	72
φ_i^{sat}	Coefficiente de fugacidade de saturação da espécie química i	72
T_b	Temperatura de ebulição	74
δ_i	Parâmetro de solubilidade	75
v_c	Volume molar crítico	75
ΔH_{vap}	Calor latente de vaporização	75
H^0	Entalpia de referência	75
v_s	Volume molar de saturação	75
Z_c	Fator de compressibilidade crítico	76
Z	Fator de compressibilidade	78

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS	30
1.1.1 Objetivo geral	30
1.1.2 Objetivos específicos	30
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	39
3.1 SISTEMAS MULTIFÁSICOS	39
3.2 MODELAGEM DE ESCOAMENTOS MULTIFÁSICOS ...	41
3.2.1 Modelo de dois fluidos	43
3.3 TRANSFERÊNCIA DE MASSA MULTICOMPONENTE ..	53
3.3.1 Equações de Maxwell-Stefan	54
3.3.2 Transferência de massa interfacial	59
3.3.3 Estimação dos coeficientes de difusão de Maxwell- Stefan	67
3.4 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	70
3.4.1 Condições necessárias para o equilíbrio de fases ...	70
3.4.2 Equilíbrio líquido-vapor - ELV	72
3.4.2.1 Cálculo da pressão de saturação	73
3.4.2.2 Cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida.....	74
3.4.2.3 Cálculo do coeficiente de fugacidade na fase vapor	76
3.5 CONSIDERAÇÕES ACERCA DA TURBULÊNCIA	79
4 MÉTODO NUMÉRICO	83
4.1 MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS	83
4.1.1 Considerações acerca da solução numérica por meio do método dos volumes finitos	83
4.2 <i>USER DEFINED FUNCTION (UDF)</i>	85
4.2.1 Terminologia adotada em UDFs	86
5 METODOLOGIA EMPREGADA	89
5.1 GEOMETRIA E MALHA NUMÉRICA	89
5.2 <i>SETUP</i> DO PROBLEMA NO CÓDIGO DE CFD	89
5.3 MODELAGEM DA TRANSFERÊNCIA INTERFACIAL ...	91
5.4 ESTUDO PRELIMINAR - TRANSFERÊNCIA DE CA- LOR E MASSA EM UMA MISTURA BINÁRIA	93
5.4.1 Avaliação de mistura binária de hidrocarbonetos ...	95
5.5 TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM UMA MIS- TURA MULTICOMPONENTE	96
5.5.1 Cálculo das propriedades físicas	99

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
6.1 ESTUDO PRELIMINAR - TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM MISTURA BINÁRIA	101
6.1.1 Avaliação de mistura binária de hidrocarbonetos ...	106
6.2 TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM MISTURA MULTICOMPONENTE	109
7 CONCLUSÃO	115
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
REFERÊNCIAS	119
APÊNDICE A – Rotina computacional	131
APÊNDICE B – Resumo dos cálculos	147

1 INTRODUÇÃO

Escoamentos multifásicos são amplamente encontrados nas diversas atividades humanas. Além disso, frequentemente uma ou mais fases que constituem o sistema são formadas por misturas de diversas espécies químicas. No contexto da Engenharia Química, esse cenário é um lugar-comum na concepção, projeto e análise dos equipamentos utilizados para a condução de reações e nas operações unitárias para separação e purificação das correntes envolvidas nos processos.

Além disso, uma outra característica desses sistemas, talvez a mais marcante, é a troca entre as fases. Matéria, energia e quantidade de movimento são intercambiados até que o equilíbrio se estabeleça. Aliás, essa é, talvez, a maior restrição da natureza, simples e fatal: não importa o nível de intervenção, os gradientes sempre tenderão a se equilibrar. E é justamente esse intercâmbio entre as distintas fases que atrai os engenheiros químicos. Na operação de destilação, por exemplo, calor e massa são transferidos entre as fases e a consequência é a passagem de substâncias voláteis da fase líquida para a fase vapor, enquanto que o oposto também ocorre, promovendo a condensação de espécies que passam da fase vapor para a fase líquida. Uma situação semelhante ocorre nos equipamentos destinados às operações de absorção, extração, secagem, etc. Visto que tais fenômenos são tão recorrentes nas atividades da Engenharia Química, é natural que se desprenda esforço no sentido de entender em profundidade suas bases físicas de modo que se tenha uma representação matemática adequada, capaz de permitir a predição do comportamento do sistema em diferentes cenários.

Tal tarefa é, sem dúvida, complexa, especialmente no que se refere ao fenômeno de transferência de massa. De fato, misturas binárias foram elegantemente modeladas por Fick (TYRRELL, 1964). A simplicidade da teoria, doravante elevada ao *status* de lei, desenvolvida por tal cientista, é fantástica. E não poderia ser diferente. Misturas binárias são realmente simples. Não há motivo para a formulação de equações extensas, que ocupem diversas linhas (ou demasiado espaço na memória do pesquisador). Porém, como foi dito, nosso interesse é representar o mundo real. E no mundo real são as misturas multicomponentes que predominam. Neste ponto, a lei de Fick, na maneira como foi formulada, já não atende às expectativas.

Em suma, enquanto misturas binárias limitam-se a uma única possibilidade de interação, *A* com *B*, na mistura multicomponente mais simples, composta por três espécies químicas, o número de interações

possíveis triplica: A pode interagir com B e com C , além da interação entre B e C . Portanto, um modelo mais robusto que a lei de Fick, derivada para misturas binárias, é necessário para que a realidade possa ser adequadamente representada e, conseqüentemente, predita.

Neste contexto, surgem as equações de Maxwell-Stefan. Em linhas gerais, a grande vantagem desta abordagem é o fato de permitir o cálculo da influência de todas as espécies presentes no sistema sobre a taxa de transferência interfacial de cada espécie isoladamente. A rigor, tais equações conduzem a uma forma diferente de calcular os coeficientes de difusão, na qual as espécies estão fortemente acopladas. A forma da lei de Fick, conforme foi formulada, é, então, tomada emprestada para a construção de uma nova teoria. O modelo de Fick é generalizado e adota um formato matricial, capaz de representar todas as interações possíveis em sistemas multicomponentes. Além disso, o formato de tal modelo permite que o mesmo represente efeitos típicos de sistemas multicomponentes, que não podem ser descritos por meio da simples lei de Fick derivada para misturas binárias. O modelo obtido não é, de todo, perfeito (aliás, como tudo na ciência), mas, sem dúvida, representa um grande avanço em relação à lei de Fick “original” para a representação das misturas, tão comuns no mundo real.

Surge, então, um desafio. Como resolver o complexo conjunto de equações, fortemente não-lineares, de modo que se tenha, de fato, uma ferramenta em mãos capaz de prever o comportamento de um sistema? Um modelo matemático robusto, uma vez resolvido, poderá, finalmente, responder aos questionamentos do profissional diante de um novo processo ou mesmo diante daquilo que já existe. A compreensão dos efeitos de uma determinada variável sobre o comportamento global do processo, a identificação de “gargalos”, etc., permitem a avaliação das condições ótimas, que representarão redução de custo e tempo. Porém, dada a complexidade do modelo, sua solução não é trivial. Métodos numéricos são, então, necessários para a execução de tal tarefa. E, neste sentido, nada mais adequado do que lançar mão das, reconhecidamente eficientes, ferramentas da fluidodinâmica computacional, conhecidas pelo termo CFD (do termo, em inglês, *Computational Fluid Dynamics*).

O uso de códigos de CFD encontra-se amplamente disseminado, tanto na indústria quanto na academia. No entanto, assim como qualquer outro fruto da atividade humana, tais ferramentas não são completas. Em particular, tais códigos não dispõem, *a priori*, de rotinas capazes de reproduzir, *in silico*, o comportamento do mundo real no que se refere aos fenômenos de transferência de massa multicomponente.

Apenas modelos bastante simplificados encontram-se implementados no estado da arte e a tarefa de personalizar o código, de modo a incluir a modelagem adequada para o sistema de interesse, é deixada à cargo do usuário. Tal fato é compreensível, visto que o tratamento de cada problema exige diferentes níveis de complexidade de modo que, talvez, seria inalcançável uma implementação suficientemente generalista.

No estado da arte, poucos trabalhos têm explorado a simulação numérica, por meio de ferramentas de CFD, dos fenômenos de transferência de calor e massa em sistemas multicomponentes. Contudo, cabe salientar que a aplicação de tais ferramentas para a predição da dinâmica térmica e material em sistemas multifásicos não é recente. O fato é que grande parte desses trabalhos debruçaram-se em sistemas binários ou, então, sistemas multicomponentes nos quais a composição das fases¹ permite uma adequada representação por meio dos modelos simples que regem misturas binárias. Assim, nessas contribuições, a taxa de transferência de massa interfacial é frequentemente modelada por meio da lei de Fick em sua formulação original.

Esta dissertação de mestrado originou-se justamente da necessidade de implementação de modelos robustos em ferramentas de CFD, que permitam uma adequada predição da realidade *in silico*. Para tanto, as equações de Maxwell-Stefan em conjunto com a lei de Fick generalizada foram codificadas na linguagem de programação C e o código gerado foi dinamicamente acoplado ao código comercial ANSYS® CFD (FLUENT®), versão 14.0. A capacidade preditiva do modelo foi, então, avaliada por meio de verificação dos dados obtidos em simulações conduzidas com a ferramenta de CFD em relação a dados obtidos em carta psicrométrica padrão, em um estudo preliminar, considerando o escoamento líquido-vapor da mistura binária ar-água, e resultados obtidos em simulações conduzidas no simulador de processos denominado PRO/II® (PRO/II, 2005), versão 8.2, em um estudo referente ao escoamento líquido-vapor de mistura multicomponente composta por quatro hidrocarbonetos puros.

Desta forma, no capítulo 2 será apresentada uma visão geral acerca do estado da arte da simulação numérica, por meio de ferramentas de CFD, dos fenômenos de transferência de calor e massa em sistemas multifásicos. No capítulo 3, por sua vez, serão apresentados os fundamentos teóricos que embasaram todo o desenvolvimento deste trabalho. Serão abordadas as bases teóricas acerca de sistemas multifásicos e sua modelagem matemática (com ênfase nos modelos basea-

¹Espécies infinitamente diluídas.

dos na hipótese do contínuo interpenetrante²), a descrição do fenômeno de transferência de massa multicomponente (por meio das equações de Maxwell-Stefan e da lei de Fick generalizada), além da modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases. No capítulo 4 serão apresentados, em linhas gerais, os fundamentos do método dos volumes finitos (método numérico utilizado pelo código de CFD empregado neste trabalho). No capítulo 5 será apresentada a metodologia adotada neste estudo. O capítulo 6 apresentará os resultados obtidos, bem como uma discussão acerca dos mesmos. Finalmente, os capítulos 7 e 8 apresentam as conclusões deste estudo e sugestões para trabalhos futuros nesta temática, respectivamente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Implementação das equações de Maxwell-Stefan e da lei de Fick generalizada, bem como de correlações acessórias, na rotina computacional desenvolvida por Ropelato et al. (2010) para avaliação dos fenômenos de transferência de calor e massa em sistemas bifásicos (líquido-vapor) constituídos por misturas multicomponentes por meio do código comercial ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]).

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta dissertação consistem em:

- implementação das equações de Maxwell-Stefan, da lei de Fick generalizada e de correlações coadjuvantes no código desenvolvido por Ropelato et al. (2010).
- acoplamento dinâmico entre a rotina computacional desenvolvida e o código comercial ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) e condução de estudos de escoamento bifásico (líquido-vapor) de mistura binária (estudo preliminar), além da validação dos resultados com dados obtidos de carta psicrométrica padrão.

²Por meio desta abordagem, as propriedades de cada fase podem ser identificadas em qualquer ponto do domínio de cálculo. Assim, os mesmos procedimentos adotados na modelagem matemática e simulação numérica de escoamentos monofásicos podem ser estendidos para sistemas multifásicos (SCHWARZKOPF; SOMMERFELD; TSUJI, 2011).

- acoplamento dinâmico entre a rotina computacional desenvolvida e o código comercial ANSYS® CFD (FLUENT®) e condução de estudos de escoamento bifásico (líquido-vapor) de mistura multicomponente, além da verificação dos resultados com dados obtidos em simulações com o simulador de processos denominado PRO/II®.
- avaliação da influência da contribuição difusiva e convectiva, bem como da correção para altas taxas, sobre os resultados obtidos por meio das simulações conduzida com o código de CFD.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por objetivo apresentar um panorama sobre o estado da arte acerca da utilização de ferramentas da fluidodinâmica computacional para a solução de problemas de transferência de calor e massa em escoamentos multifásicos. Cabe ressaltar que não se aspira esgotar o assunto, detalhando as contribuições dos diversos autores de forma pormenorizada, mas, sim, apresentar, em linhas gerais, o cenário atual nessa área, ressaltando avanços e limitações.

Neste sentido, é interessante salientar que a utilização de ferramentas da fluidodinâmica computacional para a predição de taxas de transferência de calor e massa em sistemas multifásicos não é recente. Há cerca de duas décadas, a comunidade científica tem estudado estratégias computacionais que permitem acoplar as equações de conservação que descrevem o escoamento no sistema e as condições de fechamento na interface de modo preciso e eficiente.

Em termos de modelos, a abordagem euleriana, que, em suma, pauta-se na solução das equações em relação a um referencial fixo, tem sido intensivamente aplicada para a solução de problemas de interesse prático, nos quais o conhecimento do comportamento médio do sistema é suficiente para a análise das variáveis de interesse. No capítulo 3, seção 3.2, serão apresentados os fundamentos dessa abordagem.

Por ora, salienta-se que duas categorias de modelos são frequentemente encontradas na “visão” euleriana, a saber: os modelos *multi-fluidos* (convenientemente reduzidos à designação de *dois fluidos* em escoamentos bifásicos), nos quais a interface não é diretamente resolvida e equações de conservação separadas precisam ser resolvidas juntamente com equações de fechamento (normalmente empíricas), e os modelos de *acompanhamento de interface*, que provêm solução numérica direta (DNS) da interface, dispensando a utilização de condições de fechamento (HAELSSIG et al., 2010). Convém salientar, de antemão, que o modelo de dois fluidos foi empregado neste estudo. No entanto, uma visão geral da literatura que versa tanto acerca do modelo de dois fluidos quanto de acompanhamento de interface será aqui apresentada.

Haelssig et al. (2010) apresentaram uma extensa revisão sobre o assunto, destacando que os trabalhos reportados na literatura que tratam da transferência de calor e massa através de ferramentas de CFD versam tanto sobre a utilização de modelos de dois fluidos quanto de acompanhamento de interface e abordam, majoritariamente, estudos de otimização de recheios estruturados em colunas de destilação.

Dentre os trabalhos que utilizaram modelos de acompanhamento de interface, destaca-se a proposta de Haelssig et al. (2010), na qual foi conduzida modelagem tridimensional de sistemas multifásicos e multicomponentes empregando o modelo *Volume of Fluid* (VOF). No entanto, a implementação numérica e os estudos de validação realizados, em regime transiente, utilizaram apenas misturas binárias de etanol e água e geometrias planares bidimensionais. A lei de Fick binária, com coeficiente de difusão efetivo, foi utilizada para o cálculo da taxa de transferência de massa na interface, ao passo que um balanço de entalpia foi conduzido para a determinação da taxa de transferência de energia. Dois casos foram estudados numericamente e comparados com correlações disponíveis na literatura: escoamento contracorrente em coluna vertical com parede molhada e contato direto líquido-vapor em um pequeno canal horizontal. Os desvios médios entre as previsões computacionais e as empíricas foram de, aproximadamente, 20 % e 10 % no primeiro e no segundo caso, respectivamente.

Além disso, merece destaque o estudo reportado por Banerjee (2008), onde se empregou o modelo VOF para o rastreamento da posição da interface e foi analisado o fenômeno de evaporação em uma placa bidimensional inclinada, com escoamento estratificado contracorrente de uma mistura de etanol e *iso*-octano. Cabe ressaltar que o cálculo da parcela difusiva no termo de transferência de massa interfacial foi realizado através da lei de Fick binária com coeficiente de difusão efetivo. Além disso, o efeito da turbulência foi considerado por meio do modelo $k-\epsilon$. Uma das principais contribuições deste estudo consistiu em uma análise multiparamétrica das variáveis de interesse do ponto de vista da transferência de calor e massa, o que possibilitou a avaliação dos impactos de variações externas forçadas ou acidentais (perturbações) sobre a eficiência do sistema. No entanto, não foi realizado estudo de validação dos resultados numéricos obtidos com dados experimentais gerados pelo autor ou disponíveis na literatura. Outras contribuições do mesmo autor nesta direção são igualmente relevantes e merecem ser citadas (BANERJEE, 2007, 2013).

Chen et al. (2009) aplicaram o método VOF para simulação tridimensional da hidrodinâmica e da transferência de massa em uma unidade representativa de recheio estruturado de coluna de destilação, com escoamento bifásico de uma mistura de *iso*-butano e *n*-butano. Através da solução numérica do modelo foi possível investigar a distribuição de velocidade, bem como os perfis de fração volumétrica e concentração. Conseqüentemente, foi possível estimar a fração volumétrica de líquido no equipamento, além da área molhada e da eficiência de separação (al-

tura equivalente a um prato teórico). Os resultados numéricos foram comparados com dados experimentais coletados pelos próprios autores em um estudo prévio e obteve-se um desvio absoluto médio de 25,4 %.

Cabe destacar, ainda, o trabalho de Haroun, Legendre e Raynal (2010), que tratou da simulação numérica, por meio do método VOF, da absorção física e reativa em escoamento gás-líquido sobre recheio estruturado. Tanto a hidrodinâmica quanto a transferência de massa foram computadas. Em particular, os autores mostraram como a transferência de massa foi afetada pela complexidade geométrica e pelas condições do escoamento.

O trabalho de Cui et al. (2012) apresentou um significativo avanço por tratar da simulação numérica de sistemas multicomponentes, com foco na condensação de misturas de hidrocarbonetos. Os estudos foram realizados em um domínio bidimensional inclinado, com pressão subatmosférica, e empregou-se o modelo VOF para reconstrução da interface. Os autores realizaram uma validação preliminar do modelo por meio de comparação direta dos resultados numéricos obtidos para uma mistura binária de pseudocomponentes de petróleo (NBP-154 e NBP-188) com valores fornecidos por correlações empíricas. Em uma segunda etapa, um estudo envolvendo misturas compostas por cinco pseudocomponentes (NBP-154, NBP-188, NBP-225, NBP-258 e NBP-296) foi conduzido. Neste caso, no entanto, não foram realizados testes para validação dos resultados obtidos numericamente.

Além disso, Cui et al. (2012) empregaram as equações de Maxwell-Stefan para o cálculo dos fluxos difusivos dos pseudocomponentes estudados, abordagem não observada nos demais trabalhos revisados. No entanto, o fluxo mássico interfacial foi calculado de modo cinético, baseando-se na temperatura de saturação das espécies como critério para a mudança de fase, o que é plausível diante do objetivo do estudo. Neste sentido, ressalta-se que o trabalho de Cui et al. (2012), apesar de abordar a simulação de sistemas multicomponentes, não apresenta o caráter generalista proposto neste estudo.

Ressalta-se, ainda, que diversos trabalhos têm aplicado o método VOF exclusivamente para o estudo do escoamento em equipamentos. Pode-se citar, neste sentido, os trabalhos de Szulczewska, Zbicinski e Gorak (2003), Gu et al. (2004), Valluri et al. (2005), Hoffmann et al. (2005), Xu et al. (2008) e Carciofi, Prat e Laurindo (2012).

Apesar do método VOF se destacar como o mais empregado para simulações de escoamento multifásico no contexto dos modelos de acompanhamento de interface, outros métodos numéricos têm sido aplicados com sucesso para tal fim. Pode-se citar, por exemplo, o método *level-set*

(BEUX; KNOWLTON; BANERJEE, 1998; YANG; MAO, 2005; WANG et al., 2008; GANGULI; KENIG, 2011) e o método *front tracking* (JURIC; TRYGGVASON, 1998).

O modelo de dois fluidos, por sua vez, também tem sido empregado na análise de diferentes equipamentos de interesse da Engenharia Química. Vale a pena destacar, neste sentido, os trabalhos desenvolvidos por Yin et al. (2000), Yuan et al. (2005), Fard et al. (2007) e Nikou, Ehsani e Emami (2008) acerca da simulação numérica de colunas com recheio.

Yin et al. (2000) empregaram o modelo de dois fluidos para o estudo da hidrodinâmica e da transferência de massa em colunas com recheio estruturado com distribuição randômica. A mistura binária de *n*-hexano e *n*-heptano foi utilizada e a perda de carga, a altura equivalente a um prato teórico (HEPT) e a distribuição do escoamento na coluna foram avaliados. Relações empíricas foram empregadas para o cálculo do arrasto na interface, bem como do coeficiente de transferência de massa.

De modo similar, Fard et al. (2007) empregaram o modelo de dois fluidos para o estudo da hidrodinâmica e da transferência de massa na destilação da mistura binária de metanol e *iso*-propanol em coluna com recheio estruturado. Em particular, os autores avaliaram a perda de carga na coluna, com e sem irrigação, além da eficiência da transferência de massa, tanto numericamente quanto experimentalmente. Os erros relativos médios encontrados entre as previsões computacionais e os dados experimentais foram de 20,3 %, 23,0 % e 9,15 % para as três variáveis estudadas, respectivamente.

Convém salientar que a modelagem da transferência de calor foi negligenciada tanto por Yin et al. (2000) quanto por Fard et al. (2007). Portanto, os autores desconsideraram o forte acoplamento entre o transporte de calor e massa em sistemas multifásicos. Pode-se argumentar, no entanto, que hidrocarbonetos possuem baixas entalpias de vaporização e, portanto, a consideração de processo isotérmico é razoável.

Neste sentido, o trabalho de Nikou, Ehsani e Emami (2008) avançou o conhecimento na área ao empregar o modelo de dois fluidos para o estudo da hidrodinâmica e da transferência de calor e massa, simultâneos, em coluna com recheio estruturado (Flexipac 1Y), operando com escoamento gás-líquido em contracorrente. Em particular, a destilação da mistura binária de metanol e *iso*-propanol foi estudada. Os autores avaliaram a perda de carga, a altura equivalente a um prato teórico (HEPT) e a distribuição de temperatura ao longo da coluna. Os

resultados obtidos por meio das simulações numéricas foram comparados com dados experimentais e os erros absolutos médios obtidos para as três variáveis estudadas foram de 20,7 %, 12,9 % e 2,8 %, respectivamente. Além disso, segundo Haelssig et al. (2010), relações empíricas foram utilizadas para o cálculo do arrasto interfacial, bem como dos coeficientes de transferência de calor e massa.

Huang et al. (2010) aplicaram o modelo de dois fluidos para o estudo da hidrodinâmica e da transferência de massa em reator *airlift*. Relações empíricas foram aplicadas para o cálculo da transferência de quantidade de movimento e de massa na interface. Em particular, diferentes correlações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa foram avaliadas e os resultados obtidos apresentaram diferentes níveis de concordância com dados experimentais. Vale a pena destacar que essa observação reforça a importância da correta modelagem dos termos de transferência interfacial quando o modelo de dois fluidos é empregado.

Koopmans et al. (2013) aplicaram o modelo de dois fluidos para a simulação numérica de escoamento bifásico multicomponente em reator químico catalítico. O caso estudado apresenta elevada complexidade, visto que ocorre mudança de fase e reação química, promovendo decomposição de peróxido de hidrogênio em oxigênio e água. Convém salientar que a correção para altas taxas de transferência³ foi levada em consideração na modelagem da transferência de massa multicomponente. Para tal, o modelo proposto por Abramzon e Sirignano (1987), e descrito por Brenn et al. (2007), foi empregado. Em suma, a taxa de transferência de massa na interface foi computada com o auxílio de um número adimensional de Sherwood modificado, que incorpora a contribuição do número de Spalding. Ressalta-se que tal abordagem para o tratamento de mudança de fase envolvendo misturas multicomponentes pode ser considerado uma simplificação em relação à modelagem desenvolvida neste trabalho. Os resultados obtidos numericamente foram comparados com dados experimentais e apresentaram boa concordância. Além disso, convém salientar que os autores destacam o fato de que o modelo de dois fluidos foi capaz de representar características do escoamento não capturadas por meio de modelos de mistura (nos quais um mesmo conjunto de equações de conservação é compartilhado por todas as fases).

É interessante notar, ainda, que diversos trabalhos reportados

³Tal termo corrige a taxa de transferência de massa em sistemas multicomponentes, nos quais a taxa total assume valores tipicamente finitos. Detalhes acerca desta correção serão abordados no capítulo 3, seção 3.3.

na literatura empregaram o modelo de dois fluidos apenas para o estudo do escoamento em sistemas multifásicos, negligenciando, portanto, qualquer efeito de mudança de fase. Yuan et al. (2005), por exemplo, empregaram o modelo de dois fluidos para a avaliação do escoamento gás-líquido em um novo recheio estruturado. A perda de carga na coluna, além da fração volumétrica de líquido no equipamento em escoamentos cruzados e em contracorrente foram avaliados numericamente e comparados com resultados experimentais, fornecendo uma boa concordância.

Além disso, pode-se citar os trabalhos de Chahed, Roig e Masbernat (2003), no qual o modelo de dois fluidos foi empregado para a predição da transferência de quantidade de movimento interfacial em escoamento gás-líquido borbulhante (os autores implementaram uma equação de transporte para o tensor de Reynolds, que permitiu a consideração das contribuições turbulentas nas forças exercidas pelo líquido sobre as bolhas) e Kalteh et al. (2011), que estudaram o efeito da velocidade relativa entre as fases sobre a transferência de calor em escoamento bifásico de nanofluidos (cobre e água) no interior de um microcanal isotermicamente aquecido.

Finalmente, convém salientar que novos métodos numéricos têm sido desenvolvidos com o objetivo de aprimorar o tratamento de escoamentos com mudança de fase. Neste sentido, pode-se citar como exemplo o trabalho de Marschall et al. (2012), no qual o método de *transferência contínua de espécies* foi empregado. Em particular, os autores aplicaram tal método para o estudo de escoamento de superfície livre com elevada razão de viscosidade e densidade. Os resultados obtidos foram comparados com valores experimentais e correlações empíricas e apresentaram boa concordância.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentadas as bases teóricas que fundamentaram o desenvolvimento do presente trabalho. Em linhas gerais, serão abordados os aspectos essenciais acerca de escoamentos multifásicos e sua modelagem, bem como a fenomenologia de transferência de massa e equilíbrio de fases. Além disso, serão tecidas considerações acerca da modelagem da turbulência.

Convém salientar, contudo, que não se aspira esgotar o assunto na área, visto que há uma vasta literatura sobre tais assuntos e o detalhamento de todas as nuances das inúmeras derivações dos modelos e classificações apresentados foge do escopo deste trabalho. De fato, objetiva-se o fornecimento de subsídios para a compreensão do contexto no qual esta contribuição se insere.

3.1 SISTEMAS MULTIFÁSICOS

Formalmente, existem inúmeras definições na literatura para um sistema constituído por duas ou mais fases. De fato, o conceito fundamental para o correto entendimento da fenomenologia, o que é uma fase, é apresentado de maneiras distintas, dependendo do ponto de vista da análise.

À luz da termodinâmica, uma fase pode ser entendida como um dos estados da matéria (WÖRNER, 2003). De acordo com esta concepção, uma dada substância pode apresentar-se sob a forma de diferentes fases (sólido, líquido e vapor) de acordo com o grau de agregação das moléculas, que, por sua vez, depende de variáveis do sistema (a exemplo da temperatura e da pressão).

No entanto, definições diferentes podem ser encontradas sob o ponto de vista da fluidodinâmica computacional. Paladino (2005) trata o assunto com propriedade e apresenta a seguinte definição:

[um sistema multifásico consiste em] uma região do espaço na qual coexistem dois ou mais fluidos imiscíveis separados por uma interface, podendo esta ser conexa (por ex. escoamento estratificado, anular, etc.) ou desconexa (por ex. escoamento de bolhas, gotas, etc.) ou uma combinação de ambos casos onde a mesma pode aparecer sob a forma contínua ou dispersa (padrão anular com gotas, etc.) (PALADINO, 2005).

Assume-se, aqui, que essa definição abrange todos os aspectos fundamentais para o correto entendimento da fenomenologia de escoamentos multifásicos e será adotada ao longo de todo este trabalho.

Tais sistemas são caracterizados pelo escoamento concomitante de duas ou mais fases, constituídas por um único componente químico, como no caso de escoamento água/vapor de água, ou uma mistura de componentes, como no caso do escoamento de água e óleo. Além disso, pode-se ter o escoamento de n fases compostas por n componentes químicos, não necessariamente presentes nas duas fases. Neste caso tem-se um escoamento multifásico e multicomponente, que será o objeto de estudo do presente trabalho.

De modo a permitir melhor compreensão do conceito de fase apresentado por Paladino (2005) e fornecer a fundamentação teórica necessária para o pleno entendimento da fenomenologia de escoamentos multifásicos, algumas terminologias relevantes serão aqui apresentadas, com base no trabalho de Wörner (2003).

Assim, uma fase é classificada como *contínua* quando ocupa regiões continuamente conectadas do espaço, promovendo um escoamento dito separado, ao passo que a classificação *dispersa* é adotada quando existem descontinuidades espaciais na interface (CROWE, 2006). Em todos os casos, no entanto, existe uma fase contínua, que pode ser líquida ou gasosa. A fase dispersa é formada por *partículas*, que podem ser *sólidas*, caracterizando um escoamento fluido-sólido ou granular, ou *fluidas*, constituindo um escoamento fluido-fluido. Partículas fluidas gasosas são chamadas de *bolhas*, ao passo que partículas líquidas são chamadas de *gotas*.

Além disso, um importante aspecto a ser considerado na caracterização de escoamentos multifásicos refere-se à configuração morfológica das fases, que podem ser classificadas de acordo com diferentes padrões de escoamento. A correta identificação do padrão de escoamento multifásico é o primeiro passo para a modelagem adequada do fenômeno, uma vez que o padrão topológico do sistema determina a distribuição de área superficial disponível para transferência de quantidade de movimento, calor e massa (BRENNEN, 2005). Dentre os parâmetros que influenciam os padrões de escoamento multifásico pode-se destacar a velocidade superficial e as propriedades físicas das fases, bem como as características geométricas do meio (WÖRNER, 2003).

3.2 MODELAGEM DE ESCOAMENTOS MULTIFÁSICOS

A análise de sistemas multifásicos não é uma tarefa trivial, dada a complexidade deste escoamento, tanto do ponto de vista físico quanto da sua modelagem matemática (LAGUMBAY; VASILYEV; HASELBACHER, 2007). A existência de diferentes regimes (descritos na seção 3.1), associados a fenômenos interfaciais, tais como coalescência, quebra, arraste, etc., para os quais dispõe-se geralmente apenas de equações constitutivas empíricas, faz com que não exista uma implementação numérica universal para a predição do comportamento desses sistemas.

Diante disso, diferentes abordagens têm sido propostas para a representação do fenômeno e estas serão o objeto de estudo desta seção. Ressalta-se, todavia, que o conteúdo aqui exposto não tem por objetivo exaurir o tema em estudo, visto que inúmeras peculiaridades têm sido derivadas para cada modelo apresentado, bem como novas abordagens têm sido apresentadas. Buscar-se-á, no entanto, apresentar os subsídios necessários para o entendimento e reprodução da metodologia e resultados obtidos no presente trabalho.

Segundo Munkejord (2006) e Ishii e Hibiki (2011), de acordo com o tipo de problema a ser resolvido, do nível de detalhes desejado e dos recursos computacionais disponíveis, duas abordagens podem ser aplicadas para a descrição de escoamentos multifásicos: a euleriana e a lagrangeana.

A abordagem euleriana divide-se em duas categorias principais: modelos de acompanhamento de interface e modelos multi-fluidos, frequentemente reduzidos ao termo modelo de dois fluidos (LAKEHAL; MEIER; FULGOSI, 2002; HASSANVAND; HASHEMABADI, 2011).

Nos modelos de acompanhamento de interface, um único conjunto de equações de conservação é resolvido para todas as fases que compõem o sistema e a posição da interface é rastreada de forma precisa, por meio de algoritmos de interpolação, por exemplo (LAKEHAL; MEIER; FULGOSI, 2002). Visto que a interface pode adquirir topologias complexas, tanto em escoamentos contínuos quanto dispersos, tais modelos permitem a avaliação das taxas de transferência de quantidade de movimento, massa e calor de forma precisa. No entanto, a demanda por malhas significativamente refinadas e pequenos intervalos de tempo exigem um custo computacional incompatível em problemas de aplicação industrial.

Por outro lado, nos modelos multi-fluidos as equações locais de conservação assumem valores médios por meio da hipótese do contínuo interpenetrável. Tem-se como vantagem a necessidade de uma malha

computacional e intervalos de tempo relativamente grosseiros, o que diminui a demanda computacional. Entretanto, modelos de fechamento são necessários para o cálculo das taxas de transferência interfacial. Um detalhamento acerca das considerações do modelo de dois fluidos, bem como sua formulação matemática rigorosa, podem ser encontrados nas excelentes revisões de Flåtten e Morin (2012) e Morales-Ruiz et al. (2012).

Dentre os modelos de rastreamento de interface que utilizam a abordagem euleriana pode-se citar os métodos *Level set* (BEUX; KNOWLTON; BANERJEE, 1998; YANG; MAO, 2005; WANG et al., 2008), *Front-Tracking* (JURIC; TRYGGVASON, 1998) e *Volume of Fluid* (VOF) (HAELSSIG et al., 2010; CUI et al., 2012), sendo este último o mais extensivamente utilizado para esta finalidade. No método VOF, a interface é reconstruída com base na solução da equação de continuidade para fração mássica e em algoritmos de interpolação de alta ordem. O método *Level Set* utiliza uma curva ou superfície de nível de uma função escalar que é transportada com a velocidade interfacial. A partir dessa função a interface e suas propriedades geométricas são calculadas.

Na prática, o método VOF tem sido aplicado para a solução de problemas de escoamento contínuos⁴, nos quais a dimensão característica da interface é grande quando comparada com a dimensão característica do volume de controle. Desta forma, o principal emprego do método atualmente reside na modelagem de problemas de superfície livre, nos quais o método apresenta elevada robustez.

Convém salientar, no entanto, que o modelo de dois fluidos, utilizado neste trabalho, apresenta diversas vantagens em relação aos modelos de acompanhamento de interface. Nessa última abordagem todas as fases compartilham os mesmos campos de temperatura e velocidade, apenas uma fase pode entrar ou sair em cada *inlet* ou *outlet* do domínio de cálculo, uma malha significativamente refinada é necessária na região onde a interface é esperada (a precisão do modelo diminui à medida que o comprimento característico da interface aproxima-se do tamanho dos elementos da malha), e assim por diante (FLUENT, 2011a). Neste contexto, o modelo de dois fluidos destaca-se como uma abordagem genérica, uma vez que as equações de conservação são resolvidas de modo independente para cada fase. Desta forma, tal modelo pode ser convenientemente empregado nos casos onde existe velocidade e temperatura relativa entre as fases, por exemplo.

Por sua vez, na abordagem euleriana-lagrangeana as equações

⁴A exemplo do escoamento de um rio, onde há uma superfície não disconexa entre a água e o ar.

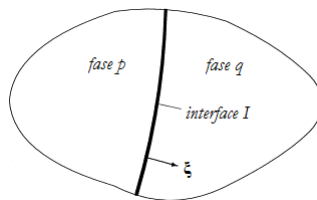
governantes para a fase contínua são resolvidas em uma malha fixa, segundo uma abordagem euleriana, enquanto que as partículas, consideradas pontuais, ou seja, com dimensões inferiores à do volume de controle, são rastreadas segundo a abordagem lagrangeana (MUNKEJORD, 2006).

3.2.1 Modelo de dois fluidos

Conforme discutido na seção 3.2, nos modelos baseados na hipótese do contínuo interpenetrante, as equações de conservação de massa, espécie, quantidade de movimento e energia são aplicadas para cada fase. Assume-se, portanto, que um sistema multifásico constitui um campo contínuo que pode ser subdividido em k regiões, cada uma composta por uma única fase, com fronteiras móveis entre si (ISHII; HIBIKI, 2011). Tem-se, então, uma formulação local instantânea.

A Figura 3.1 apresenta esquematicamente um sistema constituído por duas fases, p e q , separadas por uma superfície I , a interface entre as fases. Cada uma das fases, por sua vez, pode ser constituída por uma mistura contendo n espécies químicas, configurando, assim, um sistema multicomponente.

Figura 3.1 – Esquema genérico de um sistema composto por duas fases, p e q , e uma interface I , com vetor unitário normal apontando da fase p para a fase q .



Fonte: Adaptado de Zhu et al. (2000).

Em tal sistema ocorre transferência de massa no interior, ou no *seio* de cada fase, bem como na interface entre as mesmas, devido a fenômenos de mudança de fase originados por gradientes de concentração e temperatura. A transferência no interior das fases pode ser modelada por uma abordagem contínua através de equações diferenci-

ais de conservação, enquanto que a transferência interfacial é descrita por condições de salto.

A Equação (3.1) representa o transporte de uma propriedade conservada genérica ϕ no seio de uma fase arbitrária (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \nabla \cdot (\rho\phi\vec{v}) + \nabla \cdot \Phi = \zeta, \quad (3.1)$$

onde ϕ representa uma variável genérica transportada, t é o tempo, ρ é a massa específica, \vec{v} é o vetor velocidade, Φ representa um termo difusivo genérico e ζ representa um termo fonte.

Tal equação pode ser obtida pela aplicação de um balanço diferencial em um volume de controle arbitrariamente posicionado no seio da fase de interesse. A dedução da mesma não será apresentada neste trabalho. Sugere-se a consulta às obras clássicas de Bird, Stewart e Lightfoot (1960), Truesdell e Toupin (1960), Standart (1964) e Slattery (1978), dentre outras, para a obtenção de informações avançadas acerca desta derivação.

Na interface I , as equações de conservação são conectadas através de condições de salto, que assumem a forma genérica apresentada na Equação (3.2) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$\xi \cdot [\Phi^q + \rho^q \phi^q (\vec{v}^q - \vec{u}^I) - \Phi^p + \rho^p \phi^p (\vec{v}^p - \vec{u}^I)] = \zeta^I, \quad (3.2)$$

onde ξ representa o vetor normal à interface, p e q indicam fases genéricas, I refere-se à interface, Φ representa um termo difusivo genérico, ρ é a massa específica, \vec{v} é o vetor velocidade da fase genérica, \vec{u} é o vetor velocidade da interface e ζ indica um termo fonte.

Assumindo que não há reação química no seio da fase, a equação geral de transporte (Equação (3.1)) pode ser reescrita para a conservação das espécies, da massa e da quantidade de movimento linear pela substituição das variáveis genéricas por quantidades características para cada caso, conforme pode ser observado na Tabela 2:

A solução do conjunto de equações de conservação no seio de cada fase, representadas genericamente pela Equação (3.1), concomitantemente com as condições de salto equivalentes, representadas, por sua vez, pela Equação (3.2), demanda um alto custo computacional. A rigor, essa abordagem implica na solução exata das equações, o que elimina a necessidade de introdução de parâmetros empíricos e, portanto, permite a avaliação rigorosa dos fenômenos em todas suas escalas. A dificuldade desta abordagem é especialmente elevada devido à presença

Tabela 3.1 – Correlação entre as variáveis genéricas da equação geral de conservação e as quantidades de interesse prático.

Quantidade	ϕ	Φ	ζ	ζ^T
Espécie	Y_i	\vec{j}_i	0	-
Massa	1	0	0	0
Quantidade de movimento linear	\vec{v}	P	$\sum_{i=1}^n \rho_i \vec{F}_i$	0

Fonte: Adaptado de Maliska (2004).

de interface em sistemas multifásicos: o fechamento das equações de conservação através das condições de salto implica no conhecimento prévio da posição da interface. Tem-se, portanto, um problema de fronteira móvel, do qual decorre elevada dificuldade numérica. Há que se ressaltar o fato de que essa técnica permite a avaliação das variáveis localmente e, portanto, é útil para o desenvolvimento de correlações precisas que podem ser empregadas no projeto de equipamentos em escala macroscópica com grande precisão. Porém, tal abordagem ainda é inviável para a solução de problemas de escoamento, transferência de calor e massa do ponto de vista prático, onde se busca um compromisso entre a precisão das predições e o custo computacional.

Diante desse cenário, o procedimento adotado para a obtenção de um modelo pragmático consiste em proceder uma média das equações de transporte locais instantâneas. Segundo Wörner (2003), diversos tipos de média são descritos na literatura, a exemplo da *média temporal*, *média volumétrica* e *média das realizações*, representadas pelas Equações (3.3), (3.4) e (3.5), respectivamente (WÖRNER, 2003):

$$\langle \phi \rangle_T = \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} \phi(\vec{x}, t) dt \quad (3.3)$$

$$\langle \phi \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \phi(\vec{x}, t) dV \quad (3.4)$$

$$\langle \phi \rangle_R = \int_{E(N)} \phi(\vec{x}, t) dN, \quad (3.5)$$

onde ϕ representa uma variável genérica conservável, T representa o domínio temporal, V refere-se ao domínio volumétrico, $E(N)$ indica o domínio das realizações (ou seja, testes, experimentos, etc.), \vec{x} é um vetor posição e t é o tempo.

Além disso, uma função auxiliar pode ser definida: a função indicadora de fase, X_k . Tal entidade permite a alocação de uma região espaço-temporal ao domínio espacial de uma fase específica e possui as propriedades descritas pela Equação (3.6) (WÖRNER, 2003):

$$X_k = \begin{cases} 1, & \text{se } x \in k \\ 0, & \text{se } x \notin k \end{cases}, \quad (3.6)$$

onde X_k é a função indicadora de fase, k representa uma fase genérica e x indica a posição.

Uma característica importante da função indicadora de fase é sua conservação em relação ao domínio global do sistema multifásico, propriedade expressa segundo a Equação (3.7) (WÖRNER, 2003):

$$\sum_{k=1}^{N_f} X_k = 1 \quad (3.7)$$

Dentre os procedimentos para obtenção de médias apresentados acima, o mais frequentemente utilizado é o que utiliza o volume como variável de integração (Equação (3.4)). A aplicação da média volumétrica à função indicadora de fase origina uma nova variável, doravante denominada fração volumétrica, α_k , apropriadamente descrita pela Equação (3.8) (WÖRNER, 2003):

$$\alpha_k \equiv \frac{1}{V} \int_V X_k(x + \vec{\eta}, t) dx_\eta = \frac{V_k}{V}, \quad (3.8)$$

onde k refere-se a uma fase genérica, α_k representa a fração volumétrica da fase k , V é o volume total, X_k é a função indicadora de fase, x indica posição, $\vec{\eta}$ representa um vetor deslocamento e V_k é o volume da fase k .

Analogamente, pode-se obter uma média da variável genérica ϕ , tanto em relação ao volume global do sistema multifásico, como apresentado na Equação (3.9), ou em relação ao volume da k -ésima fase, descrito pela Equação (3.10) (WÖRNER, 2003):

$$\bar{\phi}_k^V \equiv \frac{1}{V} \int_V \phi_k(x + \vec{\eta}, t) X_k(x + \vec{\eta}, t) dx_\eta \quad (3.9)$$

$$\bar{\phi}_k^k \equiv \frac{1}{V_k} \int_V \phi_k(x + \vec{\eta}, t) X_k(x + \vec{\eta}, t) dx_\eta, \quad (3.10)$$

onde ϕ_k representa uma variável genérica conservável, k indica uma fase genérica, $\overline{\phi}_k^V$ representa a média da variável conservável em relação ao volume total, $\overline{\phi}_k^k$ é a média da variável conservável em relação ao volume da fase k , V é o volume total do sistema, V_k é o volume da fase k , x indica a posição, $\vec{\eta}$ representa um vetor deslocamento, X_k representa a função indicadora de fase e t indica o tempo.

A conexão entre a variável média em relação ao volume global do sistema e aquela referente ao volume da k -ésima fase é obtida através da fração volumétrica, definida pela Equação (3.8), originando a relação apresentada na Equação (3.11) (WÖRNER, 2003):

$$\overline{\phi}_k^V = \alpha_k \overline{\phi}_k^k, \quad (3.11)$$

onde k indica uma fase genérica, $\overline{\phi}_k^V$ representa a média da variável conservável em relação ao volume total, α_k é a fração volumétrica da fase k e $\overline{\phi}_k^k$ refere-se à média da variável conservável em relação ao volume da fase k .

Neste ponto, torna-se clara a vantagem da aplicação de média às variáveis de campo de interesse para a fluidodinâmica computacional: a avaliação das mesmas pode ser realizada em todo o domínio de interesse, eliminando a necessidade de restrição espacial dos conjuntos de equações em k subdomínios, referentes às k fases presentes no sistema. A indicação da extensão do domínio em que a variável ϕ atua é realizada, então, por sua ponderação pela fração volumétrica da fase à qual se refere. Este procedimento apresenta como desvantagem a perda de informação local, pois todas as variáveis passam a ser avaliadas de forma distribuída ao longo de todo o domínio de cálculo, ou seja, tem-se como resultado uma média dos perfis. No entanto, a vantagem obtida é a sensível redução do custo computacional para a solução do problema, ou seja, a viabilidade da solução. Além disso, os resultados obtidos apresentam precisão aceitável para fins práticos.

As equações de conservação podem, então, ser reescritas levando em consideração a média volumétrica de suas variáveis no domínio computacional.

Neste contexto, a transferência de massa entre as fases é representada por um termo fonte, definido de acordo com a Equação (3.12) e sujeito à restrição imposta pela Equação (3.13) (WÖRNER, 2003):

$$\Gamma_k \equiv \overline{\rho_k (\vec{v}_{k,I} - \vec{v}_I) \cdot \nabla X_k}^V \quad (3.12)$$

$$\sum_{i=0}^{N_f} \Gamma_k = 0, \quad (3.13)$$

onde k representa uma fase genérica, Γ_k refere-se ao termo fonte de transferência de massa interfacial, ρ_k indica a massa específica da fase k , $\vec{v}_{k,I}$ é o vetor velocidade da fase k em relação à interface, \vec{v}_I é o vetor velocidade da interface, X_k representa a função indicadora de fase, V é o volume total e N_f refere-se ao número de fases.

Por sua vez, a transferência de quantidade de movimento interfacial é dada pelo termo fonte (incluído nas equações de conservação de quantidade de movimento linear) apresentado na Equação (3.14) (WÖRNER, 2003):

$$\vec{M}_k = -\overline{(-P_k \mathbb{I} + \mathbb{T}_k) \cdot \nabla X_k}^V, \quad (3.14)$$

onde k indica uma fase genérica, \vec{M}_k representa a transferência de quantidade de movimento na interface, P_k é a pressão da fase k , \mathbb{I} representa o tensor unitário, \mathbb{T} é o tensor tensão, X_k é a função indicadora de fase e V refere-se ao volume total.

Assim, no *software* ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) as equações de conservação médias assumem as formas apresentadas nas Equações (3.15) a (3.18) (FLUENT, 2011a):

- *Conservação da massa:*

$$\frac{1}{\rho_{r_q}} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q) = \sum_{p=1}^{N_f} (\dot{m}_{pq} - \dot{m}_{qp}) \right], \quad (3.15)$$

onde ρ_{r_q} é a massa específica de referência da fase (massa específica média em relação ao volume da fase q no domínio de cálculo), t representa o tempo, α_q é a fração volumétrica da fase q , ρ_q representa a massa específica da fase q , \vec{v}_q refere-se ao vetor velocidade da fase q , ao passo que \dot{m}_{pq} e \dot{m}_{qp} indicam termos fonte.

- *Conservação das espécies químicas:*

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q Y_{i,q}) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q Y_{i,q}) = -\nabla \cdot (\alpha_q \vec{J}_{i,q}) + \\ \alpha_q R_{i,q} + \alpha_q S_{i,q} + \sum_{p=1}^{N_f} (\dot{m}_{p^i q^j} - \dot{m}_{q^j p^i}) + R, \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde t representa o tempo, α_q é a fração volumétrica da fase q , ρ_q é a massa específica da fase q , $Y_{i,q}$ representa a fração mássica da espécie química i na fase q , \vec{v}_q refere-se ao vetor velocidade da fase q , $\vec{J}_{i,q}$ é o fluxo difusivo da espécie química i na fase q , $R_{i,q}$ representa a taxa de produção da espécie i por reação química, $S_{i,q}$ é um termo fonte para a espécie química i na fase q (termo customizável referente à geração ou consumo volumétrico da espécie no domínio de cálculo; pode representar, por exemplo, a injeção de uma determinada espécie no domínio), $\dot{m}_{p^i q^j}$ indica a taxa de transferência da espécie i da fase p para a fase q , $\dot{m}_{q^j p^i}$ representa a taxa de transferência da espécie i da fase q para a fase p e, finalmente, R refere-se a uma taxa de reação química heterogênea.

- *Conservação da quantidade de movimento:*

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q \vec{v}_q) = -\alpha_q \nabla P + \nabla \cdot \bar{\tau}_q + \\ \alpha_q \rho_q \vec{g} + \sum_{p=1}^{N_f} [K_{pq} (\vec{v}_p - \vec{v}_q) + \dot{m}_{pq} \vec{v}_{pq} - \dot{m}_{qp} \vec{v}_{qp}] + \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\left(\vec{F}_q + \vec{F}_{lift,q} + \vec{F}_{vm,q} \right),$$

onde t é o tempo, α_q é a fração volumétrica da fase q , ρ_q representa a massa específica da fase q , \vec{v}_p é o vetor velocidade da fase p , \vec{v}_q é o vetor velocidade da fase q , P refere-se à pressão termodinâmica, τ_q indica o tensor tensão viscosa da fase q , \vec{g} representa a aceleração da gravidade, K_{pq} é o coeficiente de transferência de quantidade de movimento interfacial, \dot{m}_{pq} é a taxa de transferência de massa da fase p para a fase q , \vec{v}_{pq} é o vetor velocidade relativa entre as fases p e q , \dot{m}_{qp} representa a taxa de transferência de massa da fase q para a fase p , \vec{F}_q refere-se a uma força externa sobre a fase q , $\vec{F}_{lift,q}$ é a força de empuxo que atua na fase q e, finalmente, $\vec{F}_{mv,q}$ representa a força de massa virtual.

- *Conservação da energia:*

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q h_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{u}_q h_q) = \alpha_q \frac{\partial P_q}{\partial t} + \bar{\tau}_q : \nabla \vec{u}_q - \nabla \cdot \vec{q}_q + S_q + \sum_{p=1}^{N_f} (Q_{pq} + \dot{m}_{pq} h_{pq} - \dot{m}_{qp} h_{qp}), \quad (3.18)$$

onde t é o tempo, α_q é a fração volumétrica da fase q , ρ_q representa a massa específica da fase q , h_q refere-se à entalpia específica da fase q , \vec{u}_q é o vetor velocidade da fase q , P_q indica a pressão termodinâmica da fase q , $\bar{\tau}_q$ representa o tensor tensão viscosa da fase q , \vec{q}_q é o fluxo de calor, S_q refere-se a um termo fonte de entalpia (devido a reação química ou radiação, por exemplo), Q_{pq} é a taxa de transferência de calor entre as fases p e q , \dot{m}_{pq} é a taxa de transferência de massa da fase p para a fase q , h_{pq} representa a entalpia interfacial entre as fases p e q , \dot{m}_{qp} é a taxa de transferência de massa entre as fases q e p e, finalmente, h_{qp} é a entalpia interfacial entre as fases q e p . Além disso, convém destacar que o termo $\bar{\tau}_q : \nabla \vec{u}_q$ representa a dissipação viscosa na fase, ou seja, o calor gerado devido à tensão cisalhante no fluido.

Conforme comentado na seção 3.2, a precisão dos resultados obtidos na simulação numérica de sistemas multifásicos por meio da abordagem euleriana de dois fluidos depende, em grande extensão, da modelagem dos termos de transferência interfacial. Tais termos usualmente requerem o fornecimento de parâmetros de natureza empírica devido à perda de informações no processo de aplicação da média.

Cabe ressaltar que o *software ANSYS® FLUENT®* possui rotinas implementadas para o cálculo do termo de transferência de quantidade de movimento interfacial, \vec{M}_k , definido pela Equação (3.14). Para o caso de escoamentos fluido-fluido, tal termo é representado, no contexto do referido código, por meio da variável K_{pq} na Equação (3.17), apresentada na Equação (3.19) (FLUENT, 2011a):

$$K_{pq} = \frac{\alpha_q \alpha_p \rho_p f_{arrasto}}{\tau_{part}}, \quad (3.19)$$

onde p e q representam fases genéricas, α_q é a fração volumétrica da fase q , α_p é a fração volumétrica da fase p , ρ_p indica a massa específica da fase p , $f_{arrasto}$ refere-se ao atrito entre as fases e τ_{part} é o tempo de relaxação das partículas, o qual, por sua vez, é expresso na forma da

Equação (3.20)(FLUENT, 2011a):

$$\tau_{part} = \frac{\rho_p d_p^2}{18\mu_q}, \quad (3.20)$$

onde ρ_p é a massa específica da fase p , d_p representa o diâmetro das partículas que compõem a fase p e μ_q refere-se à viscosidade da fase q .

O atrito entre as fases, $f_{arrasto}$ é representado, por sua vez, por meio da Equação (3.21) (FLUENT, 2011a):

$$f_{arrasto} = \frac{C_D Re}{24}, \quad (3.21)$$

onde C_D representa o coeficiente de arrasto (calculado por meio de modelos específicos para cada caso) e Re refere-se ao número de Reynolds relativo entre as fases.

Diversos modelos encontram-se implementados no *software* ANSYS® CFD (FLUENT®) para o cálculo do coeficiente de arrasto, C_D , nomeadamente as propostas de Schiller e Naumann (1935), Morsi e Alexander (1972), simétrico e arrasto universal (FLUENT, 2011a). Em particular, o coeficiente de arrasto pode ser modelado, segundo a proposta de Schiller e Naumann (1935), de acordo com a Equação (3.22) (FLUENT, 2011a):

$$C_D = \begin{cases} 24 (1 + 0,15Re^{0,687}) / Re, & \text{se } Re < 1000 \\ 0,44, & \text{se } Re > 1000 \end{cases}, \quad (3.22)$$

onde C_D indica o coeficiente de arrasto e Re é o número de Reynolds relativo entre as fases, o qual é definido segundo a Equação (3.23) (FLUENT, 2011a):

$$Re = \frac{\rho_q |\vec{v}_p - \vec{v}_q| d_p}{\mu_q}, \quad (3.23)$$

onde p e q representam fases genéricas, ρ_q é a massa específica da fase q , \vec{v}_p é o vetor velocidade da fase p , \vec{v}_q representa o vetor velocidade da fase q , d_p é o diâmetro das partículas e μ_q é a viscosidade da fase q .

Já as rotinas implementadas para o cálculo do termo de transferência de massa interfacial, Γ_k , expresso na Equação (3.12), permitem a definição de uma taxa constante de transferência, além de modelos de cavitação, evaporação-condensação e customizados, os quais são implementados por meio de *User Defined Functions* (vide seção 4.2).

Os modelos de cavitação disponíveis no software, nomeadamente as propostas de Schnerr e Sauer (2001), Singhal et al. (2002) e Zwart, Gerber e Belamri (2004), podem ser aplicados para a predição de transferência de massa em sistemas bifásicos (líquido-vapor), nos quais há uma redução da pressão abaixo da pressão de saturação do líquido a temperatura constante.

Finalmente, o modelo de evaporação-condensação (LEE, 1980) permite a predição da transferência de massa interfacial de forma mecanicista com embasamento físico. Tal abordagem pode ser considerada a mais robusta dentre os modelos para transferência de massa atualmente disponíveis no software ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]), sendo governada pela Equação (3.24) (uma particularização da Equação (3.15))(FLUENT, 2011a):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha\rho_v) + \nabla \cdot (\alpha\rho_v\vec{v}_v) = \dot{m}_{l \rightarrow v} - \dot{m}_{v \rightarrow l}, \quad (3.24)$$

onde v indica a fase vapor, α representa a fração volumétrica, ρ_v é a massa específica da fase vapor, \vec{v}_v é o vetor velocidade da fase vapor, $\dot{m}_{l \rightarrow v}$ representa a transferência de massa da fase líquida para a fase vapor e $\dot{m}_{v \rightarrow l}$ representa a transferência de massa da fase vapor para a fase líquida.

Os termos do lado direito da Equação (3.24) são, por sua vez, representados pelas Equações (3.25) e (3.26):

$$\dot{m}_{l \rightarrow v} = coef \cdot \alpha_l \rho_l \frac{(T_l - T_{sat})}{T_{sat}}, \text{ se } T_l < T_{sat} \quad (3.25)$$

$$\dot{m}_{l \rightarrow v} = coef \cdot \alpha_v \rho_v \frac{(T_v - T_{sat})}{T_{sat}}, \text{ se } T_v < T_{sat}, \quad (3.26)$$

onde $\dot{m}_{l \rightarrow v}$ representa a transferência de massa da fase líquida para a fase vapor, α_l é a fração volumétrica da fase líquida, α_v é a fração volumétrica da fase vapor, ρ_l representa a massa específica da fase líquida, ρ_v representa a massa específica da fase vapor, T_l indica a temperatura da fase líquida, T_v representa a temperatura da fase vapor e T_{sat} é a temperatura de saturação.

O termo *coef* nas Equações (3.25) e (3.26) baseia-se na equação de Hertz-Knudsen (TANASAWA, 1991) que, por sua vez, possui parâmetros nem sempre facilmente disponíveis, como o diâmetro da fase dispersa (assumido constante) e um fator de relaxação (que leva em consideração a porção de moléculas gasosas que entram em contato com a superfície

líquida e são adsorvidas pela mesma). Desta forma, na prática, o termo *coef* é obtido através de ajuste do modelo a dados experimentais.

Assim, pode-se observar que os modelos para transferência de massa implementados no *software* ANSYS® CFD (FLUENT®) não apresentam um caráter generalista. Além disso, nenhum dos modelos supracitados leva em consideração as interações moleculares entre as espécies que compõem os sistemas de interesse. Logo, para uma análise aprofundada, especialmente em sistemas multicomponentes, é imperativo o uso de rotinas externas para a modelagem dos fenômenos de transferência, especialmente de massa, devido a sua alta complexidade. No presente trabalho empregou-se uma rotina baseada na teoria da transferência de massa multicomponente, abordada na seção 3.3.

Finalmente, o termo de transferência de calor interfacial apresenta a forma da Equação (3.27). No *software* ANSYS® CFD (FLUENT®) o coeficiente de transferência de calor, h , pode ser modelado por meio da correlação de Ranz e Marshall (1952), conforme a Equação (3.28), além de modelos customizados definidos sob demanda.

$$Q_{pq} = h \cdot \Delta T \quad (3.27)$$

$$Nu = 2 + 0,6Re^{1/2}Pr^{1/3}, \quad (3.28)$$

onde p e q indicam fases genéricas, Q_{pq} representa a transferência de calor entre as fases, T é a temperatura, Nu é o número adimensional de Nusselt ($Nu = hd_p/k_\infty$, sendo que h é o coeficiente de transferência de calor, d_p representa o diâmetro das partículas e k_∞ é a condutividade térmica da fase contínua), Re representa o número adimensional de Reynolds da fase p ($Re = d_p|\vec{v}_p - \vec{v}|\rho/\mu$, sendo que \vec{v}_p representa o vetor velocidade das partículas, \vec{v} é o vetor velocidade da fase contínua, ρ é a massa específica da fase contínua e μ indica a viscosidade da fase contínua) e Pr é o número adimensional de Prandtl ($Pr = C_p\mu/k_\infty$, sendo que C_p é a capacidade calorífica da fase contínua).

3.3 TRANSFERÊNCIA DE MASSA MULTICOMPONENTE

Visto que a modelagem da transferência de massa interfacial apresenta elevada complexidade, especialmente em sistemas constituídos por misturas multicomponentes, nesta seção serão apresentados os fundamentos teóricos desse fenômeno. Ressalta-se que a teoria aqui exposta e adotada neste estudo baseia-se na obra de Taylor e Krishna (1993). Convém salientar, no entanto, que existem outras propostas

reportadas na literatura para o tratamento desse problema, conforme exposto na seção 3.2.

Em linhas gerais, o fluxo mássico de uma espécie química pode ser computado através de uma parcela difusiva, que leva em consideração o movimento em nível molecular, e uma parcela convectiva, cujos efeitos podem ser visualizados em escala macroscópica, devido ao movimento da mistura. Em sistemas binários, o fluxo difusivo é, frequentemente, descrito através da *lei de Fick*, que estabelece que o fluxo da i -ésima espécie depende unicamente do gradiente de concentração desta mesma espécie, ponderado por uma constante de proporcionalidade, o coeficiente de difusão, D . Essa relação simples pode ser matematicamente expressa, em base mássica e molar, por meio das Equações (3.29) e (3.30), respectivamente (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1960; TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$\vec{j}_i = -\rho D \nabla Y_i, \quad i=1,2 \quad (3.29)$$

$$\vec{J}_i = -cD \nabla x_i, \quad i=1,2, \quad (3.30)$$

onde \vec{j}_i é o fluxo difusivo em base mássica da espécie química i , ρ é a massa específica, D é o coeficiente de difusão, Y_i é a fração mássica da espécie química i , \vec{J}_i representa o fluxo difusivo molar da espécie química i , c indica a concentração molar e x_i representa a fração molar da espécie química i .

O fluxo mássico total da espécie i , n_i , nestes sistemas pode, então, ser calculado pela adição da contribuição do fluxo total, n_t , ao fluxo difusivo da espécie em questão (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1960; TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$n_i = -\rho D^0 \nabla Y_i + Y_i \sum_{j=1}^2 n_j, \quad i=1,2 \quad (3.31)$$

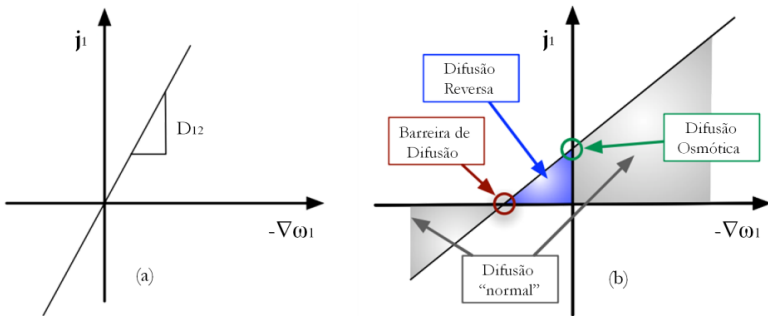
Misturas multicomponentes requerem um tratamento especial, que será apresentado na seção seguinte.

3.3.1 Equações de Maxwell-Stefan

Em sistemas multicomponentes, ou seja, quando o número de espécies é igual ou maior que três, existem efeitos de interação molecular não observados em misturas binárias simples, a saber: *barreira de difusão*, *difusão reversa* e *difusão osmótica*. A Figura 3.2

apresenta um paralelo entre a relação do fluxo difusivo para uma espécie arbitrária, $i=1$, e seu gradiente de composição para sistemas binários e multicomponentes:

Figura 3.2 – Comparação entre os perfis de difusão em função do gradiente de composição para uma espécie arbitrária, $i=1$, em (a) um sistema binário e em (b) um sistema multicomponente.



Fonte: Adaptado de Sutherland (2012).

Pode-se observar na Figura 3.2 os efeitos característicos da difusão de uma espécie química em sistemas multicomponentes. A difusão osmótica representa o caso onde existe fluxo difusivo da espécie i mesmo no caso em que seu gradiente de composição é nulo. Por outro lado, a barreira de difusão corresponde à situação onde se tem um fluxo difusivo nulo, mesmo havendo gradiente de composição da espécie. Finalmente, a difusão reversa diz respeito ao fluxo difusivo da espécie i contrário ao seu gradiente de composição. Tais fenômenos decorrem do fato de que a espécie i interage intensamente com as demais espécies presentes no sistema, de modo que, para sistemas multicomponentes, o fluxo difusivo de cada espécie é fortemente dependente não apenas do seu gradiente de composição, mas também do gradiente de composição das demais espécies que compõem a mistura. Desta forma, a lei de Fick em sua forma original, na qual o fluxo difusivo de um determinada espécie depende unicamente do seu próprio gradiente de composição, falha ao representar sistemas multicomponentes. Portanto, uma alternativa mais robusta é necessária para a correta modelagem desses sistemas.

Neste sentido, o método mais fundamental atualmente disponível

para a modelagem do fluxo difusivo das espécies que compõem um sistema multicomponente são as *Equações de Maxwell-Stefan*. Tal abordagem é baseada na conservação de quantidade de movimento linear em colisões entre diferentes tipos de moléculas (TAYLOR; KRISHNA, 1993; ALOPAEUS; AITTAMAA, 2000; WESSELINGH; KRISHNA, 2000; ALOPAEUS, 2001; DILMAN; LOTKHOV; KASHIRSKAYA, 2009; SONG et al., 2010; GANDHI, 2012). Além disso, a força motriz para a difusão de uma espécie química i é o gradiente do seu potencial químico, e não diretamente o gradiente de composição, como no caso da lei de Fick.

Por ora, será apresentada aqui uma breve dedução das equações de Maxwell-Stefan. Ressalta-se que o desenvolvimento matemático será conduzido em base molar, visto que essa é a forma amplamente adotada na literatura e, posteriormente, proceder-se-á a transformação das equações obtidas para base mássica, condição imperativa para aplicação das mesmas no contexto do código ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]).

O fluxo difusivo molar em um sistema multicomponente pode ser expresso, segundo a abordagem de Maxwell-Stefan, através da Equação (3.32) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$(\vec{J}) = -c[B]^{-1}(d), \quad (3.32)$$

onde (\vec{J}) é o vetor de fluxos difusivos em base molar, c representa a concentração molar total, (d) é o vetor de forças motrizes e a matriz $[B]$ tem os elementos dados pelas Equações (3.33) e (3.34) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^n \frac{x_k}{D_{ik}} \quad (3.33)$$

$$B_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right), \quad (3.34)$$

onde x representa a fração molar das espécies químicas e D é o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan.

A força motriz para a transferência de massa em nível molecular na abordagem de Maxwell-Stefan, d_i , apresentada na Equação (3.32), depende, conforme discutido anteriormente, do potencial químico segundo a Equação (3.35) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$d_i \equiv \frac{x_i}{RT} \nabla \mu_i|_{T,P}, \quad (3.35)$$

onde x_i é a fração molar da espécie química i , R é a constante universal dos gases, T representa a temperatura, μ_i representa o potencial químico da espécie i e P é a pressão termodinâmica.

Uma vez que, em termos práticos, o potencial químico não é uma grandeza facilmente manipulável, é conveniente convertê-la para uma base mensurável, como a composição da espécie i . Para sistemas compostos de fluidos não ideais, pode-se encontrar a relação para a força motriz apresentada na Equação (3.36) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$d_i \equiv \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j, \quad (3.36)$$

onde x representa a fração molar das espécies químicas e a grandeza Γ_{ij} , a matriz de fatores termodinâmicos em sistemas multicomponentes, é expressa pelas Equações (3.37) e (3.38), quando avaliada na fase líquida e gasosa, respectivamente (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \quad (3.37)$$

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_j}, \quad (3.38)$$

onde δ_{ij} representa o delta de Kronecker, x é a fração molar das espécies químicas, γ_i é o coeficiente de atividade da espécie i e φ_i é o coeficiente de fugacidade da espécie i .

Desta forma, o fluxo difusivo pela abordagem de Maxwell-Stefan assume a forma apresentada na Equação (3.39) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$(\vec{J}) = -c[B]^{-1}[\Gamma](\nabla x), \quad (3.39)$$

onde (\vec{J}) é o vetor de fluxos difusivos molares, c representa a concentração molar total, $[B]$ é a matriz definida segundo as Equações (3.33) e (3.34), $[\Gamma]$ é a matriz de fatores termodinâmicos e (∇x) representa o vetor de gradientes de fração molar das espécies químicas.

Comparando-se as Equações (3.30) e (3.39) pode-se perceber uma relação entre o fluxo difusivo calculado por meio da abordagem de Maxwell-Stefan e aquele calculado através da lei de Fick. Tal relação permite reescrever a lei de Fick para sistemas multicomponentes, originando a *lei de Fick generalizada*, que assume a forma apresentada na

Equação (3.40) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$(\vec{J}) = -c [D] (\nabla x), \quad (3.40)$$

onde (\vec{J}) é o vetor de fluxos difusivos molares, c representa a concentração molar total, $[D]$ é a matriz de coeficientes de difusão de Fick e (∇x) representa o vetor de gradientes de fração molar das espécies químicas.

Pode-se perceber, facilmente, que a relação entre a lei de Fick generalizada e a teoria de Maxwell-Stefan se estabelece por meio da matriz de coeficientes de difusão de Fick, $[D]$, segundo a Equação (3.41) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$[D] = [B]^{-1} [\Gamma], \quad (3.41)$$

onde $[D]$ é a matriz de coeficientes de difusão de Fick, $[B]$ é a matriz definida segundo as Equações (3.33) e (3.34) e $[\Gamma]$ é a matriz de fatores termodinâmicos.

A Equação (3.41) pode ser convenientemente expandida de forma a representar as $n-1$ equações independentes aplicadas na modelagem de transferência de massa em nível molecular em sistemas multicomponentes ($n \geq 3$), conforme a Equação (3.42) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$\begin{aligned} \vec{J}_1 &= -cD_{11}\nabla x_1 - \cdots - cD_{1,n-1}\nabla x_{n-1} \\ \vec{J}_2 &= -cD_{21}\nabla x_1 - \cdots - cD_{2,n-1}\nabla x_{n-1} \\ &\vdots \\ \vec{J}_i &= -cD_{i1}\nabla x_1 - \cdots - cD_{i,n-1}\nabla x_{n-1} \\ \vec{J}_{n-1} &= -cD_{n-1,1}\nabla x_1 - \cdots - cD_{n-1,n-1}\nabla x_{n-1} \end{aligned}, \quad (3.42)$$

onde \vec{J}_i representa o fluxo difusivo em base molar da espécie química i , c é a concentração molar total, D_{ij} é o coeficiente de difusão binário e ∇x_i representa o gradiente de fração molar da espécie química i .

Além disso, a conversão da lei de Fick generalizada em base molar, representada pela Equação (3.30) para base mássica, formato apropriado para aplicações no código ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]), pode ser realizada substituindo-se a concentração total da mistura, c , e a fração molar da espécie i pela massa específica da mistura e a fração mássica da espécie, respectivamente, além da manipulação da matriz $[D]$, de modo a originar a matriz $[D^0]$, em base mássica, segundo o procedimento da Equação (3.43) (TAYLOR; KRISHNA, 1993; LEAHY-

DIOS; FIROOZABADI, 2007):

$$\begin{aligned} [D^0] &= [B^{uo}]^{-1} [Y] [x]^{-1} [D] [x] [Y]^{-1} [B^{uo}] = \\ &= [B^{ou}] [Y] [x]^{-1} [D] [x] [Y]^{-1} [B^{uo}]^{-1}, \end{aligned} \quad (3.43)$$

onde $[D^0]$ é a matriz de coeficientes de difusão de Fick em base mássica, $[Y]$ representa a matriz de frações mássicas das espécies químicas, $[x]$ é a matriz de frações molares das espécies químicas, $[D]$ é a matriz de coeficientes de difusão de Fick em base molar e, finalmente, $[B^{uo}]$ e $[B^{ou}]$ são matrizes de conversão, definidas pelas Equações (3.44) e (3.45) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$B_{ik}^{uo} = \delta_{ik} - Y_i \left(\frac{x_k}{Y_k} - \frac{x_n}{Y_n} \right) \quad (3.44)$$

$$B_{ik}^{ou} = \delta_{ik} - Y_i \left(1 - \frac{Y_n x_k}{x_n Y_k} \right), \quad (3.45)$$

onde δ_{ik} é o delta de Kronecker, Y representa a fração mássica das espécies químicas e x refere-se à fração molar das espécies químicas.

3.3.2 Transferência de massa interfacial

Em sistemas multifásicos, um possível tratamento para a análise de transferência de massa interfacial em regime permanente consiste em considerar que toda resistência concentra-se em uma fina camada adjacente à interface I , segundo o *modelo do filme* (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1960; TAYLOR; KRISHNA, 1993). Para um sistema composto de duas fases, p e q , os fluxos de cada espécie i e, conseqüentemente, o fluxo total, devem ser iguais tanto no filme adjacente à fase p quanto no filme adjacente à fase q , de modo que não haja acúmulo nessa região. Desta forma, é conveniente considerar que toda a resistência à transferência de massa ocorre no filme adjacente a apenas uma das fases (especificamente na fase vapor, no contexto deste trabalho). De acordo com Taylor e Krishna (1993) e Alopaeus (2001), a transferência no interior do filme ocorre por difusão molecular, ou seja, a difusão turbulenta pode ser considerada desprezível, enquanto que na região externa ao filme a difusão molecular é considerada desprezível em relação à difusão turbulenta. Assim, assume-se que o grau de agitação é suficientemente elevado para eliminar os gradientes de composição das

i espécies que compõem a mistura no seio da fase (hipótese de mistura perfeita).

Neste contexto, uma nova grandeza pode ser introduzida: o coeficiente de transferência de massa, k_m , cuja definição formal é dada, em termos molares, para um referencial no seio da fase ou na interface, de acordo com as Equações (3.46) e (3.47), respectivamente (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1960; TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$k_{m,b} = \lim_{N_i \rightarrow 0} \frac{N_{i,b} - x_{i,b}N_t}{c(x_{i,b} - x_{i,I})} \quad (3.46)$$

$$k_{m,I} = \lim_{N_i \rightarrow 0} \frac{N_{i,I} - x_{i,I}N_t}{c(x_{i,I} - x_{i,b})}, \quad (3.47)$$

onde $k_{m,b}$ é o coeficiente de transferência de massa tomando o seio da fase como referência, $N_{i,b}$ representa o fluxo molar da espécie química i no seio da fase, $x_{i,b}$ é a fração molar da espécie química i no seio da fase, N_t refere-se ao fluxo molar total, c é a concentração molar total, $x_{i,I}$ representa a fração molar da espécie química i na interface, $k_{m,I}$ é o coeficiente de transferência de massa tomando a interface como referência e $N_{i,I}$ refere-se ao fluxo molar da espécie química i na interface.

Na prática, a introdução desta grandeza permite a simplificação dos cálculos, à medida em que se despreza os gradientes em direções ortogonais ao vetor normal à interface I , ξ . Considera-se, assim, apenas a diferença de composição da espécie i nas extremidades do filme (no seio da fase e na interface) ponderada pelo comprimento característico. Para um sistema multicomponente, o fluxo da espécie i pode ser descrito, então, em base molar e mássica por meio das Equações (3.48) e (3.49) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$(\vec{J}) = -c \frac{[D]}{\ell} (\Delta x) = -c[k_m](\Delta x) \quad (3.48)$$

$$(\vec{j}) = -\rho \frac{[D^0]}{\ell} (\Delta Y) = -\rho[k_m^0](\Delta Y), \quad (3.49)$$

onde (\vec{J}) é o vetor de fluxos difusivos em base molar, c representa a concentração molar total, $[D]$ é a matriz de coeficientes de difusão de Fick em base molar, ℓ é o comprimento característico, (Δx) refere-se ao vetor de diferenças de fração molar das espécies químicas, $[k_m]$ é a matriz de coeficientes de transferência de massa em base molar, (\vec{j}) representa o vetor de fluxos difusivos em base mássica, ρ é a massa específica, $[D^0]$ é a matriz de coeficientes de difusão de Fick em base mássica, (ΔY)

indica o vetor de diferenças de fração mássica das espécies químicas e, finalmente, $[k_m^0]$ representa a matriz de coeficientes de transferência de massa em base mássica.

Cabe ressaltar que os elementos da matriz de coeficientes de transferência de massa, $[k_m]$, dependem da composição do sistema, uma vez que são diretamente proporcionais aos elementos da matriz de coeficientes de difusão multicomponentes de Fick, obtidos pela abordagem de Maxwell-Stefan.

Além disso, deve-se ressaltar que correlações empíricas baseadas no número adimensional de Sherwood são frequentemente utilizadas para a determinação dos elementos da matriz $[k_m]$ (ALOPAEUS; AITTAMAA; NORDÉN, 1999; ALOPAEUS; NORDÉN, 1999). No entanto, as correlações disponíveis são usualmente derivadas para sistemas binários e fornecem estimativas para os coeficientes de transferência de massa em condições próximas daquelas estabelecidas na definição formal da grandeza, segundo as Equações (3.46) e (3.47), ou seja, considerando que o fluxo da espécie i tende a zero (TAYLOR; KRISHNA, 1993). A Equação (3.50) apresenta a forma genérica de tais correlações (ALOPAEUS; AITTAMAA; NORDÉN, 1999; ALOPAEUS; NORDÉN, 1999):

$$Sh = b \cdot Sc^z, \quad (3.50)$$

onde Sh representa o número adimensional de Sherwood, Sc refere-se ao número adimensional de Schmidt, ao passo que b e z são parâmetros escalares.

Em sistemas multicomponentes pode-se generalizar a Equação (3.50) escrevendo-a em uma forma matricial, segundo a Equação (3.51) (ALOPAEUS; AITTAMAA; NORDÉN, 1999; ALOPAEUS; NORDÉN, 1999):

$$[Sh] = b \cdot [Sc]^z, \quad (3.51)$$

onde $[Sh]$ é a matriz de números adimensionais de Sherwood e $[Sc]$ é a matriz de números adimensionais de Schmidt.

Pode-se observar que a forma das correlações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa apresentada na Equação (3.51) envolve o cálculo de matrizes elevadas a uma potência z . Uma forma simplificada para a realização dessa operação matemática foi proposta por Alopaeus e Nordén (1999). Neste método, uma matriz B , equivalente a uma matriz A elevada a uma potência fracionária, segundo a Equação (3.52), tem seus elementos diagonais e não-diagonais definidos de acordo com as Equações (3.53) e (3.54), respectivamente (ALOPA-

EUS; NORDÉN, 1999):

$$[A]^{r/s} = [B] \quad (3.52)$$

$$B_{ii} = A_{ii}^z \quad (3.53)$$

$$B_{ij} = A_{ij} \frac{A_{ii}^z - A_{jj}^z}{A_{ii} - A_{jj}}, \quad (3.54)$$

onde r , s e z são parâmetros escalares genéricos.

Por meio de manipulação matemática dos números de Sherwood e Schmidt na Equação (3.51), é possível obter uma relação explícita para a matriz de coeficientes de transferência de massa, definida por Alopaeus (2001) na forma da Equação (3.55):

$$[k_m] = c[D] + d[D]^{1-z}, \quad (3.55)$$

onde $[k_m]$ é a matriz de coeficientes de transferência de massa em base molar, $[D]$ representa a matriz de coeficientes de difusão de Fick em base molar e, finalmente, c , d e z representam parâmetros escalares genéricos.

Além disso, na situação onde os fluxos das n espécies que compõem a mistura assumem valores finitos, cenário usual em sistemas multicomponentes, faz-se necessário o emprego de fatores de correção. As Equações (3.56) e (3.57) apresentam a matriz de coeficientes de transferência de massa corrigida, através da matriz de fatores de correção para altas taxas, considerando o referencial de composição no seio da fase e na interface, respectivamente (ALOPAEUS; AITTAMAA, 2000):

$$[k_{m,b}^\bullet] = [k_{m,b}][\Xi_b] \quad (3.56)$$

$$[k_{m,I}^\bullet] = [k_{m,I}][\Xi_I], \quad (3.57)$$

onde $[k_{m,b}^\bullet]$ é a matriz de coeficientes de transferência de massa em base molar corrigidos para altas taxas tomando o seio da fase como referência, $[k_{m,b}]$ representa a matriz de coeficientes de transferência de massa em base molar tomando o seio da fase como referência, $[\Xi_b]$ é a matriz de correção para altas taxas tomando o seio da fase como referência, $[k_{m,I}^\bullet]$ é a matriz de coeficientes de transferência de massa em base molar corrigidos para altas taxas tomando a interface como referência, $[k_{m,I}]$ representa a matriz de coeficientes de transferência de massa em base molar tomando a interface como referência e $[\Xi_I]$

é a matriz de correção para altas taxas tomando a interface como referência.

De acordo com Taylor e Krishna (1993), Alopaeus, Aittamaa e Nordén (1999), Alopaeus e Nordén (1999) e Alopaeus (2001), a matriz de correção para altas taxas introduz no modelo o efeito da curvatura dos perfis de composição na região de transferência de massa, resultante do escoamento convectivo e interação difusiva no local. Existem na literatura diferentes métodos para a obtenção dos elementos da matriz $[\Xi]$. A abordagem mais rigorosa e mais complexa, do ponto de vista computacional, consiste no cálculo dos fatores de correção para altas taxas a partir da solução exata das equações de Maxwell-Stefan (TAYLOR; KRISHNA, 1993). Neste caso, $[\Xi]$ é definida de acordo com as Equações (3.58) e (3.59), considerando como referência a composição no seio da fase p e na interface entre as fases p e q , respectivamente:

$$[\Xi_b] = [\Psi] [\exp[\Psi] - [I]]^{-1} \quad (3.58)$$

$$[\Xi_I] = [\Psi] [\exp[\Psi]] [\exp[\Psi] - [I]]^{-1}, \quad (3.59)$$

onde $[\Xi_b]$ é a matriz de fatores de correção para altas taxas tomando o seio da fase como referência, $[\Psi]$ representa a matriz de fatores de transferência de massa, $[I]$ representa a matriz identidade e $[\Xi_I]$ é a matriz de correção para altas taxas tomando a interface como referência. Os elementos da matriz de *fatores de transferência de massa*, $[\Psi]$, são definidos segundo as Equações (3.60) e (3.61), respectivamente (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$\Psi_{ii} = \frac{N_i}{c\mathcal{D}_{in}/\ell} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^n \frac{N_k}{c\mathcal{D}_{ik}/\ell} \quad (3.60)$$

$$\Psi_{ij} = -N_i \left(\frac{1}{c\mathcal{D}_{ij}/\ell} + \frac{1}{c\mathcal{D}_{in}/\ell} \right), \quad (3.61)$$

onde N_i é o fluxo molar da espécie química i , c é a concentração molar total, \mathcal{D} refere-se ao coeficiente de difusão binário de Maxwell-Stefan e ℓ é o comprimento característico.

Devido ao fato de não haver acúmulo das espécies no interior do filme, o fluxo das n espécies no filme adjacente à fase p é idêntico ao fluxo no filme adjacente à fase q . Diante disso, as matrizes $[\Xi]$, definidas pelas Equações (3.58) e (3.59) apresentam índices intercambiáveis quando analisadas em um filme adjacente.

Por outro lado, pode-se assumir que os elementos da matriz de

coeficientes de difusão de Fick, $[D]$, são constantes ao longo do caminho difusivo no interior do filme. Isso implica em considerar que os coeficientes de difusão são independentes da composição nesta região e, portanto, pode-se utilizar coeficientes médios nos cálculos (TAYLOR; KRISHNA, 1993). Tal abordagem, conhecida como teoria linearizada, foi desenvolvida por Stewart e Prober (1964) e Toor (1964a, 1964b) e sua validade foi comprovada há cerca de duas décadas (SMITH; TAYLOR, 1983; YOUNG; STEWART, 1986). As matrizes de fatores de correção para altas taxas, definidas pelas Equações (3.58) e (3.59), podem, então, ser reescritas de acordo com as Equações (3.62) e (3.63) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$[\Xi_b] = [\bar{\Psi}][exp[\bar{\Psi}] - [I]]^{-1} \quad (3.62)$$

$$[\Xi_I] = [\bar{\Psi}][exp[\bar{\Psi}]] [exp[\bar{\Psi}] - [I]]^{-1}, \quad (3.63)$$

onde $[\Xi_b]$ é a matriz de fatores de correção para altas taxas tomando o seio da fase como referência, $[\bar{\Psi}]$ representa a matriz de fatores de transferência de massa linearizada, $[I]$ é a matriz identidade e $[\Xi_I]$ é a matriz de fatores de correção para altas taxas tomando a interface como referência.

A matriz de fatores de transferência de massa linearizada é descrita pela Equação (3.64) (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$[\bar{\Psi}] = \frac{N_t \ell}{c} [D]^{-1} = \frac{N_t}{c} [\bar{k}_m]^{-1}, \quad (3.64)$$

onde N_t é o fluxo molar total, ℓ representa o comprimento característico, c é a concentração molar total, $[D]$ refere-se à matriz de coeficientes de difusão de Fick em base molar e $[\bar{k}_m]$ é a matriz de coeficientes de transferência de massa médios em base molar.

Deve-se ressaltar que a solução de problemas de transferência de massa interfacial multicomponente, considerando a determinação dos fatores de correção para altas taxas de acordo com as abordagens consideradas acima, leva, obrigatoriamente, a um procedimento iterativo. Alternativamente, dispõe-se de uma classe de métodos explícitos que permitem considerável simplificação do cálculo dos fluxos mássicos das n espécies que compõem o sistema, à medida que dispensam a necessidade de procedimentos iterativos. A derivação destes métodos está

condicionada à aplicabilidade da matriz *bootstrap*⁵ ao problema de interesse (TAYLOR; KRISHNA, 1993; ALOPAEUS; AITTAMAA; NORDÉN, 1999; ALOPAEUS; NORDÉN, 1999). Neste sentido, pode-se citar os métodos de Krishna (KRISHNA, 1979, 1981) e Burghardt e Krupiczka (1975), estendido por Taylor e Smith (1982).

Além disso, a própria matriz de correção para altas taxas, $[\Xi]$, que originalmente contém parcelas nas quais há necessidade do cálculo de *matrizes exponenciais*, pode ser linearizada por meio de expansão em série de potências, de acordo com a Equação (3.65) (ALOPAEUS; AITTAMAA; NORDÉN, 1999). Para esse procedimento, utilizou-se a matriz $[\Xi]$ definida de acordo com a Equação (3.59).

$$[\Xi] = [\bar{\Psi}] \left[\sum_{k=0}^{\infty} \frac{[\bar{\Psi}]^k}{k!} - [I] \right]^{-1} = \left[\sum_{k=1}^{\infty} \frac{[\bar{\Psi}]^{k-1}}{k!} \right]^{-1}, \quad (3.65)$$

onde $[\Xi]$ é a matriz de fatores de correção para altas taxas, $[\bar{\Psi}]$ representa a matriz de fatores de transferência de massa linearizada, $[I]$ indica a matriz identidade e k é um contador.

Em particular, a Equação (3.65) pode ser aproximada por meio de uma linearização em torno da origem, resultando em uma expressão generalizada e substancialmente simples para a matriz de correção para altos fluxos, apresentada na Equação (3.66) (ALOPAEUS; AITTAMAA; NORDÉN, 1999). Além disso, a matriz de coeficientes de transferência de massa corrigidos para altas taxas pode ser obtida, então, pela multiplicação entre a matriz de correção para altas taxas e a matriz de coeficientes de transferência de massa médios, de acordo com a Equação (3.67).

$$[\Xi] = [I] - a[\bar{\Psi}] \quad (3.66)$$

$$[\overline{k_m}][\Xi] = [\overline{k_m}] - \frac{N_t a}{c}[I], \quad (3.67)$$

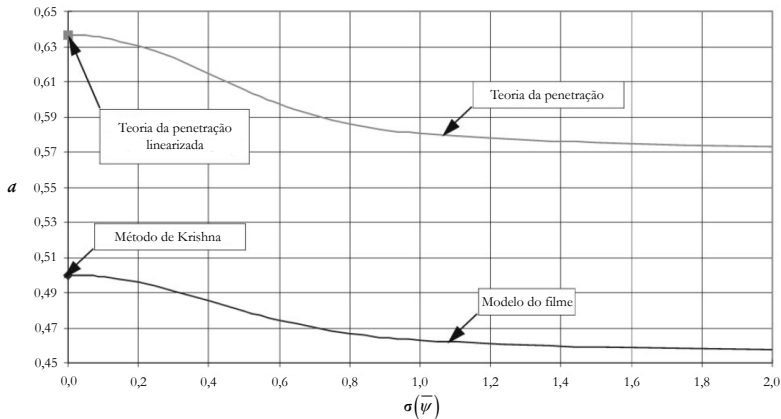
onde $[\Xi]$ é a matriz de fatores de correção para altas taxas, $[I]$ representa a matriz identidade, a é um parâmetro escalar, $[\bar{\Psi}]$ refere-se à matriz de fatores de transferência de massa linearizada, $[\overline{k_m}]$ representa a matriz

⁵A matriz *bootstrap* permite que o fluxo mássico total de uma dada espécie química seja expresso unicamente em função de seu fluxo difusivo. Em outras palavras, a contribuição do fluxo convectivo fica embutida na contribuição difusiva. Logo, elimina-se a necessidade de conhecimento dos fluxos das espécies a cada iteração, procedimento que insere não-linearidades à solução numérica. No entanto, cabe salientar que tal aproximação é válida apenas para poucos casos, conforme pode-se observar em Taylor e Krishna (1993).

de coeficientes de transferência de massa médios em base molar, N_t é o fluxo molar total e c é a concentração molar total.

A Equação (3.66) é especialmente interessante à medida que permite o cálculo da matriz de correção para altas taxas, tanto para o modelo do filme quanto para a teoria da penetração, apenas pela escolha adequada do parâmetro a . Tal parâmetro pode ser obtido por meio de métodos estatísticos. Em particular, Alopaeus, Aittamaa e Nordén (1999) utilizaram uma função normalmente distribuída do valor característico da matriz de fatores de transferência de massa linearizada no intervalo $[-1,1]$, com diferentes níveis de desvio padrão. Os valores encontrados para o parâmetro a estão apresentados na Figura 3.3 tanto para o modelo do filme quanto para a teoria da penetração:

Figura 3.3 – Valores do parâmetro a presente na expressão da matriz de correção para altas taxas linearizada em torno da origem, tanto para o modelo do filme quanto para a teoria da penetração, em função do valor característico da matriz de fatores de transferência de massa linearizada, $\sigma(\bar{\Psi})$.



Fonte: Adaptado de Alopaeus, Aittamaa e Nordén (1999).

Pode-se observar na Figura 3.3 que os valores obtidos para o parâmetro a situam-se na faixa de 0,5 a 0,46 para o modelo do filme e 0,637 a 0,58 para a teoria da penetração. No presente trabalho será utilizado o valor de 0,48 para o parâmetro a , conforme sugestão de Alopaeus, Aittamaa e Nordén (1999). Convém salientar que tal parâmetro

assume valor nulo nas situações onde se despreza a correção para altos fluxos.

3.3.3 Estimação dos coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan

Diante do exposto na seção 3.3, verifica-se que o grau de confiabilidade na estimação dos coeficientes de difusão é um dos fatores que determinam o sucesso da modelagem da transferência de massa por meio do modelo do filme. Desta forma, nesta seção serão apresentados, de forma sucinta, os principais métodos para o procedimento de tal estimativa, orientados para os casos de interesse desta pesquisa.

Segundo Leahy-Dios e Firoozabadi (2007), a estimação dos coeficientes de difusão binários de Maxwell-Stefan, \mathcal{D}_{ij} , pode-se basear na relação de Vignes, originalmente escrita para sistemas binários na forma da Equação (3.68):

$$\mathcal{D}_{ij} = (\mathcal{D}_{ij}^\infty)^{x_i} (\mathcal{D}_{ij}^\infty)^{x_j}, \quad (3.68)$$

onde x representa a fração molar das espécies químicas e \mathcal{D}_{ij}^∞ é o coeficiente de difusão binário de Maxwell-Stefan sob diluição infinita.

Em sistemas multicomponentes, por sua vez, a relação de Vignes pode ser generalizada, de modo a levar em consideração nos cálculos a interação das demais espécies que compõem o sistema sobre cada par i - j , assumindo a forma da Equação (3.69) (LEAHY-DIOS; FIROOZABADI, 2007):

$$\mathcal{D}_{ij} = (\mathcal{D}_{ij}^\infty)^{x_i} (\mathcal{D}_{ij}^\infty)^{x_j} (\mathcal{D}_{ij}^\infty)^{x_k} \quad (3.69)$$

Em particular, o último termo da Equação (3.69) é de difícil estimação, visto que o mesmo não é acessível por meio de experimentos, diferentemente dos dois primeiros termos, que podem ser determinados empiricamente (LEAHY-DIOS; FIROOZABADI, 2007). Diante disso, de acordo com Liu, Vlugt e Bardow (2011), diversos modelos têm sido propostos para o cálculo desse termo, alguns dos quais são apresentados na Tabela 3.2 para comparação.

No contexto do presente trabalho, destaca-se a proposta de Leahy-Dios e Firoozabadi (2007) para o cálculo dos coeficientes binários de difusão de Maxwell-Stefan. Tal abordagem permite estimar \mathcal{D}_{ij} em fase gasosa, líquida e no estado supercrítico de misturas apolares multicomponentes. Para tanto, os referidos coeficientes de difusão são calculados com base na relação de Vignes multicomponente e no modelo

Tabela 3.2 – Modelos para a estimação de interações multicomponentes na relação de Vignes generalizada (LIU; VLUGT; BARDOW, 2011).

Modelo	Expressão
Wesselingh e Krishna ⁶	$\mathcal{D}_{ij}^\infty = (\mathcal{D}_{ij}^\infty \mathcal{D}_{ij}^\infty)^{1/2}$
Kooijman e Taylor ⁷	$\mathcal{D}_{ij}^\infty = (\mathcal{D}_{ik}^\infty \mathcal{D}_{jk}^\infty)^{1/2}$
Krishna e van Baten ⁸	$\mathcal{D}_{ij}^\infty = (\mathcal{D}_{ik}^\infty)^{x_i/x_i+x_j} (\mathcal{D}_{jk}^\infty)^{x_j/x_i+x_j}$
Krishna e van Baten ⁹	$\mathcal{D}_{ij}^\infty = \frac{x_j}{x_i+x_j} (\mathcal{D}_{ik}^\infty) + \frac{x_i}{x_i+x_j} (\mathcal{D}_{jk}^\infty)$
Rehfeldt e Stichlmair ¹⁰	$\mathcal{D}_{ij}^\infty = (\mathcal{D}_{ik}^\infty \mathcal{D}_{jk}^\infty \mathcal{D}_{ij}^\infty \mathcal{D}_{ij}^\infty)^{1/4}$

Fonte: Adaptado de Liu, Vlugt e Bardow (2011).

de Kooijman e Taylor (KOOIJMAN; TAYLOR, 1991), segundo a Equação (3.70) (LEAHY-DIOS; FIROOZABADI, 2007):

$$\mathcal{D}_{ij} = (\mathcal{D}_{ij}^\infty)^{x_i} (\mathcal{D}_{ij}^\infty)^{x_j} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i,j}}^n (\mathcal{D}_{ij}^\infty)^{x_k/2} \quad (3.70)$$

Neste sentido, uma correlação para o cálculo dos coeficientes de difusão binários diluídos foi proposta, assumindo a forma genérica expressa na Equação (3.71) (LEAHY-DIOS; FIROOZABADI, 2007):

$$\frac{cD^\infty}{(cD^0)} = f\left(\frac{\mu}{\mu^0}, T_r, P_r, w\right), \quad (3.71)$$

onde c representa a concentração molar total, D^∞ é o coeficiente de difusão sob diluição infinita, D^0 refere-se ao coeficiente de difusão em concentrações finitas, μ é a viscosidade, μ^0 representa a viscosidade diluída, T_r é a temperatura reduzida, P_r é a pressão reduzida e w representa o fator acêntrico.

Procedeu-se, então, um ajuste de mínimos quadrados da função descrita na Equação (3.71) a um vasto conjunto de dados experimentais (889 pontos), obtidos da literatura (LEAHY-DIOS; FIROOZABADI, 2007),

⁶Wesselingh e Krishna (1990)

⁷Kooijman e Taylor (1991)

⁸Tipo Vignes, Krishna e van Baten (2005)

⁹Tipo Darken, Krishna e van Baten (2005)

¹⁰Rehfeldt e Stichlmair (2007)

resultando na correlação expressa na Equação (3.72):

$$\frac{cD_{21}^{\infty}}{(cD^0)} = A_0 \left(\frac{T_{r,1}P_{r,2}}{T_{r,2}P_{r,1}} \right)^{A_1} \left(\frac{\mu}{\mu^0} \right)^{[A_2(w_1, w_2) + A_3(P_r, T_r)]}, \quad (3.72)$$

onde os índices 1 e 2 referem-se a espécies químicas genéricas, c representa a concentração molar total, D_{21}^{∞} é o coeficiente de difusão sob diluição infinita, D^0 refere-se ao coeficiente de difusão em concentrações finitas, μ é a viscosidade, μ^0 representa a viscosidade diluída, T_r é a temperatura reduzida, P_r é a pressão reduzida e ω representa o fator acêntrico.

Os parâmetros A_0 a A_3 são dados pelas Equações (3.73) a (3.76):

$$A_0 = e^{a_1} \quad (3.73)$$

$$A_1 = 10a_2 \quad (3.74)$$

$$A_2 = a_3 (1 + 10w_1 - w_2 + 10w_1w_2) \quad (3.75)$$

$$A_3 = a_4 (P_{r,1}^{3a_5} - 6P_{r,2}^{a_5} + 6T_{r,1}^{10a_6}) + a_7 T_{r,2}^{-a_6} + a_2 \left(\frac{T_{r,1}P_{r,2}}{T_{r,2}P_{r,1}} \right) \quad (3.76)$$

onde $a_1 = -0,0472$, $a_2 = 0,0103$, $a_3 = -0,0147$, $a_4 = -0,0053$, $a_5 = -0,3370$, $a_6 = -0,1852$, $a_7 = -0,1914$.

O coeficiente de difusão em concentrações finitas, D^0 , pode ser calculado a partir de correlações disponíveis na literatura, as quais devem ser selecionadas de acordo com as características do sistema sob estudo, bem como da disponibilidade de parâmetros. Em sistemas gasosos, a correlação de Gilliland, representada pela Equação (3.77), pode ser utilizada com sucesso. Convém salientar que, apesar de existirem correlações reconhecidamente mais precisas, como a de Füller, tem-se dificuldade em se estimar certos parâmetros, como o diâmetro de colisão, o que inviabiliza sua utilização para sistemas contendo misturas de pseudocomponentes de petróleo, por exemplo.

$$D_{ij}^0 = 4,3 \cdot 10^{-6} \frac{T^{3/2}}{P (v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}, \quad (3.77)$$

onde D_{ij}^0 é o coeficiente de difusão em concentrações finitas, T representa a temperatura, P é a pressão termodinâmica, V refere-se ao volume molar das espécies químicas e M representa a massa molecular.

Além disso, a viscosidade a baixas pressões, μ^0 , presente na Equação (3.72), pode ser calculada por meio da correlação de Stiel e Thodos (1961) de acordo com a Equação (3.79):

$$\mu_i^0 \lambda_i = \begin{cases} 34 \cdot 10^{-8} (T_{r,i})^{0,94}, & \text{se } T_{r,i} < 1,5 \\ 17,78 \cdot 10^{-8} (4,58T_{r,i} - 1,67)^{5/8}, & \text{se } T_{r,i} > 1,5 \end{cases} \quad (3.78)$$

onde i representa uma espécie química genérica, T_r é a temperatura reduzida e o parâmetro λ_i é dado pela seguinte expressão:

$$\lambda_i = \frac{T_{c,i}^{1/6}}{M_i^{1/2} (0,987 \cdot 10^{-5} P_{c,i})^{2/3}}, \quad (3.79)$$

onde T_c é a temperatura crítica, M representa a massa molecular e P_c é a pressão crítica.

Finalmente, a viscosidade diluída da fase gasosa pode ser calculada por meio de uma média ponderada, de acordo com a Equação (3.80) (LEAHY-DIOS; FIROOZABADI, 2007):

$$\mu^0 = \frac{\mu_1^0 M_1^{1/2} + \mu_2^0 M_2^{1/2}}{M_1^{1/2} + M_2^{1/2}} \quad (3.80)$$

3.4 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

3.4.1 Condições necessárias para o equilíbrio de fases

Conforme discutido na seção 3.3, a transferência de massa interfacial em sistemas multicomponentes depende dos gradientes de composição de todas as espécies presentes na mistura. No entanto, deve-se observar que, por se tratar de um sistema multifásico, a definição das composições em tais gradientes não é direta e há que se lançar mão de relações de equilíbrio. Neste trabalho, em particular, foram adotados os fundamentos de equilíbrio de fases prescritos pela termodinâmica clássica.

Neste sentido, um sistema multifásico está em equilíbrio termodinâmico quando há igualdade de temperatura, pressão e potencial químico em todas as fases. Tais condições estão matematicamente expressas nas Equações (3.81) a (3.83) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER;

AZEVEDO, 1998):

$$T^p = T^q = \dots = T^\pi \quad (3.81)$$

$$P^p = P^q = \dots = P^\pi \quad (3.82)$$

$$\mu_i^p = \mu_i^q = \dots = \mu_i^\pi, \quad (3.83)$$

onde p , q e π representam fases genéricas, T é a temperatura, P é a pressão termodinâmica e μ_i representa o potencial químico da espécie i .

De acordo com a discussão iniciada na seção 3.3, o potencial químico não é uma grandeza facilmente mensurável e, portanto, é conveniente reescrevê-lo segundo a Equação (3.84), que o relaciona com a fugacidade¹¹, f , da espécie química correspondente (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998):

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right), \quad (3.84)$$

onde μ_i é o potencial químico da espécie i , μ_i^0 representa o potencial químico de referência, R é a constante universal dos gases, T designa a temperatura, f_i é a fugacidade da espécie química i e f_i^0 é a fugacidade de referência.

Assim, a condição de equilíbrio, expressa pela Equação (3.83), pode ser convenientemente substituída pela relação apresentada na Equação (3.85), ou seja, a igualdade de fugacidade de um determinado componente entre as fases passa a ser a condição necessária para o estabelecimento de equilíbrio termodinâmico, além das condições expressas pelas Equações (3.81) e (3.82):

$$f_i^p = f_i^q = \dots = f_i^\pi, \quad (3.85)$$

onde p , q e π representam fases genéricas e f_i designa a fugacidade da espécie química i .

¹¹A fugacidade pode ser entendida como uma "pressão parcial corrigida". Em sistemas ideais, tal variável iguala-se à pressão parcial do componente puro (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998).

3.4.2 Equilíbrio líquido-vapor - ELV

No caso particular de sistemas constituídos por uma fase no estado líquido e outra no estado vapor, é conveniente definir uma constante de equilíbrio, K_i , que relaciona a composição da espécie química i na fase vapor em equilíbrio com a mesma espécie química na fase líquida (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998; SANDLER, 2006; NESS; ABBOTT; SMITH, 2007), conforme a Equação (3.86):

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i}, \quad (3.86)$$

onde y_i designa a composição da espécie química i na fase vapor e x_i representa a composição da espécie na fase líquida.

Além disso, tem-se, para a fase vapor, a definição de coeficiente de fugacidade¹², φ_i^{vap} , dada segundo a Equação (3.87) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998):

$$\varphi_i^{vap} = \frac{f_i^{vap}}{y_i P}, \quad (3.87)$$

onde f_i^{vap} é a fugacidade da espécie química i na fase vapor, y_i é a composição da espécie na fase vapor e P refere-se à pressão termodinâmica.

Por outro lado, a fugacidade da fase líquida, f_i^{liq} , pode ser convenientemente descrita segundo a Equação (3.88) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998):

$$f_i^{liq} = \gamma_i^{liq} x_i f_i^{0,liq}, \quad (3.88)$$

onde γ_i^{liq} é o coeficiente de atividade da espécie química i na fase líquida, x_i é a composição da espécie na fase líquida e $f_i^{0,liq}$ representa a fugacidade de referência na fase líquida, dada pela Equação (3.89) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998):

$$f_i^{0,liq} = P_i^{sat} \varphi_i^{sat} \exp \left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i}{RT} dP \right), \quad (3.89)$$

onde P_i^{sat} é a pressão de saturação da espécie química, φ_i^{sat} representa o coeficiente de fugacidade de saturação, P é a pressão termodinâmica,

¹²O coeficiente de fugacidade corrige o desvio do vapor saturado em relação ao comportamento do gás ideal correspondente (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998).

v_i é o volume molar da espécie química, R designa a constante universal dos gases e T refere-se à temperatura do sistema.

O termo exponencial na Equação (3.89), conhecido como fator de correção de Poynting¹³ pode ser negligenciado para a maioria dos casos de interesse prático, a exemplo das situações sob estudo neste trabalho, e assume, portanto, um valor unitário (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998).

Assim, por meio de manipulação matemática das Equações (3.86), (3.87), (3.88) e (3.89), pode-se expressar a constante de equilíbrio termodinâmico na interface segundo a Equação (3.90):

$$K_i = \frac{\gamma_i^{liq} \varphi_i^{sat} P_i^{sat}}{\varphi_i^{vap} P}, \quad (3.90)$$

onde K_i expressa a constante de equilíbrio, γ_i^{liq} é o coeficiente de atividade da espécie química i na fase líquida, φ_i^{sat} representa o coeficiente de fugacidade de saturação da espécie, P_i^{sat} designa a pressão de saturação, φ_i^{vap} é o coeficiente de fugacidade da espécie i na fase vapor e, finalmente, P é a pressão termodinâmica.

A forma da Equação (3.90) é generalizada e válida para qualquer sistema, seja ele ideal ou não (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998; SANDLER, 2006; NESS; ABBOTT; SMITH, 2007). Nas seções seguintes serão apresentados os métodos para o cálculo das variáveis presentes na Equação (3.90), a saber: pressão de vapor de cada componente puro, coeficiente de atividade na fase líquida, coeficiente de fugacidade na fase vapor e coeficiente de fugacidade de saturação.

3.4.2.1 Cálculo da pressão de saturação

A pressão de saturação, ou de vapor, de uma espécie química i pode ser determinada por meio da equação de Antoine, que pode ser escrita em uma forma generalizada segundo a Equação (3.91) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998):

$$\ln(P^{sat}) = A + \frac{B}{T + C}, \quad (3.91)$$

¹³O fator de Poynting insere nos cálculos o efeito da pressão sobre a fugacidade do líquido e é desprezível em pressões baixas e moderadas (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998).

onde P^{sat} designa a pressão de saturação, T é a temperatura e A , B e C são parâmetros empíricas.

Os parâmetros da Equação (3.91) são, por sua vez, descritos pelas Equações (3.92) a (3.93) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998):

$$A = \ln(14,696) - \frac{B}{T_b + C} \quad (3.92)$$

$$B = \frac{\ln(P_c) - \ln(14,696)}{\frac{1}{T_c + C} - \frac{1}{T_b + C}} \quad (3.93)$$

$$C = -80, \quad (3.94)$$

onde T_b é a temperatura de ebulição, P_c representa a pressão crítica e T_c expressa a temperatura crítica.

3.4.2.2 Cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida

O coeficiente de atividade na fase líquida corrige o desvio do comportamento da solução real em relação à mistura ideal, na qual as interações entre os componentes puros individuais podem ser desprezadas (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998; SANDLER, 2006; NESS; ABBOTT; SMITH, 2007). A literatura nesta área é vasta e inúmeros modelos foram derivados para o cálculo de γ_i , a exemplo do modelo de Scatchard-Hildebrand (HILDEBRAND; PRAUSNITZ; SCOTT, 1970).

O modelo de Scatchard-Hildebrand baseia-se na teoria da solução regular, definida como aquela na qual o excesso de entropia pode ser desprezado quando os componentes da solução são misturados a temperatura e volume constantes, situação típica de misturas de compostos apolares cujas moléculas não apresentam diferença significativa de tamanho (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998). Desta forma, o coeficiente de atividade, definido pela Equação (3.95), é função apenas das propriedades dos componentes puros:

$$RT \ln \gamma_i = v_i^L \left[\delta_i - \sum_j \phi_j \delta_i \right]^2, \quad (3.95)$$

onde R é a constante universal dos gases, T representa a temperatura,

γ_i é o coeficiente de atividade da espécie química i , v_i^L designa o volume molar na fase líquida e δ_i é o parâmetro de solubilidade.

O parâmetro de solubilidade está relacionado à energia necessária para vaporizar um componente líquido para um estado de gás ideal e é definido segundo a Equação (3.96) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998):

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_{vap} - RT}{v_c} \right)^{1/2}, \quad (3.96)$$

onde R é a constante universal dos gases, T expressa a temperatura, v_c é o volume molar crítico e ΔH_{vap} representa o calor latente de vaporização, que pode ser calculado por meio do método de Kistiakowsky-Watson segundo as Equações (3.97) e (3.98) (PRO/II, 2005):

$$H_{vap} = H_0 \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_b} \right)^{0,38} \quad (3.97)$$

$$H_0 = T_b (7,58 + 4,571 \ln T_b), \quad (3.98)$$

onde H_0 é a entalpia de referência, T_c representa a temperatura crítica, T designa a temperatura e T_b refere-se à temperatura de ebulição.

Além disso, o volume molar na fase líquida das espécies químicas que compõem a mistura pode ser calculado por meio da equação de Chang e Zhao (CHANG; ZHAO, 1990; POLING et al., 2001) (Equação (3.99)):

$$v = v_s \frac{AP_c + C^{(D-T_r)^B} (P - P^{sat})}{AP_c + C (P - P^{sat})}, \quad (3.99)$$

onde v representa o volume molar, v_s é o volume molar de saturação, P_c expressa a pressão crítica, T_r é a temperatura reduzida, P é a pressão termodinâmica e P^{sat} refere-se à pressão de saturação.

Os parâmetros A e B na Equação (3.99) foram modificados por Aalto et al. (1996), segundo as Equações (3.100) e (3.101)

$$A = a_0 + a_1 T_r + a_2 T_r^3 + a_3 T_r^6 + a_4 / T_r \quad (3.100)$$

$$B = b_0 + \omega b_1, \quad (3.101)$$

onde T_r é a temperatura reduzida, ω representa o fator acêntrico e as constantes a_0 a a_4 , b_0 e b_1 , C e D assumem os valores apresentados na Tabela 3.3 (POLING et al., 2001).

Tabela 3.3 – Parâmetros das Equações (3.100) e (3.101), definidos por Aalto et al. (1996).

Parâmetro	Valor
a ₀	-170,335
a ₁	-28,578
a ₂	124,809
a ₃	-55,5393
a ₄	130,01
b ₀	0,164813
b ₁	-0,0914427
C	exp(1)
D	1,00588

Fonte: Adaptado de Poling et al. (2001).

Além disso, o volume molar do líquido saturado pode ser determinado por meio da equação de Rackett, que assume a forma dada na expressão (3.102) (POLING et al., 2001):

$$v_s = v_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}}, \quad (3.102)$$

onde v_s é o volume molar de saturação, v_c representa o volume molar crítico, Z_c expressa o fator de compressibilidade crítico, T é a temperatura e T_c representa a temperatura crítica.

Convém destacar, ainda, que outros modelos podem ser aplicados com sucesso para a predição do coeficiente de atividade de misturas multicomponentes em fase líquida, tais como: NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, dentre outros (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998; SANDLER, 2006; NESS; ABBOTT; SMITH, 2007). A escolha do modelo depende das características das misturas que compõem o sistema de interesse, a exemplo da polaridade dos componentes.

3.4.2.3 Cálculo do coeficiente de fugacidade na fase vapor

Equações de estado cúbicas com dois parâmetros assumem a forma genérica expressa na Equação (3.103) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998):

TENTHALER; AZEVEDO, 1998):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + uv + wb^2}, \quad (3.103)$$

onde P é a pressão termodinâmica, R é a constante universal dos gases, T representa a temperatura, v expressa o volume molar e $a(T)$ é um termo dependente da temperatura.

Em particular, a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972) deriva da Equação (3.103) através da consideração de que $u=1$ e $w=0$. Logo, a equação de SRK assume a forma apresentada na Equação (3.104) (SANDLER, 2006):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (3.104)$$

Os parâmetros da Equação (3.104) são, por sua vez, expressos pelas Equações (3.105) a (3.108) (SANDLER, 2006):

$$a_i(T) = 0,42748 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha_i(T) \quad (3.105)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (3.106)$$

$$\sqrt{\alpha_i(T)} = 1 + M_i \left(1 - \sqrt{\frac{T_i}{T_{c,i}}} \right) \quad (3.107)$$

$$M_i = 0,480 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2, \quad (3.108)$$

onde R é a constante universal dos gases, $T_{c,i}$ representa a temperatura crítica da espécie química i , $P_{c,i}$ é a pressão crítica da espécie i , T expressa a temperatura e ω_i é o fator acêntrico da espécie i .

As constantes a e b são, por sua vez, definidas por meio da regra da mistura, segundo as Equações (3.109) a (3.111) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.109)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.110)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2}, \quad (3.111)$$

onde x expressa a fração molar da espécie química.

O coeficiente de fugacidade na fase vapor pode, então, ser determinado a partir da equação de estado cúbica por meio da expressão apresentada na Equação (3.112) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998):

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z, \quad (3.112)$$

onde φ_i é o coeficiente de fugacidade da espécie química i , R representa a constante universal dos gases, T expressa a temperatura, V é o volume, P refere-se à pressão termodinâmica e Z representa o fator de compressibilidade.

O fator de compressibilidade, Z , é, por sua vez, dado segundo a Equação (3.113) (NASRI; BINOUS, 2007):

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0, \quad (3.113)$$

onde (NASRI; BINOUS, 2007):

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (3.114)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.115)$$

Convém salientar que a aplicação de um método numérico se faz necessária para a determinação das três raízes da Equação (3.113). A menor raiz corresponde ao fator de compressibilidade da fase vapor, enquanto que a maior raiz corresponde ao fator de compressibilidade da fase líquida. Finalmente, no caso particular da equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong, o coeficiente de fugacidade na fase vapor é determinado por meio da Equação (3.116) (RAO et al., 1997):

$$\ln \varphi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{a}{bRT} \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right), \quad (3.116)$$

onde Z é o fator de compressibilidade, R representa a constante universal dos gases e T é a temperatura.

3.5 CONSIDERAÇÕES ACERCA DA TURBULÊNCIA

Segundo Versteeg (1995), o número de Reynolds indica a importância relativa entre as forças inerciais (associadas aos efeitos convectivos) e as forças viscosas. Existe um valor crítico para o número de Reynolds, característico para cada configuração geométrica¹⁴, acima do qual o escoamento é considerado turbulento.

O escoamento turbulento é randômico e caótico. Desta forma, as propriedades do escoamento podem ser decompostas em um valor médio e em uma flutuação temporal, segundo a Equação (3.117) (VERSTEEG, 1995):

$$\phi(t) = \bar{\phi} + \phi'(t), \quad (3.117)$$

onde ϕ representa uma variável genérica, t é o tempo, $\bar{\phi}$ expressa a média da variável genérica e ϕ' refere-se à flutuação temporal da mesma.

No entanto, segundo Patankar (1980), o interesse prático recai sobre a média temporal do escoamento turbulento, de modo que pode-se aplicar uma média (expressa pela Equação (3.3)) sobre as propriedades do escoamento. Consequentemente, novos termos surgem nas equações de conservação, a exemplo dos tensores de Reynolds, do fluxo de calor turbulento e do fluxo difusivo turbulento, que precisam ser tratados matematicamente de modo a se obter um conjunto fechado de equações. Neste contexto surgem os modelos de turbulência. A literatura sobre o assunto é vasta e recomenda-se a leitura das obras clássicas de Patankar (1980), Versteeg (1995), Pope (2000) e Wilcox (2006) para compreensão aprofundada acerca dessa temática. Convém destacar que tais modelos introduzem conceitos como viscosidade e difusividade turbulentas, que permitem que as equações de conservação turbulentas sejam expressas em um formato semelhante ao caso onde se observa escoamento laminar. A diferença reside nas propriedades do escoamento: tem-se uma substituição das propriedades laminares por propriedades efetivas, que levam em conta os efeitos da turbulência (PATANKAR, 1980).

Os modelos de turbulência baseados na média das equações de conservação enquadram-se na categoria denominada RANS (*Reynolds Averaged Navier-Stokes*). Nesta classe, os modelos frequentemente utilizados são o k - ϵ e o k - ω , bem como suas derivações.

¹⁴Em placas planas o escoamento é considerado turbulento quanto $Re_x \sim 5,0 \times 10^5$ (INCROPERA; LAVINE; DEWITT, 2011), onde x é a distância a partir da borda da placa. Por outro lado, em dutos com diâmetro D o escoamento é laminar se $Re_D < 2300$ e turbulento se $Re_D > 4000$ (HOLMAN, 2002).

O modelo SST (*Shear Stress Transport*) $k-\omega$, empregado neste trabalho, baseia-se na conservação das variáveis k e ω , segundo as Equações (3.118) e (3.119) (FLUENT, 2011a):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + \tilde{G}_k - Y_k + S_k \quad (3.118)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \omega u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right) + G_\omega - Y_\omega + D_\omega + S_\omega, \quad (3.119)$$

onde ρ é a massa específica, t é o tempo, u expressa um componente do vetor velocidade, x representa a posição e k e ω são as variáveis turbulentas. Além disso, \tilde{G}_k representa a geração de energia cinética turbulenta por meio dos gradientes médios de velocidade. O termo G_ω , por sua vez, representa a geração da variável ω . Γ_k e Γ_ω computam a difusividade efetiva das variáveis k e ω . Por outro lado, Y_k e Y_ω representam a dissipação turbulenta das variáveis k e ω . Finalmente, D_ω expressa a difusão cruzada e S_k e S_ω são termos fonte (customizáveis) (FLUENT, 2011a).

O detalhamento das variáveis das Equações (3.118) e (3.119) foge do escopo deste trabalho. Recomenda-se a leitura de Fluent (2011a) para maiores detalhes.

Convém salientar, ainda, que a turbulência pode ser tratada por meio da abordagem LES (*Large Eddy Simulation*), na qual as equações de conservação de quantidade de movimento são filtradas e apenas as escalas de turbulência superiores ao tamanho dos elementos da malha são capturadas. Por essa via é possível captar detalhes não observáveis por meio dos modelos RANS, embora o custo computacional para tal seja elevado. Além disso, assim como discutido na seção 3.2, a solução exata das equações de conservação por meio da abordagem DNS (*Direct Numerical Simulation*) elimina a necessidade de utilização de aproximações nas equações de conservação e, portanto, permitem capturar, com riqueza de detalhes, todos os fenômenos, inclusive os efeitos turbulentos, localmente e com grande precisão. Do ponto de vista descritivo, a abordagem DNS é a mais completa e robusta, porém o custo computacional para tal é extremamente elevado e proibitivo para a análise de problemas reais, especialmente no que se refere a sistemas multifásicos.

Versteeg (1995) exemplifica a dificuldade computacional para a aplicação da abordagem DNS. Em um domínio com 0,1 por 0,1 m, no qual existe escoamento turbulento com alto número de Reynolds,

o comprimento característico das escalas de turbulência varia entre 10 e 100 μm . Desta forma, seria necessária a construção de uma malha numérica com 10^9 a 10^{12} elementos e um passo de tempo de, aproximadamente, 100 μs para capturar todos os fenômenos. Assim, haveria uma elevada demanda por recursos computacionais (em termos de *hardware*) para a condução de simulações numéricas por esta via.

No Apêndice B está apresentado um resumo dos cálculos utilizados neste trabalho, além da determinação das propriedades físicas.

4 MÉTODO NUMÉRICO

4.1 MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS

Nesta seção serão apresentados os fundamentos do método dos volumes finitos (MVF), estratégia utilizada pelo *software* ANSYS® CFD (FLUENT®) para a solução numérica das equações de conservação, expressas pelas Equações (3.15) a (3.18) no contexto deste estudo. Segundo Soares (2005) e Versteeg (1995), o método consiste, em linhas gerais, nos seguintes passos:

- integração das equações de conservação nos volumes de controle;
- discretização das equações integradas;
- solução iterativa do sistema de equações algébricas.

Em particular, a integração das equações em todas as células no domínio de cálculo assegura a conservação das propriedades (SOARES, 2005) e é, portanto, o grande atrativo do MVF quando comparado a outros métodos numéricos. Segundo Ropelato (2008), a literatura sobre tal método é vasta. Porém, pode-se destacar as obras de Patankar (1980), Versteeg (1995) e Maliska (2004).

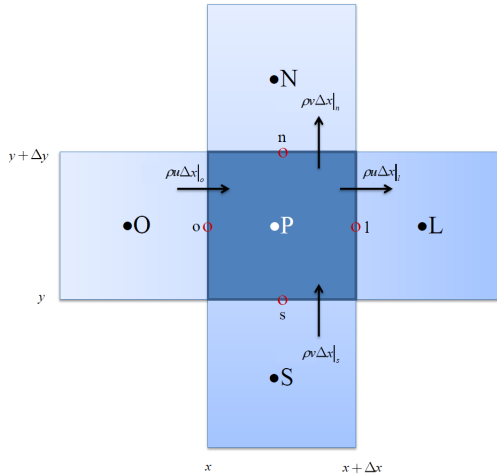
4.1.1 Considerações acerca da solução numérica por meio do método dos volumes finitos

Segundo Maliska (2004), a partir do volume de controle elementar, representado esquematicamente na Figura 4.1, os balanços para a propriedade genérica ϕ são conduzidos, resultando no conjunto de equações contínuas de conservação (Equações (3.15) a (3.18)). Particularmente, a Figura 4.1 apresenta o balanço global de massa no volume de controle.

As equações de conservação obtidas são, então, integradas segundo a Equação (4.1) (VERSTEEG, 1995):

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) dV + \int_V \nabla \cdot (\rho\vec{v}\phi) dV + \int_V -\nabla \cdot (\Gamma\phi) \cdot dV = \int_V S^\phi dV, \quad (4.1)$$

Figura 4.1 – Representação esquemática de um volume de controle elementar.



Fonte: Adaptado de Maliska (2004).

onde t é o tempo, V indica o volume, ρ representa a massa específica, ϕ refere-se a uma variável genérica conservável, \vec{v} é o vetor velocidade, Γ refere-se a um termo difusivo e, finalmente, S^ϕ representa um termo fonte da variável genérica ϕ .

Além disso, pode-se lançar mão do teorema da divergência de Gauss, enunciado segundo a Equação (4.2):

$$\int_A \vec{v} \cdot \vec{n} dA = \int_V \nabla \cdot \vec{v} dV, \quad (4.2)$$

onde V é o volume, ϕ representa uma variável conservável genérica, A indica a área e \vec{n} representa um vetor unitário normal.

A aplicação da identidade apresentada na Equação (4.2) à Equação (4.1) resulta, então, na Equação (4.3), integrada no volume

de células e em todas as suas superfícies (VERSTEEG, 1995):

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) dV + \int_A (\rho\vec{v}\phi \cdot \vec{n}) dA - \int_A \Gamma \nabla\phi \cdot \vec{n} dA = \int_V S^\phi dV, \quad (4.3)$$

onde t é o tempo, V é o volume, ρ representa a massa específica, ϕ refere-se a uma variável conservável genérica, \vec{v} é o vetor velocidade, \vec{n} indica um vetor unitário normal, A representa a área, Γ refere-se ao termo difusivo e, finalmente, S^ϕ representa o termo fonte para a variável ϕ .

Na Equação (4.3), o primeiro termo representa a dependência temporal da solução, o segundo termo representa a contribuição convectiva, o terceiro termo representa a contribuição difusiva e, finalmente, a quarta parcela representa o termo fonte.

A próxima etapa executada pelo método numérico consiste na discretização das equações de conservação integradas, representadas genericamente pela Equação (4.3). Patankar (1980) apresenta em detalhes tal procedimento.

4.2 USER DEFINED FUNCTION (UDF)

Nesta seção serão apresentados aspectos gerais acerca do conjunto de rotinas de programação utilizadas para implementações de algoritmos numéricos externos no *software* ANSYS® CFD (FLUENT®), conhecido como *user defined functions* ou *UDFs*. Em particular, a aplicação das UDFs no contexto de escoamentos multifásicos será destacada.

UDFs são escritas na linguagem de programação C e podem ser acopladas dinamicamente ao *solver* do *software* ANSYS® CFD (FLUENT®) com o objetivo de estender sua capacidade padrão. Dentre as aplicações das UDFs, pode-se citar (FLUENT, 2011b):

- customização de condições de contorno, propriedades de materiais, reações superficiais e volumétricas, termos fonte, etc.;
- ajuste dos valores calculados a cada iteração;
- inicialização da solução.

A programação por meio de UDFs baseia-se em um conjunto de *macros* que permitem acesso direto a diversas variáveis no nível do

solver. Um caminho de duas vias pode, então, ser estabelecido: uma vez acessadas, as variáveis podem ser utilizadas para a definição de funções na rotina computacional e, por sua vez, tais funções interagem com o *solver*, atualizando o procedimento numérico conforme a customização do usuário.

4.2.1 Terminologia adotada em UDFs

Para a correta interpretação e produção de UDFs, faz-se necessário compreender um conjunto de terminologias relativas à estrutura da malha computacional.

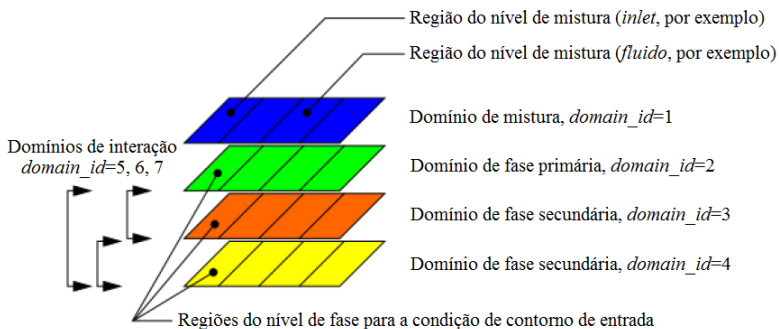
Conforme discutido na seção 4.1.1, na solução numérica de problemas por meio do método dos volumes finitos (MVF), o domínio de cálculo é particionado em volumes de controle ou células (FLUENT, 2011b). Cada célula, por sua vez, é definida por um conjunto de nós, contornos (faces) e um centro. O *software* ANSYS® CFD (FLUENT®), por sua vez, organiza o conjunto de células, definindo o(s) domínio(s), a conectividade entre as unidades, bem como a ordem das células, nós e faces.

A estrutura de dados que armazena informações acerca de um conjunto de células, nós e/ou faces é denominada *thread*. Neste contexto, um conjunto de células é definido como *cell thread*, enquanto que os conjuntos de faces são definidos como *face threads*. Assim, *cells threads* podem representar regiões distintas dentro do domínio de cálculo, a exemplo de uma região fluida e uma região porosa, e assim por diante. Já as *face threads* designam diferentes regiões de contorno no domínio, a exemplo do *inlet* e *outlet*, paredes, etc. Na programação de UDFs, ponteiros podem ser passados para as funções e permitem acesso às variáveis relativas a cada conjunto de células e/ou faces. Além disso, o conjunto de nós, *cells threads* e *face threads* define uma estrutura de dados denominada *domínio* (FLUENT, 2011b).

No contexto de sistemas multifásicos, as terminologias apresentadas acima são definidas com base em cada fase. A Figura 4.2 representa, esquematicamente, as estruturas de dados típicas desses sistemas.

Assim, nos sistemas multifásicos, existe um domínio global que reúne todas as fases, denominado *superdomain*. Cada fase, por sua vez, ocupa um domínio individual denominado *subdomain*. Além disso, existem domínios de interação entre as fases (que permitem a troca de informação entre as mesmas, como taxa de transferência de calor e massa), denominados *in'interaction domain*. Do mesmo modo, conjuntos

Figura 4.2 – Representação esquemática da hierarquia de domínios e regiões durante a construção de UDFs em sistemas multifásicos.



Fonte: Adaptado de Fluent (2011b).

de células, nós e/ou faces associados ao *superdomain* são denominados *superthreads*, enquanto que os conjuntos associados a cada fase são denominados *subthreads* (FLUENT, 2011b). A vantagem dessa organização é facilmente compreendida, visto que a mesma permite o acesso a uma variável compartilhada por todas as fases, a exemplo da pressão, ou relativa a uma fase individual, como a concentração de uma determinada espécie química.

Percorrendo a Figura 4.2 na direção vertical, orientada de cima para baixo, o *domínio de mistura* pode representar o conjunto de duas fases, líquido e vapor, por exemplo, enquanto o *domínio de fase primária* e o *domínio de fase secundária* referem-se a cada uma das fases, líquido ou vapor, individualmente. Convém salientar, no entanto, que, em sistemas constituídos por fase(s) contínua(s) e dispersa(s), o domínio de fase primária é sempre associado à fase contínua, enquanto que o(s) domínio(s) de fase secundária são associados à(s) fase(s) dispersa(s).

5 METODOLOGIA EMPREGADA

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos numéricos adotados neste estudo. Em particular, serão discutidos os aspectos referentes à geometria e à malha numérica, o *setup* do problema no código de CFD, a solução das equações e os critérios de convergência, bem como a implementação e o acoplamento do código desenvolvido para a modelagem das taxas de transferência na interface.

5.1 GEOMETRIA E MALHA NUMÉRICA

O domínio computacional consistiu em uma geometria planar com comprimento variando de 10 a 30 m, dependendo do caso estudado, e 0,05 m de espessura. Com exceção das condições de contorno de entrada e saída, todas as demais faces foram designadas com condição de simetria, de modo a eliminar efeitos de parede durante os cálculos. Assim, obteve-se um domínio computacional pseudo-1D, no qual as variáveis foram avaliadas somente na direção longitudinal.

Convém salientar que tal geometria foi adotada de modo a aproximar as simulações conduzidas por meio do código de CFD daquelas conduzidas no simulador de processos PRO/II[®].

De modo a avaliar a dependência dos resultados em relação à malha computacional, dois esquemas de discretização espacial foram utilizados:

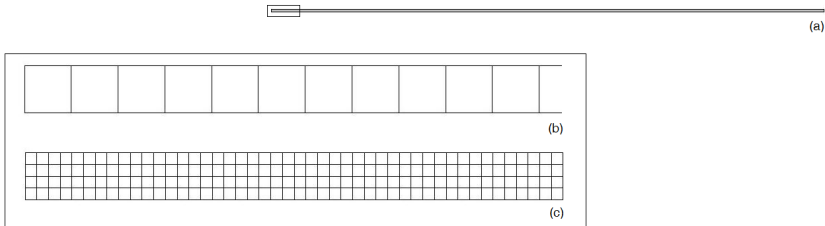
1. células distribuídas com espaçamento uniforme na direção longitudinal (elementos com aresta de 50,0 mm);
2. células distribuídas com espaçamento uniforme na direção longitudinal e radial (elementos com aresta de 12,5 mm).

A Figura 5.1 ilustra as malhas numéricas avaliadas.

5.2 *SETUP* DO PROBLEMA NO CÓDIGO DE CFD

Conforme discutido ao longo dos capítulos anteriores, as simulações numéricas foram conduzidas no código comercial ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]), versão 14.0 (FLUENT, 2011a). Em particular, o solver *pressure-based* 2D com dupla precisão (2ddp) foi utilizado nos cálculos.

Figura 5.1 – Representação esquemática (a) do domínio computacional e (b, c) das malhas numéricas utilizadas.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Duas abordagens distintas foram empregadas para a especificação da condição de contorno de entrada (*inlet*), a saber: vazão mássica e velocidade, dependendo do estudo de caso. Por outro lado, na condição de contorno de saída (*outlet*) especificou-se pressão manométrica nula em todos os casos.

A alimentação do sistema consistiu em uma fase vapor (primária, contínua) e uma fase líquida (secundária, dispersa). Convém salientar que cada fase foi alimentada com velocidade, temperatura e composição distintas, porém o mesmo campo de pressão foi compartilhado por ambos os subdomínios.

O modelo de dois fluidos (FLUENT, 2011a) foi adotado para o cálculo do escoamento bifásico. Desta forma, as equações governantes foram tratadas por meio da hipótese do contínuo interpenetrante (WÖRNER, 2003; ISHII; HIBIKI, 2011), conforme discutido no capítulo 3, seção 3.2.

Além disso, a discretização das equações governantes e das relações constitutivas foi realizada por meio do método dos volumes finitos (MVF), apresentado no capítulo 4, seção 4.1. O acoplamento pressão-velocidade foi resolvido de modo segregado por meio do algoritmo SIMPLE com acoplamento de fase (VASQUEZ; IVANOV, 2000), os gradientes foram avaliados por meio do método dos mínimos quadrados baseado em células e a discretização espacial foi conduzida por meio do esquema numérico *first-order upwind*.

A transferência de calor interfacial, representada pelo termo Q_{pq} na Equação (3.18), foi modelada por meio da Equação (3.27). Em particular, o coeficiente de transferência de calor, h , foi calculado por meio da correlação de Ranz-Marshall (Equação (3.28)).

Além disso, a transferência de quantidade de movimento entre as fases foi levada em consideração e o coeficiente de arrasto, termo K_{pq} na Equação (3.17), foi modelado por meio da correlação de Schiller-Naumann. Por outro lado, as forças externas, de empuxo e de massa virtual, correspondentes aos termos \vec{F}_q , $\vec{F}_{lift,q}$ e $\vec{F}_{vm,q}$ na Equação (3.17), foram desprezadas.

Todos os cálculos foram conduzidos em estado estacionário. Logo, os termos transientes nas equações governantes foram negligenciados. Em particular, o modelo do filme foi adotado para a representação dos fenômenos de transferência interfacial e assumiu-se que toda a resistência à transferência de massa concentrou-se no filme da fase vapor.

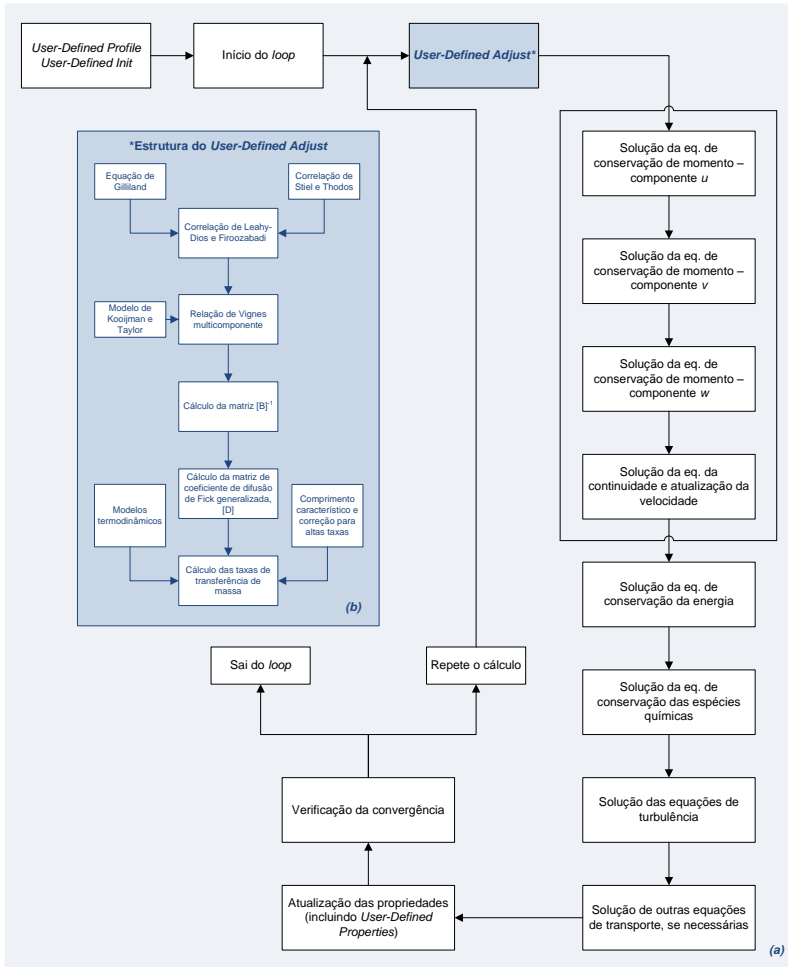
5.3 MODELAGEM DA TRANSFERÊNCIA INTERFACIAL

A descrição do fenômeno de transferência de massa multicomponente se baseou nas equações de Maxwell-Stefan, apresentadas no capítulo 3, seção 3.3. Por sua vez, o equilíbrio termodinâmico na interface foi calculado por meio da abordagem $\gamma - \varphi$ e da lei de Raoult, conforme discutido no capítulo 3, seção 3.4. O coeficiente de atividade na fase líquida, γ_i , foi calculado por meio do modelo de Scatchard-Hildebrand, enquanto que a fugacidade na fase vapor foi determinada por meio da equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong.

Uma *User Defined Function* (UDF) foi construída para o cálculo do equilíbrio termodinâmico e dos fluxos mássicos na interface (vide Apêndice A). Convém salientar que o código desenvolvido consistiu em um aprimoramento da rotina computacional desenvolvida por Ropelato et al. (2010), no qual uma versão simplificada da lei de Fick multicomponente, onde o fluxo difusivo de cada espécie é independente dos demais fluxos, foi empregada e a abordagem $\gamma - \varphi$ foi utilizada para o cálculo do equilíbrio termodinâmico. A Figura 5.2 ilustra o fluxo de dados durante o processo iterativo no código de CFD.

Em particular, o cálculo da taxa de transferência de massa foi realizado por meio da *macro* denominada *User-Defined Adjust*. Em tal rotina foram implementadas as equações de Maxwell-Stefan e a lei de Fick generalizada, além de correlações acessórias necessárias para o cálculo das propriedades. Como se pode observar na Figura 5.2, a rotina implementada foi dinamicamente acoplada ao solver do *software* ANSYS® CFD (FLUENT®), de modo que os valores por ela calculados foram utilizados diretamente na atualização da solução das equações

Figura 5.2 – Fluxo de informação durante a solução iterativa das equações de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies químicas no *software* ANSYS® CFD (FLUENT®). O esquema indica o acoplamento entre a rotina implementada na linguagem de programação C (UDF) e o solver do código de CFD.



Fonte: (a) adaptado de Fluent (2011b), (b) desenvolvido pelo autor.

de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies químicas (Equações (3.15) a (3.18)). A cada iteração, por sua vez, a rotina era atualizada e o procedimento foi repetido até que se alcançasse convergência da solução, segundo critérios pré-estabelecidos.

Para o cálculo da matriz de coeficientes de transferência de massa assumiu-se um número de Sherwood, Sh , constante e igual a 6,0. Tal valor é tipicamente utilizado em escoamento em altas taxas.

Convém salientar ainda que as derivadas expressas nas equações de fatores de correção termodinâmicos (Equações (3.37) e (3.38)) foram desprezadas e tais termos foram, portanto, igualados ao delta de Kronecker ($\Gamma_{ij} = \delta_{ij}$). Em outras palavras, as misturas foram consideradas ideais.

Nas seções 5.4 e 5.5 serão apresentadas as condições utilizadas nos estudos de caso adotados.

5.4 ESTUDO PRELIMINAR - TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM UMA MISTURA BINÁRIA

Um estudo preliminar foi conduzido com uma mistura binária constituída de ar e água. A Tabela 5.1 apresenta os valores especificados na condição de contorno de entrada para ambas as fases.

Tabela 5.1 – Condições especificadas na condição de contorno de entrada para a simulação numérica de transferência de calor e massa em uma mistura binária composta por ar e água.

Fase	Espécie	v (m·s ⁻¹)	T (K)	Fração mássica
Líquido	Água	0,05	295,15	1,00000
	Ar			0,00000
Vapor	Água	0,50	303,15	0,01325
	Ar			0,98675

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O comprimento característico da fase secundária¹⁵ foi especifi-

¹⁵O comprimento característico representa a espessura do filme, ℓ , introduzida no capítulo 3. Em particular, essa quantidade foi utilizada na rotina computacional implementada em linguagem C para o cálculo da taxa de transferência de massa conforme a descrição apresentada na seção 3.3; no código de CFD o valor foi utilizado para a definição da área disponível para transferência de massa.

cado com o valor constante de $5,0 \times 10^{-4}$ m. Além disso, especificou-se um valor de tensão superficial constante e igual a $7,2 \times 10^{-2}$ N·m⁻¹.

A fase vapor foi modelada como um gás ideal. A fração volumétrica de líquido na alimentação foi fixada em 10 % do volume alimentado. Além disso, todos os estudos numéricos foram conduzidos sob pressão atmosférica padrão (101.325 Pa).

Os resultados preditos por meio do código de CFD foram validados por comparação direta com valores obtidos a partir de uma carta psicrométrica padrão para a mistura ar-água, nas mesmas condições operacionais utilizadas nas simulações. Os desvios entre os valores de referência e as predições numéricas foram calculados por meio da Equação (5.1).

$$Erro (\%) = \left(\frac{\phi_{CFD} - \phi_{referência}}{\phi_{referência}} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

O cálculo do número de Reynolds para este sistema forneceu o valor aproximado de $1,26 \times 10^3$. Desta forma, não foi necessária a utilização de modelos de turbulência para este caso, visto que o regime de escoamento era laminar.

Finalmente, os critérios de convergência adotados na solução das equações de conservação encontram-se resumidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Critérios de convergência adotados no estudo preliminar, com mistura binária.

Equação	Fase	Critério
Quantidade de movimento	Líquida Vapor	$1,0 \times 10^{-8}$
Massa	Líquida Vapor	$1,0 \times 10^{-8}$
Energia	Líquida Vapor	$1,0 \times 10^{-4}$
Espécie química	Líquida Vapor	$1,0 \times 10^{-3}$
Fração volumétrica	Líquida	$1,0 \times 10^{-8}$

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Em resumo, as condições operacionais empregadas neste estudo estão apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Resumo das condições operacionais adotadas no estudo numérico da mistura binária ar-água.

Parâmetro	Condição
Mistura	Binária (água e ar)
Regime	Estacionário
Escoamento	Laminar ($Re \sim 1,26 \times 10^3$)
Modelos de equilíbrio	Raoult e $\gamma - \varphi$

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

5.4.1 Avaliação de mistura binária de hidrocarbonetos

De modo a avaliar a capacidade preditiva do código desenvolvido quanto aos fenômenos de condensação e evaporação, dois estudos foram conduzidos com a mistura binária composta por metano e n-pentano. Tais estudos foram organizados da seguinte maneira:

1. predição da evaporação do n-pentano e condensação do metano;
2. predição da condensação do n-pentano e evaporação do metano.

A Tabela 5.4 apresenta as condições operacionais designadas na entrada do domínio computacional.

Tabela 5.4 – Condições operacionais designadas na condição de contorno de entrada nos dois estudos de caso com mistura binária de hidrocarbonetos.

Caso	Fase	Espécie	\dot{m} ($kg \cdot s^{-1}$)	Y_i	T (K)
1	Líquida	Metano	0,01	0,750000	313,150
		n-Pentano		0,250000	
	Vapor	Metano		0,900000	423,150
		n-Pentano		0,100000	
2	Líquida	Metano	0,01	1,000000	313,150
		n-Pentano		0,000000	
	Vapor	Metano		0,750000	423,150
		n-Pentano		0,250000	

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O cálculo do número de Reynolds forneceu os valores aproximados de $9,1 \times 10^2$ e $1,17 \times 10^3$ para os casos 1 e 2, respectivamente. Desta forma, não foi necessária a utilização de modelos de turbulência para este caso, visto que o regime de escoamento era laminar.

As demais condições operacionais foram designadas de modo semelhante aos procedimentos apresentados na seção 5.4, referentes à mistura binária de água e ar.

Em resumo, as condições operacionais empregadas neste estudo estão apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Resumo das condições operacionais adotadas no estudo numérico da mistura binária de hidrocarbonetos.

Parâmetro	Condição
Mistura	Binária (metano e n-pentano)
Regime	Estacionário
Escoamento	Laminar ($Re_{máximo} \sim 1,17 \times 10^3$)
Modelos de equilíbrio	Raoult

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

5.5 TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM UMA MISTURA MULTICOMPONENTE

Uma vez que o modelo foi avaliado em um sistema simplificado (mistura binária) e os valores preditos foram validados com dados confiáveis extraídos da carta psicrométrica para a mistura água-ar, um estudo foi conduzido com uma mistura multicomponente constituída por quatro hidrocarbonetos puros (n-pentano, n-hexano, n-octano e metano).

Em particular, a precisão do modelo para a predição do comportamento de misturas multicomponentes foi avaliada por comparação direta entre os resultados de equilíbrio fornecidos pelo código de CFD e simulações de *flash* adiabático (equilíbrio) conduzidas no simulador de processos em estado estacionário denominado PRO/II[®] (PRO/II, 2005), versão 8.2. Convém salientar que tal *software* é amplamente utilizado em atividades de engenharia de diversas companhias ao redor do mundo, desde a concepção do processo até a avaliação de condições operacionais.

A Tabela 5.6 apresenta as vazões mássicas das correntes de alimentação, bem como das correntes de equilíbrio de ambas as fases obtidas na simulação conduzida no PRO/II[®]. As fases líquido e vapor foram alimentadas no tanque *flash* a 313,15 e 423,15 K, respectivamente, enquanto a temperatura no equipamento foi mantida a 337,50 K. Além disso, a pressão no recipiente foi designada com o valor de 98.066,49 Pa.

Tabela 5.6 – Resultados de vazão mássica ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) obtidos na simulação de *flash* adiabático conduzidas no PRO/II[®].

Corrente	Espécie	Líquido	Vapor
Alimentação	n-Pentano	0,0000	900,0028
	n-Hexano	1.800,0004	900,0002
	n-Octano	1.800,0048	900,0024
	Metano	0,0000	900,0027
Equilíbrio	n-Pentano	74,9137	825,0892
	n-Hexano	516,6323	2.183,3683
	n-Octano	1.681,3646	1.018,6312
	Metano	0,7989	899,2038

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os valores apresentados na Tabela 5.6 foram tratados de modo a adequá-los às dimensões do domínio pseudo-1D, utilizado nas simulações em CFD. Com base na relação entre a vazão mássica total das fases líquida e vapor dadas na Tabela 5.6, as vazões de alimentação correspondentes aos estudos em CFD foram designadas com o valor de $1,0 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, tanto para a fase líquida quanto para a fase vapor. No entanto, uma razão de velocidades entre as fases foi definida na condição de contorno de entrada, com base na Equação (5.2):

$$v_{liq/vap} = \frac{\dot{m}_{liq} \cdot \rho_{liq}}{\dot{m}_{vap} \cdot \rho_{vap}} \quad (5.2)$$

que forneceu o valor $v_{liq/vap}=1,744698 \times 10^{-3}$.

Na Tabela 5.7 estão apresentadas as composições das fases líquida e vapor designadas na condição de contorno de entrada do domínio pseudo-1D, calculadas a partir do caso simulado no PRO/II[®]. Além disso, as temperaturas de ambas as fases são mostradas.

O comprimento característico da fase secundária foi designado

Tabela 5.7 – Composição e temperatura das fases líquida e vapor na condição de contorno de entrada do domínio computacional.

Fase	Espécie	Y_i	T (K)
Vapor	n-Pentano	0,25	423,15
	n-Hexano	0,25	
	n-Octano	0,25	
	Metano	0,25	
Líquido	n-Pentano	0,00	313,15
	n-Hexano	0,50	
	n-Octano	0,50	
	Metano	0,00	

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

com o mesmo valor utilizado no estudo com mistura binária, descrito na seção 5.4. No entanto, para a mistura multicomponente adotou-se o valor de tensão superficial constante e igual a $1,7 \times 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$.

Convém salientar que em todas as simulações não se observou *backflow*. Assim, as condições especificadas na saída (*outlet*) do domínio não influenciaram os resultados simulados.

Finalmente, os resultados de composição e temperatura de equilíbrio em ambas as fases foram verificados com os resultados obtidos a partir do *software* PRO/II[®] segundo a Equação (5.1). Em particular, duas situações distintas foram avaliadas nas simulações conduzidas por meio do código de CFD:

1. apenas o mecanismo difusivo foi considerado para a transferência de massa na interface;
2. a correção para altas taxas e a contribuição do mecanismo convectivo de transferência de massa na interface foram considerados, além do mecanismo difusivo.

O cálculo do número de Reynolds, neste estudo, resultou no valor aproximado de $2,34 \times 10^5$. Desta forma, o regime de escoamento é considerado turbulento e o modelo de turbulência SST $k-\omega$, descrito na seção 3.5, foi empregado (FLUENT, 2011a).

Além disso, convém salientar que os critérios de convergência adotados neste estudo encontram-se resumidos na Tabela 5.8

Em resumo, as condições operacionais empregadas neste estudo estão apresentadas na Tabela 5.9.

Tabela 5.8 – Critérios de convergência (resíduos absolutos) adotados no estudo com mistura multicomponente.

Equação	Fase	Crítério
Quantidade de movimento	Líquida Vapor	$1,0 \times 10^{-4}$
Massa	Líquida Vapor	$1,0 \times 10^{-5}$
Energia	Líquida Vapor	$1,0 \times 10^{-5}$
Espécie química	Líquida Vapor	$1,0 \times 10^{-4}$
Variáveis turbulentas (k e ω)	Líquida Vapor	$1,0 \times 10^{-3}$
Fração volumétrica	Líquida	$1,0 \times 10^{-4}$

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Tabela 5.9 – Resumo das condições operacionais adotadas no estudo numérico com a mistura multicomponente.

Parâmetro	Condição
Mistura	Multicomponente (n-pentano, n-hexano, n-octano e metano)
Regime	Estacionário
Escoamento	Turbulento ($Re \sim 2,34 \times 10^5$, modelo SST $k - \omega$)
Modelos de equilíbrio	Raoult e $\gamma - \varphi$

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

5.5.1 Cálculo das propriedades físicas

As propriedades físicas das misturas, tanto na fase líquida quanto na fase vapor, foram calculadas a partir das propriedades dos componentes puros, disponíveis na obra de Poling et al. (2001).

Conforme comentado na seção anterior, a fase vapor foi considerada gás ideal. Portanto, a massa específica de tal fase foi calculada por meio da Equação (5.3):

$$\rho = \frac{P_{op} + P}{RT \sum_{k=1}^n Y_i / MM_i}, \quad (5.3)$$

onde ρ é a massa específica da mistura, P_{op} representa a pressão de referência (atmosférica), P refere-se à pressão do sistema, R é a constante universal dos gases, T indica a temperatura, Y_i indica a fração mássica da espécie química i e MM_i é a massa molecular da espécie.

Por outro lado, adotou-se valores de massa específica dependentes da composição para a fase líquida, por meio de regra de mistura com base no volume expressa na Equação (5.4):

$$\rho = \frac{1}{\sum_{k=1}^n Y_i / \rho_i}, \quad (5.4)$$

onde ρ representa a massa específica da mistura, Y_i é a fração mássica da espécie química i e ρ_i representa a massa específica da espécie química.

Além disso, a viscosidade e a condutividade térmica de ambas as fases foram determinadas por meio de regra de mistura baseada na massa, expressa nas Equações (5.5) e (5.6), respectivamente:

$$\mu = \sum_{k=1}^n Y_i \mu_i \quad (5.5)$$

$$k = \sum_{k=1}^n Y_i k_i, \quad (5.6)$$

onde μ é a viscosidade da mistura, Y_i representa a fração mássica da espécie química i , μ_i é a viscosidade da espécie química, k representa a condutividade térmica da mistura e k_i refere-se à condutividade térmica da espécie química.

Finalmente, a capacidade calorífica das fases líquida e vapor foram calculadas por meio da regra de mistura apresentada na Equação (5.7):

$$C_p = \sum_{k=1}^n Y_i C_{p,i}, \quad (5.7)$$

onde C_p indica a capacidade calorífica da mistura, Y_i representa a fração mássica da espécie química i e $C_{p,i}$ é a capacidade calorífica da espécie química i .

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas simulações conduzidas com o código comercial ANSYS® CFD (FLUENT®), bem como os estudos de validação e verificação realizados.

Em particular, na seção 6.1 serão apresentados os resultados referentes ao estudo de transferência de calor e massa em mistura binária e a comparação dos mesmos com dados obtidos da carta psicrométrica.

Na seção 6.2, por sua vez, serão apresentados os resultados fornecidos pela simulação numérica no código comercial de CFD para a mistura multicomponente, bem como o estudo de verificação a partir das predições obtidas em simulações conduzidas com o simulador de processos PRO/II®.

Em todos os casos serão tecidos comentários acerca dos fenômenos físicos avaliados, bem como dos aspectos numéricos associados.

6.1 ESTUDO PRELIMINAR - TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM MISTURA BINÁRIA

A Tabela 6.1 apresenta um resumo das condições utilizadas no estudo numérico com a mistura binária, conforme discutido no capítulo 5, seção 5.4.

Tabela 6.1 – Resumo das condições operacionais adotadas no estudo numérico da mistura binária ar-água.

Parâmetro	Condição
Mistura	Binária (água e ar)
Regime	Estacionário
Escoamento	Laminar ($Re \sim 1,26 \times 10^3$)
Modelos de equilíbrio	Raoult e $\gamma - \varphi$

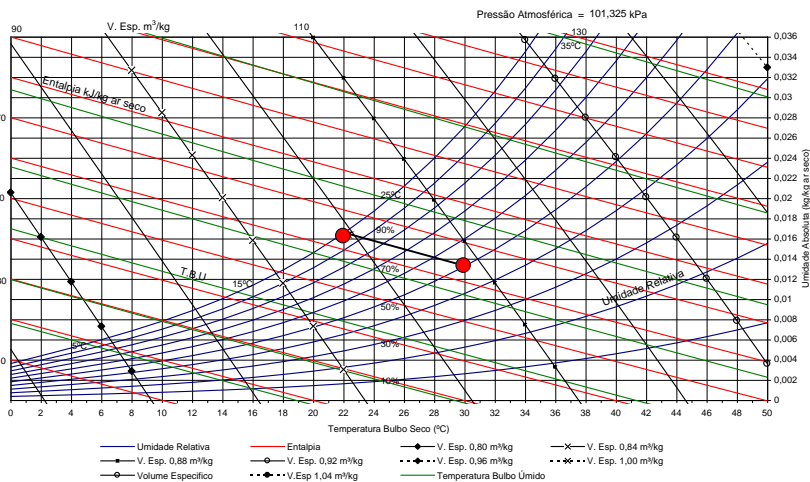
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Este estudo objetivou a avaliação do código em uma situação simplificada, para a qual se dispõe de dados experimentais confiáveis e amplamente empregados. Para tanto, avaliou-se a composição e a

temperatura de equilíbrio no processo de evaporação de gotas de água em ar insaturado.

A Figura 6.1 apresenta a carta psicrométrica do ar e as condições utilizadas como referência para a validação.

Figura 6.1 – Carta psicrométrica do ar. Em destaque os pontos utilizados como referência para a validação dos resultados obtidos no estudo numérico da mistura binária água/ar.



Fonte: Adaptado de Dias, Machado e Koury¹⁶.

A Tabela 6.2, por sua vez, resume os resultados obtidos a partir das simulações numéricas conduzidas no código de CFD. A *malha 1* corresponde ao esquema de discretização com elementos distribuídos uniformemente na direção longitudinal com aresta de 50,0 mm, enquanto que a *malha 2* refere-se à discretização com elementos distribuídos uniformemente nas direções longitudinal e radial com aresta de 12,5 mm. Além disso, a Figura 6.2 sumariza as condições de alimentação e os resultados de equilíbrio alcançados, para ambas as fases, no estudo com a mistura binária água-ar.

Pode-se observar que os resultados fornecidos pelas simulações com o código de CFD foram similares àqueles disponíveis na carta psi-

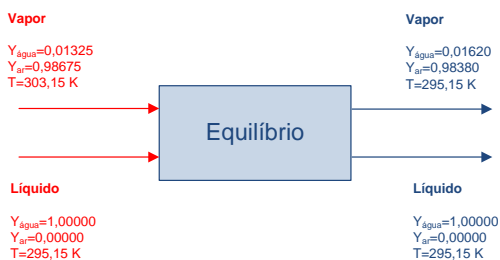
¹⁶Carta psicrométrica gerada a partir do *software* desenvolvido pelo grupo de refrigeração, vinculado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Tabela 6.2 – Comparação entre os valores de equilíbrio de temperatura e composição preditos para o sistema binário líquido-vapor e o dado de referência, coletado de carta psicrométrica padrão, para diferentes modelos termodinâmicos de equilíbrio e discretizações do domínio.

Malha	Modelo	Variável	CFD	Referência	Erro (%)
1	$\gamma - \varphi$	T (K)	295,187	295,150	+0,0125
		Y_{H_2O}	0,0159	0,0162	-1,8519
	Raoult	T (K)	295,193	295,150	+0,0146
		Y_{H_2O}	0,0158	0,0162	-2,4691
2	$\gamma - \varphi$	T (K)	295,187	295,150	+0,0125
		Y_{H_2O}	0,0159	0,0162	-1,8519
	Raoult	T (K)	295,193	295,150	+0,0146
		Y_{H_2O}	0,0159	0,0162	-2,4691

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 6.2 – Esquema das condições de alimentação e valores de equilíbrio alcançados nas simulações com a mistura binária água-ar.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

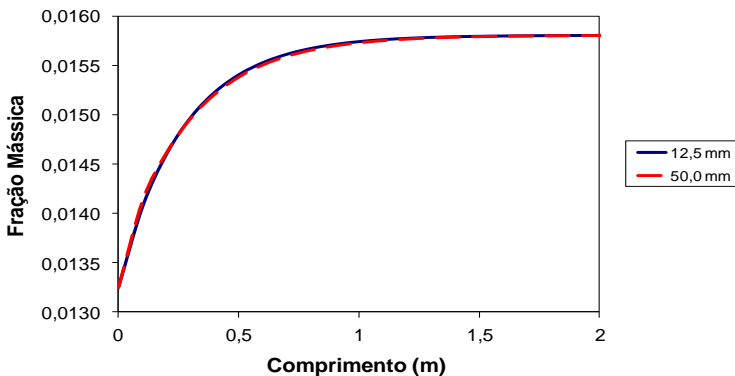
psicrométrica para a mistura ar-água analisada nas mesmas condições operacionais em relação ao estudo numérico. Em particular, ótima concordância entre o valor simulado e o dado de referência foi obtida para a temperatura de equilíbrio (desvio máximo de + 0,0146 %). Além disso, observou-se fraca dependência dos resultados obtidos por meio do código de CFD em relação ao modelo termodinâmico empregado para o tratamento do equilíbrio na interface, bem como em relação ao refinamento da malha. Deste modo, as duas malhas testadas mostraram-se adequadas para tal estudo numérico.

Assim, a implementação da teoria de transferência de massa mul-

ticomponente com base nas equações de Maxwell-Stefan representou adequadamente o sistema binário, no qual a maioria dos termos das equações apresentadas na seção 3.3 foram desprezados. Em outras palavras, a taxa de transferência interfacial da água dependeu unicamente de seu próprio gradiente de composição e a correção para altas taxas foi negligenciada. Portanto, o transporte difusivo e total (considerando a contribuição da convecção) da espécie foram reduzidos à lei de Fick binária, de acordo com as Equações (3.29) e (3.31), respectivamente. Cabe ressaltar ainda que, nessa situação, a UDF implementada assumiu as mesmas hipóteses utilizadas por Ropelato et al. (2010).

As Figuras 6.3 e 6.4 apresentam os perfis de fração mássica de água na fase vapor e temperatura em ambas as fases, respectivamente. Convém destacar que, embora os cálculos foram conduzidos em toda a extensão do domínio pseudo-1D (10,0 m), apenas 2,0 m foram apresentados para melhor visualização dos perfis, uma vez que o equilíbrio de composição foi alcançado em, aproximadamente, 1,0 m. Além disso, na Figura 6.3 são apresentados os perfis de concentração obtidos para as duas malhas avaliadas.

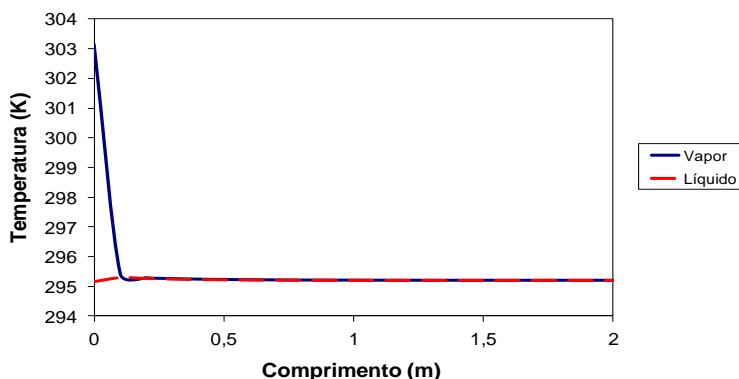
Figura 6.3 – Perfil de composição de água na fase vapor em função da extensão do domínio ¹⁷.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

¹⁷As duas curvas mostradas referem-se aos resultados obtidos com os dois esquemas de discretização. A *malha 1* corresponde ao esquema de discretização com elementos distribuídos uniformemente na direção longitudinal com aresta de 50,0 mm, enquanto que a *malha 2* refere-se à discretização com elementos distribuídos uniformemente nas direções longitudinal e radial com aresta de 12,5 mm.

Figura 6.4 – Perfis de temperatura das fases líquida e vapor em função da extensão do domínio.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

No sistema estudado, o equilíbrio de temperatura foi alcançado em um valor próximo à temperatura especificada na condição de contorno de entrada da fase líquida. Pode-se observar na Figura 6.4 que houve uma redução de, aproximadamente, 8,0 K para a fase vapor, enquanto que a temperatura da fase líquida variou apenas 0,04 K. Além disso, a fração mássica de água na fase vapor aumentou de 0,0132 para 0,0159, alcançando um valor próximo da referência fornecida pela carta psicrométrica (0,0162). Uma vez que o ar estava inicialmente insaturado (com umidade relativa de 50,0 %) e com temperatura um pouco superior (+ 8,0 K) à temperatura das gotas de água, houve gradiente para transferência de calor e massa que permitiu o movimento de moléculas de água a partir das gotas para a fase vapor, até que o equilíbrio de composição foi alcançado para a temperatura estabelecida no sistema como um todo. Além disso, cabe ressaltar que houve transferência de calor do ar para as gotas de água, devido ao gradiente térmico, que, por sua vez, foi utilizado para aquecê-las (calor sensível) e promover a evaporação da água (calor latente). Desta forma, a temperatura da fase vapor foi reduzida tanto por transferência de calor convectivo quanto por resfriamento evaporativo.

6.1.1 Avaliação de mistura binária de hidrocarbonetos

Com o intuito de avaliar a capacidade preditiva do código desenvolvido quanto aos fenômenos de evaporação e condensação estudos adicionais foram conduzidos, os quais foram submetidos às condições apresentadas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Resumo das condições operacionais adotadas no estudo numérico da mistura binária de hidrocarbonetos.

Parâmetro	Condição
Mistura	Binária (metano e n-pentano)
Regime	Estacionário
Escoamento	Laminar ($Re_{máximo} \sim 1,17 \times 10^3$)
Modelos de equilíbrio	Raoult

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Tabela 6.4 apresenta os resultados obtidos no caso 1, referente à predição numérica da evaporação do n-pentano e condensação do metano. Convém salientar que os valores de composição e temperatura designados na condição de contorno de entrada também são apresentados de modo a facilitar a interpretação dos resultados.

Tabela 6.4 – Resultados de composição e temperatura de equilíbrio obtidos para a mistura binária composta por metano e n-pentano no caso 1.

Fase	Espécie	Y_i^{inlet}	$Y_i^{equilíbrio}$	$T^{inlet}(K)$	$T^{equilíbrio}(K)$
Líquida	Metano	0,750000	0,789982	313,150	295,337
	n-Pentano	0,250000	0,210018		
Vapor	Metano	0,900000	0,856644	423,150	
	n-Pentano	0,100000	0,143356		

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Observa-se que a fração mássica do n-pentano na fase líquida sofreu redução de 0,250000 para 0,210018, enquanto que a fração mássica do mesmo componente na fase vapor aumentou de 0,100000 para 0,143356. Por outro lado, a fração mássica de metano na fase líquida aumentou de 0,750000 para 0,789982, enquanto que na fase va-

por houve decréscimo da fração mássica de metano de 0,900000 para 0,856644. Deste modo, houve, de fato, evaporação do n-pentano e condensação do metano. Além disso, observa-se que a temperatura de ambas as fases atingiu o equilíbrio em 295,337 K.

A Tabela 6.5 apresenta uma comparação entre os valores de equilíbrio obtidos por meio do código desenvolvido neste trabalho e resultados obtidos pelo código implementado por Ropelato et al. (2010), nas mesmas condições operacionais.

Tabela 6.5 – Comparação entre os resultados obtidos no caso 1 e as previsões numéricas geradas pelo código desenvolvido por Ropelato et al. (2010).

Fase	Espécie	$Y_i^{equil.}$	Erro (%) ¹⁸	$T^{equil.} (K)$	Erro (%) ¹⁹
Líquida	Metano	0,790167	+0,023 %	295,401	+0,022 %
	n-Pentano	0,209833	-0,089 %		
Vapor	Metano	0,856463	-0,021 %		
	n-Pentano	0,143537	+0,13 %		

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Pode-se observar que os desvios obtidos entre os resultados de composição de equilíbrio obtidos por meio de ambos os códigos não foram superiores a 0,1 %. Além disso, o desvio entre a temperatura de equilíbrio obtida por meio do código desenvolvido neste trabalho e aquele implementado por Ropelato et al. (2010) foi de 0,022 %.

Na Tabela 6.6 são apresentados os resultados obtidos no caso 2, referente à predição numérica da condensação do n-pentano e evaporação do metano. Os valores designados na condição de contorno de entrada são apresentados para facilitar a visualização dos fenômenos.

Neste caso, a fração mássica do n-pentano na fase líquida sofreu acréscimo de 0,000000 para 0,0309587, enquanto que na fase líquida a fração mássica do mesmo componente sofreu redução de 0,250000 para 0,225248. Por outro lado, a fração mássica do metano na fase líquida sofreu redução de 1,000000 para 0,969041 e na fase vapor houve acréscimo de 0,750000 para 0,774752. A temperatura de ambas as fases alcançou o equilíbrio em 386,901 K. Novamente, observou-se que, conforme esperado, houve condensação do n-pentano e evaporação do metano, dadas as condições operacionais.

¹⁸Referente à composição.

¹⁹Referente à temperatura.

Tabela 6.6 – Resultados de composição e temperatura de equilíbrio obtidos para a mistura binária composta por metano e n-pentano no caso 2.

Fase	Espécie	Y_i^{inlet}	$Y_i^{equilíbrio}$	$T^{inlet}(K)$	$T^{equilíbrio}(K)$
Líquida	Metano	1,000000	0,969041	313,150	386,901
	n-Pentano	0,000000	0,030959		
Vapor	Metano	0,750000	0,774752	423,150	
	n-Pentano	0,250000	0,225248		

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Além disso, a Tabela 6.7 sumariza os resultados de equilíbrio obtidos pelo código desenvolvido neste trabalho e aqueles obtidos pelo código implementado por Ropelato et al. (2010).

Tabela 6.7 – Comparação entre os resultados obtidos no caso 2 e as previsões numéricas geradas pelo código desenvolvido por Ropelato et al. (2010).

Fase	Espécie	$Y_i^{equil.}$	Erro (%) ²⁰	$T^{equil.}(K)$	Erro (%) ²¹
Líquida	Metano	0,968967	-0,0076 %	386,767	-0,035 %
	n-Pentano	0,031033	+0,024 %		
Vapor	Metano	0,774815	+0,0081 %		
	n-Pentano	0,225185	-0,028 %		

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Nota-se que os desvios relativos obtidos para as composições e para a temperatura de equilíbrio foram inferiores a 0,03 % e 0,04 %, respectivamente.

²⁰Referente à composição.

²¹Referente à temperatura.

6.2 TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM MISTURA MULTICOMPONENTE

A Tabela 6.8 apresenta um resumo das condições utilizadas no estudo numérico com a mistura multicomponente, conforme discutido no capítulo 5, seção 5.5.

Tabela 6.8 – Resumo das condições operacionais adotadas no estudo numérico com a mistura multicomponente.

Parâmetro	Condição
Mistura	Multicomponente (n-pentano, n-hexano, n-octano e metano)
Regime	Estacionário
Escoamento	Turbulento ($Re \sim 2,34 \times 10^5$, modelo SST $k - \omega$)
Modelos de equilíbrio	Raoult e $\gamma - \varphi$

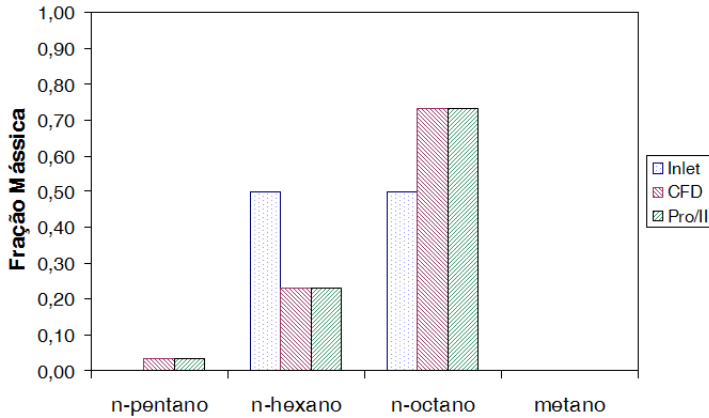
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Este estudo, por sua vez, objetivou a avaliação do código em uma situação com alta complexidade, na qual uma mistura multicomponente (composta por quatro espécies químicas) foi levada em consideração.

Convém salientar que não se dispunha de dados experimentais para a validação dos resultados numéricos. Assim, procedeu-se uma verificação numérica, comparando-se os resultados de equilíbrio fornecidos pelo código de CFD com as predições de equilíbrio do simulador de processos comercial PRO/II[®]. Ressalta-se que tal *software* é amplamente empregado para a concepção, projeto, análise e otimização de processos em diversos ramos industriais e, além disso, tem sido utilizado em atividades acadêmicas e em projetos de pesquisa e desenvolvimento. No entanto, os simuladores de processo, de um modo geral, têm como principal limitação a incapacidade de prever detalhes microscópicos nos equipamentos (preveem apenas o equilíbrio). Tal tarefa tem sido desempenhada com sucesso por códigos de CFD. Assim, neste estudo buscou-se mimetizar no código comercial ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) as condições empregadas pelo simulador de processos PRO/II[®], de modo a permitir comparação direta dos resultados de equilíbrio.

Neste sentido, estão apresentados nas Figuras 6.6 e 6.5 os resultados de composição de equilíbrio obtidos a partir das simulações conduzidas nos *softwares* PRO/II[®] e ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) para as fases líquida e vapor, respectivamente.

Figura 6.5 – Composições das quatro espécies químicas na corrente de alimentação da fase líquida e valores de equilíbrio obtidos nas simulações conduzidas nos *softwares* PRO/II[®] e ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]).



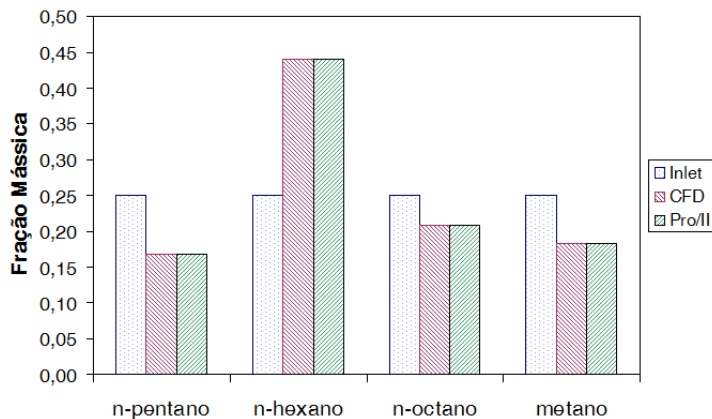
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Pode-se observar que houve excelente concordância entre os valores de equilíbrio obtidos pelas simulações em estado estacionário nos *softwares* PRO/II[®] e ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]). Nos três casos testados, descritos na seção 5.5, bem como para os dois modelos termodinâmicos avaliados ($\gamma - \varphi$ e *Raoult*), os resultados de equilíbrio de composição em ambas as fases foram os mesmos, indicando que a correção para altas taxas e a contribuição convectiva não influenciaram a transferência de massa na interface. Tal observação está de acordo com o comportamento esperado, visto que apenas o modelo termodinâmico implementado exerce influência sobre o equilíbrio.

Na fase vapor, as frações mássicas de n-pentano, n-octano e metano foram reduzidas de 0,25 para 0,1669, 0,2092 e 0,1828, respectivamente. Já a fração mássica de n-hexano aumentou de 0,25 para 0,4411. Por outro lado, a fração mássica de n-hexano na fase líquida foi reduzida de 0,50 para 0,2319, enquanto que a composição de n-octano aumentou de 0,50 para 0,7336. Além disso, a fração mássica de n-pentano e metano aumentaram de 0,00 para 0,0344 e 0,0001, respectivamente.

Ressalta-se ainda que o equilíbrio de composição em ambas as

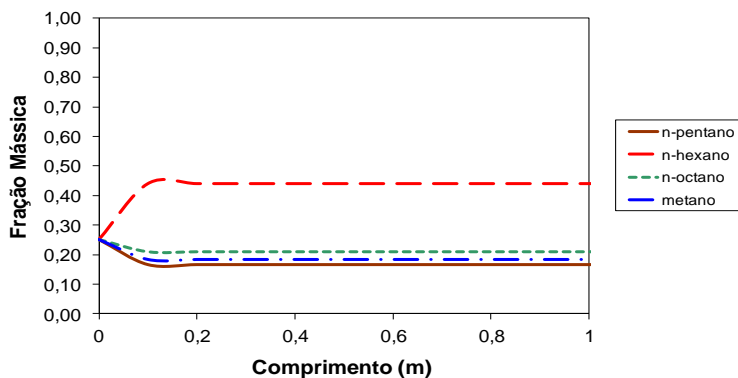
Figura 6.6 – Composições das quatro espécies químicas na corrente de alimentação da fase vapor e valores de equilíbrio obtidos nas simulações conduzidas nos *softwares* PRO/II[®] e ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]).



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

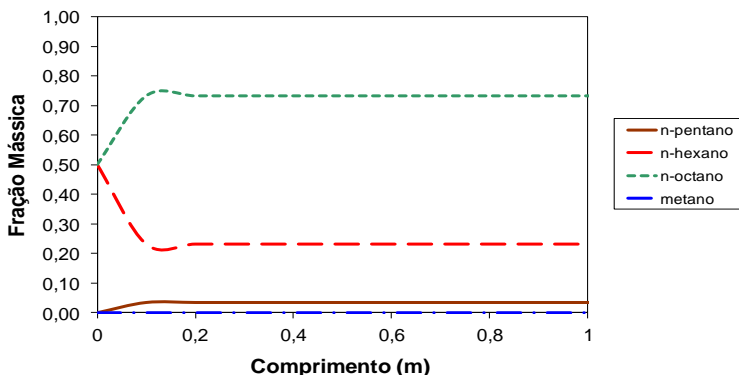
fases foram alcançados próximo da condição de entrada do domínio, como pode-se observar nas Figuras 6.7 e 6.8.

Figura 6.7 – Perfis de composição das quatro espécies químicas na fase vapor.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 6.8 – Perfis de composição das quatro espécies químicas na fase líquida.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os resultados obtidos para o equilíbrio de temperatura também não apresentaram dependência em relação ao modelo termodinâmico utilizado e às hipóteses assumidas na seção 5.5. A Tabela 6.9 sumariza os resultados obtidos:

Tabela 6.9 – Resultados de temperatura de equilíbrio obtidos nos softwares ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) e PRO/II[®] para as diferentes hipóteses referentes à transferência de massa multicomponente e ao modelo termodinâmico de equilíbrio na interface.

Caso	Malha	Modelo de Equilíbrio	CFD	PRO/II [®]	Erro (%)
1	1	$\gamma - \varphi$	330,094	337,50	-2,19
		Raoult	330,593		-2,04
	2	$\gamma - \varphi$	330,203		-2,16
		Raoult	330,766		-2,00
2	1	$\gamma - \varphi$	330,195	-2,16	
		Raoult	330,646	-2,03	
	2	$\gamma - \varphi$	330,000	-2,22	
		Raoult	330,500	-2,07	

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Na Tabela 6.9, o caso 1 corresponde à situação em que apenas o mecanismo difusivo foi considerado para a transferência de massa na interface; no caso 2 levou-se em consideração a correção para altas taxas

e a contribuição do mecanismo convectivo de transferência de massa na interface, além do mecanismo difusivo. A malha 1 corresponde ao esquema de discretização com elementos uniformemente distribuídos longitudinalmente com arestas de 50,0; a malha 2 corresponde à discretização com elementos uniformemente distribuídos longitudinalmente e radialmente com comprimento de aresta de 12,5 mm.

Em todos os casos, a temperatura de equilíbrio predita nas simulações conduzidas por meio do código de CFD foram significativamente similares aos resultados obtidos com o simulador de processos PRO/II[®], resultando em desvios relativos de, aproximadamente, 2,0 %. Neste sentido, observou-se que os resultados mostram-se independentes dos esquemas de malha numérica empregados, bem como do modelo termodinâmico utilizados para a modelagem do equilíbrio na interface. Convém salientar, no entanto, que o modelo de turbulência afetou diretamente os resultados, à medida em que permitiu um maior grau de mistura entre as fases e aproximou ainda mais as condições da simulação conduzida com o código de CFD daquelas empregadas pelo simulador de processos (PRO/II[®]).

Convém destacar que estudos foram conduzidos sem tratamento da turbulência, ou seja, considerando que o escoamento era laminar. Apesar do número de Reynolds do escoamento ser superior ao valor crítico para a geometria utilizada, a consideração de simetria nas fronteiras laterais do domínio computacional permite a consideração de escoamento laminar. Nessa condição, a influência da contribuição convectiva sobre a transferência de calor interfacial foi notória. O desvio relativo entre as predições obtidas pelo código de CFD e pelo simulador de processos nos testes onde apenas transferência de massa difusiva na interface foi considerada apresentou valores de, aproximadamente, 10 %. No entanto, quando o modelo completo foi considerado (incluindo a correção para altas taxas e a contribuição convectiva sobre a transferência interfacial), o desvio relativo foi de, aproximadamente, 3,5 % e 1,8 % para as abordagens termodinâmicas γ - ϕ e *Raoult*, respectivamente. Ressalta-se, no entanto, que nesses casos os perfis de composição permaneceram idênticos aos apresentados nas Figuras 6.5 a 6.8.

Além disso, em um novo teste, a vazão mássica de ambas as fases na entrada do domínio (*inlet*) foi reduzida a um fator de 10:1 em relação à vazão original, resultando, portanto, no valor de 0,1 kg·s⁻¹. Todavia, a razão de velocidade entre as fases, definida por meio da Equação (5.2) foi mantida constante. Os resultados obtidos foram bastante similares àqueles apresentados nas Figuras 6.6 e 6.5, bem como na Tabela 6.9.

Convém salientar que a simulação da mistura multicompo-

nente conduzida no código de CFD foi significativamente sensível ao *setup* (condições operacionais). Desta forma, houve diversos problemas computacionais (convergência, por exemplo) no desenvolvimento e aplicação do código customizado para a predição do comportamento da mistura com quatro espécies químicas, ao passo que os estudos com misturas binárias (nos quais se aplicou o mesmo código) apresentaram um número de problemas significativamente menor. Assim, a aplicação desta metodologia numérica em sistemas constituídos por misturas contendo mais do que quatro componentes implicará em grande complexidade numérica e, provavelmente, problemas de convergência.

A mesma análise pode ser estendida para a avaliação da complexidade geométrica. Visto que, mesmo com a geometria e malha ideais adotadas neste trabalho se observou dificuldades numéricas, o emprego da rotina computacional em outras configurações geométricas (especialmente tridimensionais) e discretizações (malha não estruturada, por exemplo) pode levar a problemas de adaptação. Assim, o emprego da rotina apresentada neste trabalho para o estudo de equipamentos em escala real (colunas de separação, por exemplo) precisa ser avaliado criteriosamente no futuro.

Cabe ressaltar ainda que a metodologia proposta possui potencial para aplicação em estudos de otimização e de dinâmica de processos, com vistas ao desenvolvimento de estratégias de controle.

7 CONCLUSÃO

A teoria completa de transferência de massa multicomponente com base nas equações de Maxwell-Stefan foi implementada em uma UDF que, por sua vez, foi acoplada ao código de CFD comercial ANSYS® CFD (FLUENT®) para a previsão dos fenômenos de transferência de calor e massa em sistemas de bifásicos. Um estudo inicial baseou-se na simulação da mistura binária ar-água e os resultados foram verificados com dados obtidos em uma carta psicrométrica padrão, nas mesmas condições operacionais do estudo numérico. Além disso, um estudo multicomponente foi realizado com quatro hidrocarbonetos puros e os resultados previstos pelas simulações de CFD foram verificadas com as predições de um simulador de processos estacionário comercial, amplamente utilizado em projetos e estudos operacionais. Em ambos os estudos observou-se excelente concordância entre as predições de equilíbrio de composição e temperatura obtidos pelo código de CFD e os valores de referência.

Observou-se independência dos valores de composição e temperatura de equilíbrio, tanto no teste com mistura binária quanto no estudo multicomponente, em relação ao refinamento da malha computacional e ao modelo termodinâmico utilizado para o cálculo do equilíbrio na interface. Além disso, no sistema multicomponente, os resultados obtidos quando apenas transferência de massa difusiva foi avaliada na interface e quando o modelo completo foi considerado (assumindo a contribuição da correção para altas taxas e do termo convectivo) foram bastante similares. Em particular, o modelo de turbulência exerceu forte influência sobre os resultados, uma vez que observou-se, quando não houve tratamento da turbulência, os valores de temperatura de equilíbrio no caso em que o modelo completo foi considerado apresentaram melhor concordância com os valores de referência, quando comparados com o caso em que apenas difusão na interface foi considerada, especialmente quando se empregou a lei de *Raoult* para o cálculo do equilíbrio interfacial.

Embora vários estudos têm lidado com simulações numéricas de transferência de calor e massa em sistemas multifásicos, poucos trabalhos têm abordado a questão de misturas multicomponentes em seus cálculos, com base em hipóteses simplificadoras que permitem a descrição do problema. Além disso, os trabalhos publicados nesta área, com base na descrição euleriana do escoamento, têm, majoritariamente, voltado sua atenção para a aplicação de métodos de rastreamento da

interface e na solução exata das equações governantes. Embora tais abordagens sejam relevantes no contexto acadêmico, os recursos computacionais demandados ainda não permitem sua aplicação do ponto de vista prático. Além disso, não se tem conhecimento de trabalhos publicados nos quais a teoria fundamental da transferência de massa multicomponente, com base nas equações de Maxwell-Stefan, foi implementada e avaliada em código de CFD. Desta forma, este estudo contribui para o desenvolvimento de estratégias numéricas para a predição do transporte de calor e massa em sistemas multifásicos, levando em consideração todas as características inerentes a misturas multicomponentes (a exemplo da correção para altas taxas, da contribuição de todos os gradientes de composição para o taxa de transferência de cada espécie i , da barreira de difusão, da difusão reversa e da difusão osmótica), o que introduz uma complexidade considerável ao sistema quando comparada à solução de escoamentos envolvendo misturas binárias.

Convém destacar que esforços para o aprimoramento de tais modelos computacionais são extremamente importantes para o desenvolvimento de boas práticas na concepção de processos e equipamentos de interesse da Engenharia Química, permitindo a redução de tempo e custos nos testes de diferentes protótipos, além de permitir a otimização dos projetos. Neste sentido, novos trabalhos têm sido desenvolvidos pelo grupo, nos quais diferentes abordagens numéricas serão empregadas. Assim, este trabalho pode ser visto como um primeiro passo em direção a uma contribuição relevante para a predição dos fenômenos de transporte fundamentais em misturas multicomponentes e abre um debate para diferentes abordagens que visam o desenvolvimento de metodologias numéricas aplicadas a este vívido tema de pesquisa.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho pode ser compreendido como passo inicial nos estudos desenvolvidos pelo grupo no sentido do desenvolvimento de algoritmos e estratégias numéricas para a solução de problemas de transferência de calor e massa em sistemas multifásicos e multicomponentes. Porém, certamente, o assunto não se esgotou aqui.

Convém salientar que aprimoramentos estão sendo conduzidos pelo grupo em relação ao estado da arte para que se obtenha um modelo ainda mais robusto e generalista. Dentre os pontos observados, destacam-se:

- estudos com misturas contendo hidrocarbonetos pesados e pseudocomponentes de petróleo. Nesta direção, deve-se conduzir testes contendo apenas hidrocarbonetos pesados/pseudocomponentes além de misturas de hidrocarbonetos leves e pesados/pseudocomponentes;
- avaliação de misturas contendo um maior número de componentes (visto que, neste estudo, o número máximo de espécies químicas estudadas foi quatro);
- estudos com misturas de compostos polares e apolares. Neste caso, outros modelos para o coeficiente de atividade na fase líquida, bem como outras equações de estado para o cálculo do coeficiente de atividade na fase vapor precisam ser implementados, de modo a contemplar as características de cada mistura em particular. Além disso, faz-se necessária a implementação da matriz de fatores termodinâmicos, para a correção da composição das espécies devido ao desvio da idealidade, diretamente na lei de Fick generalizada. Ou seja, neste caso o modelo passaria a representar, de fato, os gradientes de potencial químico como força motriz para a transferência de massa;
- condução de experimentos em escala laboratorial para o levantamento de dados com vistas à validação do modelo;
- estudos de casos reais, envolvendo geometrias tridimensionais. Ressalta-se que tais testes demandarão elevado custo e tempo computacional;
- implementação de correlações para o cálculo da matriz de coeficientes de transferência de massa em situações específicas, elimi-

nando a necessidade de adoção de um valor constante do número adimensional de Sherwood (como se procedeu neste estudo);

- estudos com distribuição de comprimento característico da fase dispersa, o que eliminaria a necessidade de adoção de um valor constante (como se procedeu neste estudo);
- avaliação de outros modelos multifásicos, além do euleriano de dois-fluidos, a exemplo dos modelos VOF e de mistura;
- avaliação de diferentes regimes de escoamento (a exemplo do escoamento de superfícies livres, no qual o modelo VOF poderia ser adequadamente empregado).

REFERÊNCIAS

- AALTO, M. et al. An improved correlation for compressed liquid densities of hydrocarbons. part 1. pure compounds. *Fluid Phase Equilibria*, v. 114, n. 1, p. 1–19, 1996.
- ABRAMZON, B.; SIRIGNANO, W. Approximate theory of a single droplet vaporization in a convective field: effects of variable properties, Stefan flow and transient liquid heating. In: *Proceedings of 2nd ASM-JSME Thermal Engineering Joint Conference*. [S.l.: s.n.], 1987. v. 1, p. 11–18.
- ALOPAEUS, V. *Calculation of multicomponent mass transfer between dispersed and continuous phases*. Tese (Doutorado) — Helsinki University of Technology, 2001.
- ALOPAEUS, V.; AITTAMAA, J. Appropriate simplifications in calculation of mass transfer in a multicomponent rate-based distillation tray model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 11, p. 4336–4345, 2000.
- ALOPAEUS, V.; AITTAMAA, J.; NORDÉN, H. V. Approximate high flux corrections for multicomponent mass transfer models and some explicit methods. *Chemical Engineering Science*, v. 54, n. 19, p. 4267–4271, 1999.
- ALOPAEUS, V.; NORDÉN, H. V. A calculation method for multicomponent mass transfer coefficient correlations. *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, n. 9, p. 1177–1182, 1999.
- BANERJEE, R. A numerical study of combined heat and mass transfer in an inclined channel using the vof multiphase model. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, v. 52, n. 2, p. 163–183, 2007.
- BANERJEE, R. Turbulent conjugate heat and mass transfer from the surface of a binary mixture of ethanol/iso-octane in a countercurrent stratified two-phase flow system. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 51, n. 25, p. 5958–5974, 2008.
- BANERJEE, R. Numerical investigation of evaporation of a single ethanol/iso-octane droplet. *Fuel*, 2013.

BEUX, F.; KNOWLTON, B.; BANERJEE, S. A three-dimensional levelset method for direct numerical simulation of two-phase flows in variable gravity environments. In: *Proceedings of the 4th Microgravity Fluid Physics and Transport Phenomena Conference, Cleveland*. [S.l.: s.n.], 1998.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*. [S.l.]: Wiley New York, 1960.

BRENN, G. et al. Evaporation of acoustically levitated multi-component liquid droplets. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 50, n. 25, p. 5073–5086, 2007.

BRENNEN, C. E. *Fundamentals of Multiphase Flow*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005.

BURGHARDT, A.; KRUPICZKA, R. Wnikanie masy w układach wieloskładnikowych—teoretyczna analiza zagadnienia i określenia współczynników wnikania masy. *Inz. Chem*, v. 5, p. 487–510, 1975.

CARCIOFI, B.; PRAT, M.; LAURINDO, J. Dynamics of vacuum impregnation of apples: Experimental data and simulation results using a {VOF} model. *Journal of Food Engineering*, v. 113, n. 2, p. 337 – 343, 2012.

CHAHED, J.; ROIG, V.; MASBERNAT, L. Eulerian–eulerian two-fluid model for turbulent gas–liquid bubbly flows. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 29, n. 1, p. 23–49, 2003.

CHANG, C.-H.; ZHAO, X. A new generalized equation for predicting volumes of compressed liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 58, n. 3, p. 231–238, 1990.

CHEN, J. et al. CFD simulation of flow and mass transfer in structured packing distillation columns. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 17, n. 3, p. 381–388, 2009.

CROWE, C. T. *Multiphase Flow Handbook*. [S.l.]: CRC Press, 2006.

CUI, X. et al. Computational fluid dynamics simulations of direct contact heat and mass transfer of a multicomponent two-phase film flow in an inclined channel at sub-atmospheric pressure. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 55, n. 21, p. 5808–5818, 2012.

DILMAN, V.; LOTKHOV, V.; KASHIRSKAYA, O. Experimental verification of the Stefan-Maxwell equations. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 43, n. 3, p. 288–292, 2009.

FARD, M. H. et al. CFD simulation of mass transfer efficiency and pressure drop in a structured packed distillation column. *Chemical Engineering & Technology*, v. 30, n. 7, p. 854–861, 2007.

FLÅTTEN, T.; MORIN, A. On interface transfer terms in two-fluid models. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 45, p. 24–29, 2012.

FLUENT. *version 14.0 Theory Guide*. [S.l.], 2011a.

FLUENT. *version 14.0 UDF Manual*. [S.l.], 2011b.

GANDHI, K. S. Use of Fick's law and Maxwell–Stefan equations in computation of multicomponent diffusion. *AIChE Journal*, v. 58, n. 11, p. 3601–3605, 2012.

GANGULI, A.; KENIG, E. A CFD-based approach to the interfacial mass transfer at free gas–liquid interfaces. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 14, p. 3301–3308, 2011.

GU, F. et al. CFD simulation of liquid film flow on inclined plates. *Chemical Engineering & Technology*, v. 27, n. 10, p. 1099–1104, 2004.

HAELSSIG, J. B. et al. Direct numerical simulation of interphase heat and mass transfer in multicomponent vapour–liquid flows. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 53, n. 19, p. 3947–3960, 2010.

HAROUN, Y.; LEGENDRE, D.; RAYNAL, L. Direct numerical simulation of reactive absorption in gas–liquid flow on structured packing using interface capturing method. *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 1, p. 351–356, 2010.

HASSANVAND, A.; HASHEMABADI, S. Direct numerical simulation of interphase mass transfer in gas–liquid multiphase systems. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 38, n. 7, p. 943–950, 2011.

HILDEBRAND, J. H.; PRAUSNITZ, J. M.; SCOTT, R. L. *Regular and Related Solutions: The Solubility of Gases, Liquids, and Solids*. [S.l.]: Van Nostrand Reinhold New York, 1970.

HOFFMANN, A. et al. Fluid dynamics in multiphase distillation processes in packed towers. *Computers & Chemical Engineering*, v. 29, n. 6, p. 1433–1437, 2005.

HOLMAN, J. *Heat Transfer*. [S.l.]: McGraw Hill, NY, 2002.

HUANG, Q. et al. CFD simulation of hydrodynamics and mass transfer in an internal airlift loop reactor using a steady two-fluid model. *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 20, p. 5527–5536, 2010.

INCROPERA, F. P.; LAVINE, A. S.; DEWITT, D. P. *Fundamentals of heat and mass transfer*. [S.l.]: John Wiley & Sons Incorporated, 2011.

ISHII, M.; HIBIKI, T. *Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow*. [S.l.]: Springer Science+ Business Media, 2011.

JURIC, D.; TRYGGVASON, G. Computations of boiling flows. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 24, n. 3, p. 387–410, 1998.

KALTEH, M. et al. Eulerian–eulerian two-phase numerical simulation of nanofluid laminar forced convection in a microchannel. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 32, n. 1, p. 107–116, 2011.

KOOLJMAN, H. A.; TAYLOR, R. Estimation of diffusion coefficients in multicomponent liquid systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 6, p. 1217–1222, 1991.

KOOPMANS, R.-J. et al. A one-dimensional multicomponent two-fluid model of a reacting packed bed including mass, momentum and energy interphase transfer. *International Journal of Multiphase Flow*, 2013.

KRISHNA, R. A simplified mass transfer analysis for multicomponent condensation. *Letters in Heat and Mass Transfer*, v. 6, n. 5, p. 439–448, 1979.

KRISHNA, R. An alternative linearized theory of multicomponent mass transfer. *Chemical Engineering Science*, v. 36, n. 1, p. 219–222, 1981.

KRISHNA, R.; van Baten, J. The darken relation for multicomponent diffusion in liquid mixtures of linear alkanes: An investigation using molecular dynamics (md) simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 17, p. 6939–6947, 2005.

LAGUMBAY, R. S.; VASILYEV, O. V.; HASELBACHER, A. Homogeneous equilibrium mixture model for simulation of multiphase/multicomponent flows. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 4, n. 821, 2007.

LAKEHAL, D.; MEIER, M.; FULGOSI, M. Interface tracking towards the direct simulation of heat and mass transfer in multiphase flows. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 23, n. 3, p. 242–257, 2002.

LEAHY-DIOS, A.; FIROOZABADI, A. Unified model for nonideal multicomponent molecular diffusion coefficients. *AIChE Journal*, v. 53, n. 11, p. 2932–2939, 2007.

LEE, W. Pressure iteration scheme for two-phase flow modeling. in *"Multiphase Transport: fundamentals, reactor safety and applications"*, p. 407–432, 1980.

LIU, X.; VLUGT, T. J.; BARDOW, A. Maxwell–Stefan diffusivities in liquid mixtures: Using molecular dynamics for testing model predictions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 301, n. 1, p. 110–117, 2011.

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

MARSCHALL, H. et al. Numerical simulation of species transfer across fluid interfaces in free-surface flows using OpenFOAM. *Chemical Engineering Science*, v. 78, p. 111–127, 2012.

MORALES-RUIZ, S. et al. Numerical resolution of the liquid–vapour two-phase flow by means of the two-fluid model and a pressure based method. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 43, p. 118–130, 2012.

MORSI, S.; ALEXANDER, A. An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems. *Journal of Fluid Mechanics*, v. 55, n. 2, p. 193–208, 1972.

MUNKEJORD, S. T. *Analysis of the two-fluid model and the drift-flux model for numerical calculation of two-phase flow*. Tese (Doutorado) — Norwegian University of Science and Technology, 2006.

NASRI, Z.; BINOUS, H. Applications of the soave–redlich–kwong equation of state using Mathematica[®]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 40, n. 6, p. 534–538, 2007.

NESS, H. V.; ABBOTT, M.; SMITH, J. Introdução à termodinâmica da engenharia química. *LTC Ltda*, 2007.

NIKOU, M. K.; EHSANI, M.; EMAMI, M. D. CFD simulation of hydrodynamics, heat and mass transfer simultaneously in structured packing. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 6, n. 1, 2008.

PALADINO, E. E. *Estudo do escoamento multifásico em medidores de vazão do tipo pressão diferencial*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica., 2005.

PATANKAR, S. V. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. [S.l.: s.n.], 1980.

POLING, B. E. et al. *The Properties of Gases and Liquids*. [S.l.: s.n.], 2001.

POPE, S. B. *Turbulent flows*. [S.l.]: Cambridge university press, 2000.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. de. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. [S.l.]: Prentice Hall, 1998.

PRO/II. *PRO/II 7.1 Component and Thermophysical Properties Reference Manual*. [S.l.], 2005.

RANZ, W.; MARSHALL, W. Evaporation from drops. *Chemical Engineering Progress*, v. 48, n. 3, p. 141–146, 1952.

RAO, Y. et al. *Chemical Engineering Thermodynamics*. [S.l.]: Universities Press, 1997.

REHFELDT, S.; STICHLMAIR, J. Measurement and calculation of multicomponent diffusion coefficients in liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 256, n. 1, p. 99–104, 2007.

ROPELATO, K. *Transferência de Calor e Massa em Colunas de Destilação a Vácuo: uma abordagem Euleriana-Lagrangeana*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2008.

ROPELATO, K. et al. Empty spray sections of vacuum towers: Heat and mass transfer with a CFD approach. *Chemical Product and Process Modeling*, v. 5, n. 1, 2010.

- SANDLER, S. I. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons Hoboken, NJ, 2006.
- SCHILLER, L.; NAUMANN, A. A drag coefficient correlation. *Vdi Zeitung*, v. 77, p. 318–320, 1935.
- SCHNERR, G.; SAUER, J. Physical and numerical modeling of unsteady cavitation dynamics. In: *Fourth International Conference on Multiphase Flow, New Orleans, USA*. [S.l.: s.n.], 2001. v. 1.
- SCHWARZKOPF, J. D.; SOMMERFELD, M.; TSUJI, Y. *Multiphase flows with droplets and particles*. [S.l.]: CRC press, 2011.
- SINGHAL, A. K. et al. Mathematical basis and validation of the full cavitation model. *Journal of Fluid Engineering*, v. 124, n. 3, p. 617–624, 2002.
- SLATTERY, J. C. *Momentum, Energy, and Mass Transfer in Continua*. [S.l.]: RE Krieger Publishing Company, 1978.
- SMITH, L. W.; TAYLOR, R. Film models for multicomponent mass transfer: a statistical comparison. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 22, n. 1, p. 97–104, 1983.
- SOARES, C. *Desenvolvimento de uma Metodologia para Avaliação Numérica e Experimental do Escoamento Líquido-Gás em Colunas de Destilação*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.
- SONG, Y. et al. Modeling of mass transfer in nonideal multicomponent mixture with Maxwell-Stefan approach. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 18, n. 3, p. 362–371, 2010.
- STANDART, G. The mass, momentum and energy equations for heterogeneous flow systems. *Chemical Engineering Science*, v. 19, n. 3, p. 227–236, 1964.
- STEWART, W.; PROBER, R. Matrix calculation of multicomponent mass transfer in isothermal systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 3, n. 3, p. 224–235, 1964.

STIEL, L. I.; THODOS, G. The viscosity of nonpolar gases at normal pressures. *AIChE Journal*, v. 7, n. 4, p. 611–615, 1961.

SUTHERLAND, J. Multicomponent mass transfer - class notes. 2012.

SZULCZEWSKA, B.; ZBICINSKI, I.; GORAK, A. Liquid flow on structured packing: CFD simulation and experimental study. *Chemical Engineering & Technology*, v. 26, n. 5, p. 580–584, 2003.

TANASAWA, I. Advances in condensation heat transfer. *Advances in Heat Transfer*, v. 21, p. 55–139, 1991.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. *Multicomponent Mass Transfer*. [S.l.]: New York, NY (United States); John Wiley and Sons, Inc., 1993.

TAYLOR, R.; SMITH, L. W. On some explicit approximate solutions of the Maxwell–Stefan equations for the multicomponent film model. *Chemical Engineering Communications*, v. 14, n. 3-6, p. 361–370, 1982.

TOOR, H. Solution of the linearized equations of multicomponent mass transfer: I. *AIChE Journal*, v. 10, n. 4, p. 448–455, 1964a.

TOOR, H. Solution of the linearized equations of multicomponent mass transfer: II. Matrix methods. *AIChE Journal*, v. 10, n. 4, p. 460–465, 1964b.

TRUESDELL, C.; TOUPIN, R. *The Classical Field Theories*. [S.l.]: Springer, 1960.

TYRRELL, H. The origin and present status of Fick's diffusion law. *Journal of Chemical Education*, v. 41, n. 7, p. 397, 1964.

VALLURI, P. et al. Thin film flow over structured packings at moderate Reynolds numbers. *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 7, p. 1965–1975, 2005.

VASQUEZ, S.; IVANOV, V. A phase coupled method for solving multiphase problems on unstructured meshes. In: *Proceedings of ASME FEDSM00: ASME 2000 fluids engineering division summer meeting, Boston*. [S.l.: s.n.], 2000.

VERSTEEG, H. K. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method, 2nd ed.* [S.l.]: Pearson Education India, 1995.

- WANG, J. et al. Numerical simulation of unsteady mass transfer by the level set method. *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 12, p. 3141–3151, 2008.
- WESSELINGH, J.; KRISHNA, R. *Elements of Mass Transfer*. [S.l.: s.n.], 1990.
- WESSELINGH, J.; KRISHNA, R. *Mass Transfer in Multicomponent Mixtures*. [S.l.]: Delft University Press, 2000.
- WILCOX, D. C. *Turbulence modeling for CFD*. [S.l.]: DCW industries La Cañada, 2006.
- WÖRNER, M. *A Compact Introduction to the Numerical Modeling of Multiphase Flows*. [S.l.]: Forschungszentrum Karlsruhe, 2003.
- XU, Y. et al. Portraying the countercurrent flow on packings by three-dimensional computational fluid dynamics simulations. *Chemical Engineering & Technology*, v. 31, n. 10, p. 1445–1452, 2008.
- YANG, C.; MAO, Z.-S. Numerical simulation of interphase mass transfer with the level set approach. *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 10, p. 2643–2660, 2005.
- YIN, F. et al. CFD modeling of mass-transfer processes in randomly packed distillation columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 5, p. 1369–1380, 2000.
- YOUNG, T. C.; STEWART, W. E. Comparison of matrix approximations for multicomponent transfer calculations. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 25, n. 4, p. 476–482, 1986.
- YUAN, Y. et al. Experimental and CFD analysis of two-phase cross/countercurrent flow in the packed column with a novel internal. *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 22, p. 6210–6216, 2005.
- ZHU, M. et al. Pdf transport equations for two-phase reactive flows and sprays. *Combustion and flame*, v. 122, n. 3, p. 327–338, 2000.
- ZWART, P. J.; GERBER, A. G.; BELAMRI, T. A two-phase flow model for predicting cavitation dynamics. In: *Fifth International Conference on Multiphase Flow, Yokohama, Japan*. [S.l.: s.n.], 2004.

APÊNDICE A – Rotina computacional

Apresenta-se a seguir a rotina computacional implementada na linguagem de programação C e incorporada no *software* ANSYS® CFD (FLUENT®) como uma *User Defined Function*.

- *User-Defined Adjust*:

```
#include "udf.h"

#include "termo.h"
#include "math.h"

#define species_number 4
#define ieos 1
#define Rg 8.3140e0

#define fc1 6.8947573e3
#define fc2 1.8e0
#define fc3 1055.0559
#define fc4 1.8e0
#define fc5 453.23957

#define Pref 1.01325e+5

DEFINE_ADJUST(mass_flux, mixture_domain)
{
    int i,j,k,p,q;
    double pot=1.0;
    double b=6/5.0e-4;

    Thread *gas;
    Thread *liq;
    Thread *mixture_thread;
    cell_t cell;
    Material *sp;

    real kc,Shv,Dabv,Cvap,filme;
    real mw_gas[species_number],mw_liq[species_number],xi[species_number],yi[species_number];
    real soma_gas,soma_liq,PMliq,PMgas;

    double Tc[species_number]={469.81,507.68,568.84,190.67};
    double Tb[species_number]={308.24,340.84,380.24,111.27};
    double Vc[species_number]={0.31035,0.40680,0.49250,0.09777};
    double omg[species_number]={0.252,0.3,0.399,0.011};
    double Pc[species_number]={3375135.75,3012311.19,2488035.38,4640685};
    double Vm[species_number]={118.4e-3,140.6e-3,185e-3,29.6e-3};

    double temperature_gas;
    double temperature_liq;
    double Natan[species_number][species_number];
    double e[species_number];
    double mu0_i[species_number];
    double Tr_g[species_number];
    double Tr_l[species_number];
    double Pr[species_number];
    double mu_0;
    double sumterm1;
    double sumterm2;
```

```

double Dinf[species_number][species_number];
double A2[species_number][species_number];
double A3[species_number][species_number];
double A0;
double A1;
double Dij[species_number][species_number];
double product[species_number];
double yi_interface[species_number];
double yi_average[species_number];
double B[species_number][species_number];
double sumterm;
double a[species_number][species_number];
double inv[species_number][species_number];
double D[species_number-1][species_number-1];
double D0[species_number-1][species_number-1];
double Bou[species_number-1][species_number-1];
double Buo[species_number-1][species_number-1];
double mass_mole[species_number-1][species_number-1];
double mole_mass[species_number-1][species_number-1];
double Corr1[species_number-1][species_number-1];
double Corr2[species_number-1][species_number-1];
double Dcorr1[species_number-1][species_number-1];
double Dcorr2[species_number-1][species_number-1];
double k_ave[species_number-1][species_number-1];
double Boot[species_number-1][species_number-1];
double factor = 0.48;
double Mult[species_number-1][species_number-1];
double sum;
double sumcorr1;
double sumcorr2;
double sum_D_corr1;
double sum_D_corr2;
double tem;
double tem_1;
double temp1;
double temp2;
double temp4;
double temp5;
double sumdiff;
double Gam[species_number-1][species_number-1];
double Id[species_number][species_number];
double thermofactor;
double Deff[species_number];
double sum_eff;
double sum_eff1;
double sum_eff2;
double sum_UDMI;
double vof_cutoff;

double a1=-0.0472;
double a2=0.0103;
double a3=-0.0147;
double a4=-0.0053;
double a5=-0.3370;
double a6=-0.1852;
double a7=-0.1914;

double *Psat,*Psat0,*Vmole,*phiv,*phi_sat,*Keq,*gama;
double P_abs,zL=1.0,zV=1.0;

int ierr;

```

```

if ( (phiv=(double*) calloc (species_number, sizeof (double))) ==NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_ai"); exit (1); }
if ( (phi_sat=(double*) calloc (species_number, sizeof (double))) ==NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_phi_sat"); exit (1); }
if ( (Keq=(double*) calloc (species_number, sizeof (double))) ==NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_Keq"); exit (1); }
if ( (Psat0=(double*) calloc (species_number, sizeof (double))) ==NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_Psat0"); exit (1); }
if ( (Psat=(double*) calloc (species_number, sizeof (double))) ==NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_Psat"); exit (1); }
if ( (gama=(double*) calloc (species_number, sizeof (double))) ==NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_gama"); exit (1); }
if ( (Vmol=(double*) calloc (species_number, sizeof (double))) ==NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_Vmol"); exit (1); }

Shv=6;

thread_loop_c (mixture_thread, mixture_domain) {

gas=THREAD_SUB_THREAD (mixture_thread, 0);
liq=THREAD_SUB_THREAD (mixture_thread, 1);

mixture_species_loop (THREAD_MATERIAL (gas), sp, i)
mw_gas [i]=MATERIAL_PROP (sp, PROP_mwi);

mixture_species_loop (THREAD_MATERIAL (liq), sp, i)
mw_liq [i]=MATERIAL_PROP (sp, PROP_mwi);

begin_c_loop_all (cell, mixture_thread) {

P_abs=(C_P (cell, mixture_thread)+Pref);

soma_gas=0.0; soma_liq=0.0; PMgas=0.0; PMLiq=0.0;

for (i=0; i<species_number; i++) {
soma_gas += C_YI (cell, gas, i) /mw_gas [i];
soma_liq += C_YI (cell, liq, i) /mw_liq [i]; }

for (i=0; i<species_number; i++) {
xi [i]=C_YI (cell, liq, i) /mw_liq [i] /soma_liq;
yi [i]=C_YI (cell, gas, i) /mw_gas [i] /soma_gas;
PMgas+=yi [i] *mw_gas [i]; P
MLiq+=xi [i] *mw_liq [i]; }

if ( (ierr=SatPress (298.15, Tc, Tb, Pc, species_number, Psat0)) !=0) exit (1);
if ( (ierr=SatPress (C_T (cell, liq), Tc, Tb, Pc, species_number, Psat)) !=0) exit (1)
;
if ( (ierr=calc_eos (Psat, C_T (cell, liq), xi, Pc, Tc, Vc, omg, species_number, ieos
, 0, 1, &zL, phi_sat)) !=0) exit (1);
if ( (ierr=calc_eos (&P_abs, C_T (cell, gas), yi, Pc, Tc, Vc, omg, species_number,
ieos, 0, 0, &zV, phiv)) !=0) exit (1);
if ( (ierr=calc_Vmol (298.15, P_abs, Tc, Pc, Vc, Psat0, omg, species_number, Vmol))
!=0) exit (1);
if ( (ierr=LiqactCoef (C_T (cell, liq), Tc, Tb, xi, Vmol, species_number, gama)) !=0)
exit (1);

for (i=0; i<species_number; i++) {
yi_interface [i]=Keq [i] *xi [i]; }

for (i=0; i<species_number; i++) {

```

```

yi_average[i]=0.5*(yi[i]+yi_interface[i]);

temperature_gas=C_T(cell,gas);
temperature_liq=C_T(cell,liq);

for(i=0;i<species_number;i++){
Tr_g[i]=temperature_gas/Tc[i];
Tr_l[i]=temperature_liq/Tc[i];
Pr[i]=P_abs/Pc[i];}

for(i=0;i<species_number;i++){
for(j= 0;j<species_number;j++){
Natan[i][j] = ((4.3*pow(10.0, -6.0)*pow(temperature_gas,3.0/2.0)*pow((1/
mw_gas[i])+(1/mw_gas[j]),1.0/2.0))/(P_abs)*pow(pow(Vm[i],1.0/3.0)+
pow(Vm[j],1.0/3.0),2));})

for(i=0;i<species_number;i++){
e[i]=pow(Tc[i],0.166667)/(pow(mw_gas[i],0.5)*pow((0.987e-5)*Pc[i
],0.66667));}

for(i=0;i<species_number;i++){
if(Tr_g[i]<1.5)
mu0_i[i]=(34e-8)*pow(Tr_g[i],0.94)/e[i];
else
mu0_i[i]=(17.78e-8)*pow(4.58*Tr_g[i]-1.67,0.625)/e[i];}

sumterm1=0.0;sumterm2=0.0;

for(i=0;i<species_number;i++){
sumterm1+=mu0_i[i]*pow(mw_gas[i],0.5);
sumterm2+=pow(mw_gas[i],0.5);
mu_0=sumterm1/sumterm2;}

A0 = exp(a1);
A1 = 10 * a2;

for(i=0;i<species_number;i++){
for(j=0; j<species_number;j++){
A2[i][j]=a3*(1+10*omg[i]-omg[j]+10*omg[i]*omg[j]);})

for(i=0;i<species_number;i++){
for(j=0;j<species_number;j++){
A3[i][j]=a4*(pow(Pr[i],(3*a5))-6*pow(Pr[j],a5)+6*pow(Tr_g[i],10*a6))+a7*
pow(Tr_g[j],-a6)+a2*((Tr_g[i]*Pr[j])/(Tr_g[j]*Pr[i]));})

for(i=0;i<species_number;i++){
for(j=0;j<species_number;j++){
if(i!=j){
Dinf[i][j]=Natan[i][j]*(A0*pow(((Tr_g[i]*Pr[j])/(Tr_g[j]*Pr[i])),A1)*pow
((C_MU_L(cell,gas)/mu_0),(A2[i][j]+A3[i][j]));})}

Dij[0][1]=pow(Dinf[0][1],yi_average[1])*pow(Dinf[1][0],yi_average[0])*pow
((Dinf[0][2])*(Dinf[1][2]),yi_average[2]/2)*pow((Dinf[0][3])*(Dinf
[1][3]),yi_average[3]/2);
Dij[0][2]=pow(Dinf[0][2],yi_average[2])*pow(Dinf[2][0],yi_average[0])*pow
((Dinf[0][1])*(Dinf[2][1]),yi_average[1]/2)*pow((Dinf[0][3])*(Dinf
[2][3]),yi_average[3]/2);
Dij[0][3]=pow(Dinf[0][3],yi_average[3])*pow(Dinf[3][0],yi_average[0])*pow
((Dinf[0][1])*(Dinf[3][1]),yi_average[1]/2)*pow((Dinf[0][2])*(Dinf
[3][2]),yi_average[2]/2);
Dij[1][2]=pow(Dinf[1][2],yi_average[2])*pow(Dinf[2][1],yi_average[1])*pow

```



```

        (Dinf[1][0])*(Dinf[2][0]),yi_average[0]/2)*pow((Dinf[1][3])*(Dinf
[2][3]),yi_average[3]/2);
Dij[1][3]=pow(Dinf[1][3],yi_average[3])*pow(Dinf[3][1],yi_average[1])*pow
((Dinf[1][0])*(Dinf[3][0]),yi_average[0]/2)*pow((Dinf[1][2])*(Dinf
[3][2]),yi_average[2]/2);
Dij[2][3]=pow(Dinf[2][3],yi_average[3])*pow(Dinf[3][2],yi_average[2])*pow
((Dinf[2][0])*(Dinf[3][0]),yi_average[0]/2)*pow((Dinf[2][1])*(Dinf
[3][1]),yi_average[1]/2);
Dij[1][0]=pow(Dinf[0][1],yi_average[1])*pow(Dinf[1][0],yi_average[0])*pow
((Dinf[0][2])*(Dinf[1][2]),yi_average[2]/2)*pow((Dinf[0][3])*(Dinf
[1][3]),yi_average[3]/2);
Dij[2][0]=pow(Dinf[0][2],yi_average[2])*pow(Dinf[2][0],yi_average[0])*pow
((Dinf[0][1])*(Dinf[2][1]),yi_average[1]/2)*pow((Dinf[0][3])*(Dinf
[2][3]),yi_average[3]/2);
Dij[3][0]=pow(Dinf[0][3],yi_average[3])*pow(Dinf[3][0],yi_average[0])*pow
((Dinf[0][1])*(Dinf[3][1]),yi_average[1]/2)*pow((Dinf[0][2])*(Dinf
[3][2]),yi_average[2]/2);
Dij[2][1]=pow(Dinf[1][2],yi_average[2])*pow(Dinf[2][1],yi_average[1])*pow
((Dinf[1][0])*(Dinf[2][0]),yi_average[0]/2)*pow((Dinf[1][3])*(Dinf
[2][3]),yi_average[3]/2);
Dij[3][1]=pow(Dinf[1][3],yi_average[3])*pow(Dinf[3][1],yi_average[1])*pow
((Dinf[1][0])*(Dinf[3][0]),yi_average[0]/2)*pow((Dinf[1][2])*(Dinf
[3][2]),yi_average[2]/2);
Dij[3][2]=pow(Dinf[2][3],yi_average[3])*pow(Dinf[3][2],yi_average[2])*pow
((Dinf[2][0])*(Dinf[3][0]),yi_average[0]/2)*pow((Dinf[2][1])*(Dinf
[3][1]),yi_average[1]/2);

for(i=0;i<species_number;i++){
for(j=0;j<species_number;j++){
B[i][j]=0;}}

/* Off-diagonal terms*/
for(i=0;i<species_number;i++){
for(j=0;j<species_number;j++){
if(j!=i){
B[i][j]=-yi_average[i]*(1/Dij[i][j]-1/Dij[i][species_number-1]);}}}}

/* Diagonal terms */
for(i=0;i<species_number;i++){
sumterm = 0.0;
for(j=0;j<species_number;j++){
if(j!=i){
sumterm+=yi_average[j]/Dij[i][j];}}
B[i][i]=sumterm+yi_average[i]/Dij[i][species_number-1];}

for(i=0;i<species_number;i++){
sum_eff=0.0;
for(j=0;j<species_number;j++){
if(j!=i)
sum_eff+=xi[j]/Dij[i][j];}}

for(i=0;i<species_number;i++){
for(j=0;j<species_number;j++){
Deff[i]=(1-xi[i])/sum_eff;}}

for(i=0;i<species_number;i++){
for(j=0;j<species_number;j++){
a[i][j]=B[i][j];}}

for(i=0;i<species_number-1;i++){
for(j=0;j<species_number-1;j++){

```

```

if (i==j)
inv[i][j]=1;
else
inv[i][j]=0;}}

for (i=0;i<species_number-1;i++){
tem_1=a[i][i];
if (tem_1<0)
tem_1=tem_1*(-1);
p = i;
for (j=i+1;j<species_number-1;j++){
if (a[j][i]<0)
tem=a[j][i]*(-1);
else
tem=a[j][i];
if (tem_1<0)
tem_1=tem_1*(-1);
if (tem>tem_1){
p=j;
tem_1=a[j][i];}}

for (j=0;j<species_number-1;j++){
temp1=a[i][j];
a[i][j]=a[p][j];
a[p][j]=temp1;
temp2=inv[i][j];
inv[i][j]=inv[p][j];
inv[p][j]=temp2;}

temp4=a[i][i];
for (j=0;j<species_number-1;j++){
a[i][j]=(float)a[i][j]/temp4;
inv[i][j]=(float)inv[i][j]/temp4;}

for (q=0;q<species_number-1;q++){
if (q==i)
continue;
temp5=a[q][i];
for (j=0;j<species_number-1;j++){
a[q][j]=a[q][j]-(temp5*a[i][j]);
inv[q][j]=inv[q][j]-(temp5*inv[i][j]);}}

for (i=0;i<species_number-1;i++){
for (j=0;j<species_number-1;j++){
D[i][j]=0;}}

for (i=0;i<species_number-1;i++){
for (j=0;j<species_number-1;j++){
sumdiff=0;
for (k=0;k<species_number-1;k++){
sumdiff=sumdiff+inv[i][k];
D[i][j] = sumdiff;}}}

for (i=0;i<species_number;i++){
for (k=0;k<species_number;k++){
if (i==k)
Bou[i][k]=1-C_YI (cell, gas, i) * (1- (C_YI (cell, gas, species_number-1) *
yi_average[k]) / (yi_average [species_number-1] *C_YI (cell, gas, k) ));
else
Bou[i][k]=C_YI (cell, gas, i) * (1- (C_YI (cell, gas, species_number-1) *yi_average
[k]) / (yi_average [species_number-1] *C_YI (cell, gas, k) ));}}

```

```

for(i=0;i<species_number-1;i++){
for(k=0;k<species_number-1;k++){
if(i==k)
Buo[i][k]=1-C_YI(cell,gas,i)*((yi_average[k]/C_YI(cell,gas,k))-
yi_average[species_number-1]/C_YI(cell,gas,species_number-1));
else
Buo[i][k]=C_YI(cell,gas,i)*((yi_average[k]/C_YI(cell,gas,k))-
(yi_average[species_number-1]/C_YI(cell,gas,species_number-1)));}

for(i=0;i<species_number-1;i++){
for(j=0;j<species_number-1;j++){
if(i==j)
mass_mole[i][j]=C_YI(cell,gas,i)/yi_average[i];
else
mass_mole[i][j]=0.0;}}

for(i=0;i<species_number-1;i++){
for(j=0;j<species_number-1;j++){
if(i==j)
mole_mass[i][j]=yi_average[i]/C_YI(cell,gas,i);
else
mole_mass[i][j]=0.0;}}

for(i=0;i<species_number-1;i++){
for(j=0;j<species_number-1;j++){
Corr1[i][j]=0;}}

for(i=0;i<species_number-1;i++){
for(j=0;j<species_number-1;j++){
sumcorr1=0;
for(k=0;k<species_number-1;k++){
sumcorr1=sumcorr1+Buo[i][k]*mass_mole[k][j];
Corr1[i][j]=sumcorr1;}}}

for(i=0;i<species_number-1;i++){
for(j=0;j<species_number-1;j++){
Corr2[i][j]=0;}}

for(i=0;i<species_number-1;i++){
for(j=0;j<species_number-1;j++){
sumcorr2=0;
for(k=0;k<species_number-1;k++){
sumcorr2=sumcorr2+mole_mass[i][k]*Buo[k][j];
Corr2[i][j]=sumcorr2;}}}

for(i=0;i<species_number-1;i++){
for(j=0;j<species_number-1;j++){
Dcorr1[i][j]=0;}}
for(i=0;i<species_number-1;i++){
for(j=0;j<species_number-1;j++){
sum_D_corr1=0;
for(k=0;k<species_number-1;k++){
sum_D_corr1=sum_D_corr1+mass_mole[i][k]*D[k][j];
Dcorr1[i][j]=sum_D_corr1;}}}

for(i=0;i<species_number-1;i++){
for(j=0;j<species_number-1;j++){
Dcorr2[i][j]=0;}}
for(i=0;i<species_number-1;i++){
for(j=0;j<species_number-1;j++){

```

```

sum_D_corr2=0;
for (k=0;k<species_number-1;k++) {
sum_D_corr2=sum_D_corr2+Dcorr1[i][k]*mole_mass[k][j];
Dcorr2[i][j]=sum_D_corr2;}}

for (i=0;i<species_number-1;i++) {
for (j=0;j<species_number-1;j++) {
D0[i][j]=Dcorr2[i][j];}}

for (i=0;i<species_number-1;i++) {
for (j=0;j<species_number-1;j++) {
k_ave[i][j]=0;}}

/* Off-diagonal terms*/
for (i=0;i<species_number-1;i++) {
for (j=0;j<species_number-1;j++) {
if (i!=j) {
k_ave[i][j]=b*D0[i][j]*(pow(D0[i][i],pot)-pow(D0[j][j],pot))/(D0[i][i]-D0
[j][j]);}}

/* Diagonal terms */
for (i=0;i<species_number-1;i++) {
for (j=0;j<species_number-1;j++) {
k_ave[i][i]=b*pow(D0[i][i],pot);}}

for (i=0;i<species_number-1;i++) {
for (j=0;j<species_number-1;j++) {
Boot[i][j]=0;}}

for (i=0;i<species_number-1;i++) {
for (j=0;j<species_number-1;j++) {
if (i==j)
Boot[i][j]=1+((1-factor)*Keq[i]*xi[i]+factor*yi[i])/yi[species_number-1];
else
Boot[i][j]=((1-factor)*Keq[i]*xi[i]+factor*yi[i])/yi[species_number-1];}}

for (i=0;i<species_number-1;i++) {
for (j=0;j<species_number-1;j++) {
if (i==j)
Id[i][j]=1.;
else
Id[i][j]=0.;}}

for (i=0;i<species_number-1;i++) {
for (j=0;j<species_number-1;j++) {
/*Mult[i][j]=k_ave[i][j];*/
Mult[i][j]=k_ave[i][j]-(0.48*(C_UDMI(cell,mixture_thread,0)+C_UDMI(cell,
mixture_thread,1)+C_UDMI(cell,mixture_thread,2))/C_R(cell,gas))*Id[i
l][j];}}

for (i=0;i<species_number;i++){
for (j=0;j<species_number;j++){
if (ieos!=0)
Keq[i]=Psat[i]/P_abs;
else
Keq[i]=(gama[i]*Psat[i]*phi_sat[i])/(P_abs*phiv[i]);

//C_UDMI(cell, mixture_thread, 0) = -C_R(cell,gas)*(Mult[0][0]*(yi[0]-Keq
[0]*xi[0]) + Mult[0][1]*(yi[1]-Keq[1]*xi[1]) + Mult[0][2]*(yi[2]-Keq
[2]*xi[2]));
//C_UDMI(cell, mixture_thread, 1) = -C_R(cell,gas)*(Mult[1][0]*(yi[0]-Keq

```

```

    [0]*xi[0] + Mult[1][1]*(yi[1]-Keq[1]*xi[1]) + Mult[1][2]*(yi[2]-Keq
    [2]*xi[2]));
//C_UDMI(cell, mixture_thread, 2) = -C_R(cell,gas)*(Mult[2][0]*(yi[0]-Keq
    [0]*xi[0] + Mult[2][1]*(yi[1]-Keq[1]*xi[1]) + Mult[2][2]*(yi[2]-Keq
    [2]*xi[2]));

C_UDMI(cell, mixture_thread, 0) = -C_R(cell,gas)*(Mult[0][0]*(yi[0]-Keq
    [0]*xi[0] + Mult[0][1]*(yi[1]-Keq[1]*xi[1]) + Mult[0][2]*(yi[2]-Keq
    [2]*xi[2])) + Keq[0]*xi[0]*(C_UDMI(cell,mixture_thread,0)+C_UDMI (
    cell,mixture_thread,1)+C_UDMI(cell,mixture_thread,2));
C_UDMI(cell, mixture_thread, 1) = -C_R(cell,gas)*(Mult[1][0]*(yi[0]-Keq
    [0]*xi[0] + Mult[1][1]*(yi[1]-Keq[1]*xi[1]) + Mult[1][2]*(yi[2]-Keq
    [2]*xi[2])) + Keq[1]*xi[1]*(C_UDMI(cell,mixture_thread,0)+C_UDMI (
    cell,mixture_thread,1)+C_UDMI(cell,mixture_thread,2));
C_UDMI(cell, mixture_thread, 2) = -C_R(cell,gas)*(Mult[2][0]*(yi[0]-Keq
    [0]*xi[0] + Mult[2][1]*(yi[1]-Keq[1]*xi[1]) + Mult[2][2]*(yi[2]-Keq
    [2]*xi[2])) + Keq[2]*xi[2]*(C_UDMI(cell,mixture_thread,0)+C_UDMI (
    cell,mixture_thread,1)+C_UDMI(cell,mixture_thread,2));

//C_UDMI(cell, mixture_thread, i) = -C_R(cell,gas)*(6*Deff[i]/filme)*(yi[
    i]-Keq[i]*xi[i]);}}

end_c_loop_all (cell, mixture_thread)

free (phiv);
free (phi_sat);
free (Keq);
free (Psat0);
free (Psat);
free (gama);
free (Vmol);
}

int SatPress(double Temp, double *Tc, double *Tb, double *Pc, int Ncomp,
    double *Psat) {

double A,B,C;
int i;

C = -80.0;
for(i=0;i<Ncomp;i++) {
B=(log(Pc[i]/fc1/14.696e0))/(1.0e0/(Tc[i]*fc2+C)-1.0e0/(Tb[i]*fc2+C));
A=log(14.696e0)-B/(C+Tb[i]*fc2);
Psat[i]=exp(A+B/(C+Temp*fc2))*fc1;}

return (0);}

int calc_Vmol(double T,double P,double *Tc,double *Pc,double *Vc,double *
    Psat,
double *omg,int Ncomp,double *Vmol) {

int i;
double *Vs,*Zc;
double a0,a1,a2,a3,a4,b0,b1,C,D,A,B,fc;

if((Vs=(double*)calloc(Ncomp,sizeof(double)))==NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_Vb"); exit(1);}
if((Zc=(double*)calloc(Ncomp,sizeof(double)))==NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_Zc"); exit(1);}

for(i=0;i<Ncomp;i++) {

```

```

Zc[i]=Pc[i]+Vc[i]/Rg/Tc[i];
fc=pow(1-T/Tc[i],2/7);
Vs[i]=Vc[i]*pow(Zc[i],fc);}

a0=-170.335;
a1=-28.578;
a2=124.809;
a3=-55.5393;
a4=130.01;
b0=0.164813;
b1=-0.0914427;
C=exp(1);
D=1.00588;

if(T>Tc[i]){
for(i=0;i<Ncomp;i++)
Vmol[i]=Vc[i];}
else{
for(i=0;i<Ncomp;i++){
A=a0+a1*T/Tc[i]+a2*pow(T/Tc[i],3)+a3*pow(T/Tc[i],6)+a4*Tc[i]/T;
B=b0+omg[i]*b1;
fc=pow(D-T/Tc[i],B);
Vmol[i]=Vs[i]*(A*Pc[i]+pow(C,fc)*(P-Psat[i]))/(A*Pc[i]+C*(P-Psat[i])));}

free(Vs);
free(Zc);

return(0);}

int LiqactCoef(double Temp,double *Tc,double *Tb,double *xL,double *Vmol,
int Ncomp,double *gama){

int icomp;
double *delta_i,*Hv;
double num,den,H0;

if((delta_i=(double*)calloc(Ncomp,sizeof(double)))==NULL){
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_delta_i");exit(1);}
if((Hv=(double*)calloc(Ncomp,sizeof(double)))==NULL){
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_Hv");exit(1);}

den=0.0;num=0.0;
for(icomp=0;icomp<Ncomp;icomp++){

H0=Tb[icomp]*fc4*(7.58+4.571*log(Tb[icomp]*fc4));
Hv[icomp]=fc3/fc5*H0*pow(fabs(Tc[icomp]-Temp)/(Tc[icomp]-Tb[icomp]),0.38)
;

delta_i[icomp]=sqrt(fabs(Hv[icomp]-Rg*Temp)/Vmol[icomp]);

den+=xL[icomp]*Vmol[icomp];
num+=xL[icomp]*Vmol[icomp]*delta_i[icomp];}

for(icomp=0;icomp<Ncomp;icomp++)
gama[icomp]=exp(Vmol[icomp]/Rg/Temp*pow(delta_i[icomp]-num/den,2.0e0));

free(delta_i);
free(Hv);

return(0);
}

```

```

int calc_eos(double *P, double T, double *x, double *Pc, double *Tc, double *
Vc, double *omg, int Ncomp, int eos, int idf, int idsat, double *z, double
*phi) {

double a, alfa, b, fw, u, w, kij;
double *ai, *bi, *coef, **aij;
double resto, z0;
int i, j, iter=0;

if ((ai=(double*) calloc(Ncomp, sizeof(double))) == NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_ai"); exit(1);}
if ((bi=(double*) calloc(Ncomp, sizeof(double))) == NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_bi"); exit(1);}
if ((coef=(double*) calloc(4, sizeof(double))) == NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_coef"); exit(1);}
if ((aij=(double**) calloc(Ncomp, sizeof(double*))) == NULL) {
printf("memoria_insuficiente_para_alocar_aij"); exit(1);}

for(i=0; i<Ncomp; i++) {
if ((aij[i]=(double*) calloc(Ncomp, sizeof(double))) == NULL) {
printf("Memória_insuficiente_para_alocar_aij[i]!"); exit(1);}}

for(i=0; i<Ncomp; i++) {
switch (eos) {
case 0:
u=1;
w=0;

fw=0.48+1.574*omg[i]-0.176*pow(omg[i], 2);
alfa=pow(1.0+fw*(1.0-sqrt(T/Tc[i])), 2);

if (idsat==0) {
ai[i]=0.42748023354e0*(P/Pc[i])*alfa/pow(T/Tc[i], 2);
bi[i]=0.086640349965e0*(P/Pc[i])/(T/Tc[i]);}

else{
ai[i]=0.42748023354e0*(P[i]/Pc[i])*alfa/pow(T/Tc[i], 2);
bi[i]=0.086640349965e0*(P[i]/Pc[i])/(T/Tc[i]);}

break;
default:
printf("equação_default=_SRK");
break;}}

a=0; b=0;
for(i=0; i<Ncomp; i++) {
for(j=0; j<Ncomp; j++) {

if(i==j) kij=0;
else
kij=1.0-8.0*pow(Vc[i]*Vc[j], 0.5e0)/pow(pow(Vc[i], 1/3)+pow(Vc[j], 1/3), 3);

aij[i][j]=sqrt(ai[i]*ai[j]);
a=a+aij[i][j]*x[i]*x[j];}
b=b+x[i]*bi[i];}

for(i=0; i<Ncomp; i++) {
ai[i]=0;
for(j=0; j<Ncomp; j++) {
if(j!=i)

```

```

ai[i]=ai[i]+2*x[j]*aij[i][j];}
ai[i]=ai[i]-a;}

coef[0]=1;
coef[1]=-(1.0+b-u*b);
coef[2]=(a+pow(b,2)*(w-u)-u*b);
coef[3]=-(a*b-w*pow(b,2)-w*pow(b,3));

z0=1;
resto=solve(coef,z0,1.0e-8,10000,&iter);

switch (idf){
case 0:
*z=coef[max_loc(coef,3)];
break;
case 1:
*z=coef[min_loc(coef,3)];
break;}

for(i=0;i<Ncomp;i++)
phi[i]=exp(bi[i]/b*(z-1)-log(z-b)+a/b*(ai[i]/a-bi[i]/b+1)*log(z/(z+b)
));

for(i=0;i<Ncomp;i++)
free(aij[i]);

free(ai);free(bi);free(coef);free(aij);

return (0);}

double F(double x,double *coef,double *df){

double res;

res=coef[0]*pow(x,3)+coef[1]*pow(x,2)+coef[2]*x+coef[3];
*df=3*coef[0]*pow(x,2)+2*coef[1]*x+coef[2];

return(res);}

int max_loc(double *x,int length){

int i,max = 0;

for(i=0;i<length;i++){
if((x[i]-x[max])>=0) max=i;}
return(max);}

int min_loc(double *x,int length){

int i,min=0;

for(i=0;i<length;i++){
if((x[i]-x[min])<=0) min=i;}
return(min);}

double solve(double *coef,double x0,double tol,int Nmax,int *iter){

double x=x0,resto,c0,det;
double df=0;

*iter = 0;

```



```

while (fabs(F(x,coef,&df))>tol && *iter<Nmax){
x=x-F(x,coef,&df)/df;
(*iter)++;}

coef[0]=x;
c0=coef[0]+coef[1];
coef[1]=coef[0]*c0+coef[2];
resto=coef[0]*coef[1]+coef[3];

det=pow(c0,2)-4*coef[1];

if (det>0){
coef[1]=(-c0+sqrt(det))/2;
coef[2]=(-c0-sqrt(det))/2;}
else if (det==0){
coef[1]=coef[2]=-c0/2;}
else{
coef[1]=coef[2]=coef[0];}
return resto;}

```

- *User-Defined Mass Transfer:*

```

#include "udf.h"

DEFINE_MASS_TRANSFER(liq_gas_source, cell, thread, from_index,
from_species_index, to_index, to_species_index)
{
return C_UDMI(cell, thread, to_species_index);
}

```

- *Header:*

```

#ifndef _TERMO_H
#define _TERMO_H

#ifdef __cplusplus
extern "C" {
#endif

double F(double, double *, double *);
double solve (double *, double, double, int, int *);

int calc_eos(double *, double, double *, double *, double *, double *,
double *, int, int, int, int, double *, double *);

int LiqactCoef (double, double *, double *, double *, double *, int,
double *);

int SatPress(double, double *, double *, double *, int, double *);

int calc_Vmol(double, double, double *, double *, double *, double *,
double *,
int, double *);

int max_loc(double *, int);
int min_loc(double *, int);

```

```
#ifdef __cplusplus
}
#endif

#endif /* _TERMO_H */
```

APÊNDICE B - Resumo dos cálculos

Neste trabalho, as equações de conservação utilizadas são expressas por meio das Equações (B.1) a (B.4), devidamente simplificadas em relação às Equações (3.15) a (3.18):

- *Conservação da massa:*

$$\frac{1}{\rho_{r_q}} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q) = \sum_{p=1}^{N_f} (\dot{m}_{pq} - \dot{m}_{qp}) \right], \quad (\text{B.1})$$

onde ρ_{r_q} é a massa específica de referência da fase (massa específica média em relação ao volume da fase q no domínio de cálculo), t representa o tempo, α_q é a fração volumétrica da fase q , ρ_q representa a massa específica da fase q , \vec{v}_q refere-se ao vetor velocidade da fase q , ao passo que \dot{m}_{pq} e \dot{m}_{qp} indicam termos fonte.

- *Conservação das espécies químicas:*

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q Y_{i,q}) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q Y_{i,q}) = -\nabla \cdot (\alpha_q \vec{J}_{i,q}) + \\ + \sum_{p=1}^{N_f} (\dot{m}_{p^i q^j} - \dot{m}_{q^j p^i}), \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

onde t representa o tempo, α_q é a fração volumétrica da fase q , ρ_q é a massa específica da fase q , $Y_{i,q}$ representa a fração mássica da espécie química i na fase q , \vec{v}_q refere-se ao vetor velocidade da fase q , $\vec{J}_{i,q}$ é o fluxo difusivo da espécie química i na fase q , $\dot{m}_{p^i q^j}$ indica a taxa de transferência da espécie i da fase p para a fase q e $\dot{m}_{q^j p^i}$ representa a taxa de transferência da espécie i da fase q para a fase p .

- *Conservação da quantidade de movimento:*

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q \vec{v}_q) = -\alpha_q \nabla P + \nabla \cdot \bar{\tau}_q + \\ + \sum_{p=1}^{N_f} [K_{pq} (\vec{v}_p - \vec{v}_q) + \dot{m}_{pq} \vec{v}_{pq} - \dot{m}_{qp} \vec{v}_{qp}], \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

onde t é o tempo, α_q é a fração volumétrica da fase q , ρ_q representa a massa específica da fase q , \vec{v}_p é o vetor velocidade da fase p , \vec{v}_q é o vetor velocidade da fase q , P refere-se à pressão termodinâmica, τ_q indica o tensor tensão viscosa da fase q , K_{pq} é o coeficiente de transferência de quantidade de movimento interfacial, \dot{m}_{pq} é a taxa de transferência de massa da fase p para a fase q , \vec{v}_{pq} é o vetor velocidade relativa entre as fases p e q e, finalmente, \dot{m}_{qp} representa a taxa de transferência de massa da fase q para a fase p .

• *Conservação da energia:*

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q h_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{u}_q h_q) = \alpha_q \frac{\partial P_q}{\partial t} + \bar{\tau}_q : \nabla \vec{u}_q - \nabla \cdot \vec{q}_q + \sum_{p=1}^{N_f} (Q_{pq} + \dot{m}_{pq} h_{pq} - \dot{m}_{qp} h_{qp}), \quad (\text{B.4})$$

onde t é o tempo, α_q é a fração volumétrica da fase q , ρ_q representa a massa específica da fase q , h_q refere-se à entalpia específica da fase q , \vec{u}_q é o vetor velocidade da fase q , P_q indica a pressão termodinâmica da fase q , τ_q representa o tensor tensão viscosa da fase q , \vec{q}_q é o fluxo de calor, Q_{pq} é a taxa de transferência de calor entre as fases p e q , \dot{m}_{pq} é a taxa de transferência de massa da fase p para a fase q , h_{pq} representa a entalpia interfacial entre as fases p e q , \dot{m}_{qp} é a taxa de transferência de massa entre as fases q e p e, finalmente, h_{qp} é a entalpia interfacial entre as fases q e p . Além disso, convém destacar que o termo $\bar{\tau}_q : \nabla \vec{u}_q$ representa a dissipação viscosa na fase, ou seja, o calor gerado devido à tensão cisalhante no fluido.

As Equações (B.1) a (B.4) foram resolvidas em todo o domínio de cálculo apresentado na Figura 5.1. Em tal domínio, as fronteiras laterais foram designadas com condição de simetria, no *inlet* foram especificadas vazão mássica ou velocidade (dependendo do estudo de caso) e no *outlet* especificou-se pressão (manométrica) nula, indicando que o escoamento era aberto para a atmosfera. Além disso, especificou-se no *inlet* do domínio de cálculo a temperatura e a composição (frações mássicas) de ambas as fases (líquida e vapor), bem como a velocidade relativa entre a fase líquida e vapor. Valores arbitrários (tomando como base os valores de equilíbrio fornecidos pela carta psicrométrica e pelo simulador de processos) foram definidos no *outlet* do domínio, mas esses não influenciaram o cálculo devido à grande extensão do duto.

Convém salientar ainda que, na equação de conservação da quantidade de movimento, o termo K_{pq} foi determinado por meio da Equação (3.19), onde o coeficiente de arrasto foi modelado por meio da proposta de Schiller e Naumann (1935), segundo a Equação (3.22). Além disso, na equação de conservação da energia o coeficiente convectivo de transferência de calor, h , foi equacionado segundo o modelo de Ranz-Marshall, expresso na Equação (3.28).

Os termos fonte $(\dot{m}_{p^i q^j} - \dot{m}_{q^j p^i})$ da Equação (B.2) foram tratados por meio do modelo de transferência de massa de Maxwell-Stefan, extensivamente descrito na seção 3.3 e calculado por meio da rotina computacional externa (UDF). A forma genérica desses termos pode ser representada por meio da Equação (3.31). Por sua vez, os termos fonte das Equações (B.1), (B.3) e (B.4) são dados por meio do somatório da contribuição de cada espécie individualmente. Vale ressaltar que esse somatório é realizado automaticamente pelo *software*.

Na implementação da UDF assumiu-se um valor constante para o número de Sherwood igual a 6,0. Além disso, adotou-se um valor constante para o comprimento interfacial (inserido diretamente na interface gráfica do *software*). Além disso, as propriedades físicas utilizadas nas equações de conservação foram calculadas por meio das Equações (5.3) a (5.7).